

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ

ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դասագիրք բնագիտական ֆակուլտետների
ուսանողների համար

ԵՐԵՎԱՆ

ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

2019

ՀՏԴ 539.19(075.8)

ԳՄԴ 22.36 ց73

Բ 358

*ՀՀ ԿԳ նախարարության կողմից հաստատվել է
որպես բուհական դասագիրք*

*Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի գիտխորհրդի կողմից*

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի տեսական ֆիզիկայի ամբիոնի վարիչ,
ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. **Գ. Հ. Հարությունյան**

Քիմիայի ֆակուլտետի Անօրգանական և անալիտիկ քիմիայի
ամբիոնի վարիչ, քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. **Ռ. Ս. Հարությունյան**

Վ. Բարխուդարյան

Բ 358 Մոլեկուլների կառուցվածքը և հատկությունները: Եր., ԵՊՀ
հրատ., 2019, 222 էջ:

Ձեռնարկում հիմնականում շարադրված են մոլեկուլների կառուցվածքի
և հատկությունների վերաբերյալ այն հարցերը, որոնք նախատեսված են
ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնի «Մակրոմոլե-
կուլների ֆիզիկա» մասնագիտացման ավանդական ծրագրերում: Նախա-
տեսված է ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնի
բակալավրիատի ուսանողների համար:

Ձեռնարկի կառուցվածքը թույլ է տալիս այն օգտագործել նաև համալ-
սարանի այլ բնագիտական ֆակուլտետներում, մասնավորապես կենսաբա-
նության, քիմիայի և դեղագործության ֆակուլտետներում, ինչպես նաև հան-
րապետության այն բուհերում, որտեղ դասավանդվում է տվյալ դասընթացը:

ՀՏԴ 539.19(075.8)

ԳՄԴ 22.36 ց73

ISBN 978-5-8084-2349-7

© ԵՊՀ հրատ., 2019

© Բարխուդարյան Վ., 2019

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ	5
ԳԼՈՒԽ 1. ՏԱՐԲԵՐԻ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԸ	13
1.1. Պատմական ակնարկ	13
1.2. Քիմիական տարրերի տարածվածությունը տիեզերքում	16
1.3. Ատոմի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումների զարգացումը	18
1.4. Ալիքային ֆունկցիա: Շրեդինգերի հավասարումը.....	21
1.5. Էլեկտրոնի էներգիան և հատկություններն ատոմում.....	27
1.6. Քվանտային թվեր.....	32
1.7. Տարրերի պարբերական համակարգը.....	36
1.8. Ատոմների էլեկտրոնային կառուցվածքը և տարրերի պարբերական համակարգը	41
Թեստային հարցեր և վարժություններ 1-ին գլխի վերաբերյալ	53
ԳԼՈՒԽ 2. ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐ	55
2.1. Ինչո՞ւ են գոյանում մոլեկուլները	55
2.2. Ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները: Նյութի քանակ	60
2.3. Ատոմների վալենտային վիճակները.....	62
2.4. Ընդհանուր հասկացողություն քիմիական կապի վերաբերյալ.	67
2.5. Կապերի առաջացման ընդհանուր սկզբունքները	70
2.5.1. Մետաղական կապ	71
2.5.2. Իոնական կապ	73
2.5.3. Կովալենտ կապ	76
2.6. Կովալենտ կապի գոյացումը դոնորա-ակցեպտորային մեխանիզմով	87
2.7. Լյուիսի սխեմայի թերությունները	93
Թեստային հարցեր և վարժություններ 2-րդ գլխի վերաբերյալ	95
ԳԼՈՒԽ 3. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ.....	97
3.1. Իոնական կապի էներգիայի փորձնական որոշումը: Բորնի- Հեբերի ցիկլը.....	97
3.2. Բորնի և Հայզենբերգի տեսությունը իոնական կապի վերաբերյալ	100
3.3. Երկատոմ իոնական մոլեկուլների կապի էներգիան	104

3.4. Հելյոլերի և Լոնդոնի տեսությունը կովալենտ կապի վերաբերյալ	108
3.5. Էլեկտրաբացասականություն.....	125
3.6. Քիմիական կապի բնեռայնությունը և դիպոլային մոմենտը.....	131
Թեստային հարցեր և վարժություններ 3-րդ գլխի վերաբերյալ	135
ԳԼՈՒԽ 4. ՄՈՒԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ:	
ՀԻԲՐԻԴԱՅՈՒՄ	136
4.1. Վալենտականության ուղղվածությունը	136
4.2. Ածխածնի ատոմների վալենտային վիճակները:	
Հիբրիդացում	140
4.3. sp հիբրիդացում	144
4.4. sp^2 հիբրիդացում	146
4.5. sp^3 հիբրիդացում	148
4.6. Ապատեղակայված օրբիտալներ: Բենզոլ	157
4.7. Սպինը և վալենտականությունը	159
Թեստային հարցեր և վարժություններ 4-րդ գլխի վերաբերյալ	162
ԳԼՈՒԽ 5. ՄՈՒԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ.....	164
5.1. Մոլեկուլների տարածական կառուցվածքը	164
5.2. Մոլեկուլների ներքին պտույտը: Պտտական իզոմերիա.....	167
Հարցեր 5-րդ գլխի վերաբերյալ.....	176
ԳԼՈՒԽ 6. ՄԻՋՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱՋՐԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ	177
6.1. Միջմոլեկուլային փոխազդեցության տեսակները	177
6.2. Ջրածնային կապ	186
6.3. Ջուր.....	188
Թեստային հարցեր և վարժություններ 6-րդ գլխի վերաբերյալ	196
ԳԼՈՒԽ 7. ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ	198
Հարցեր	202
ԳԼՈՒԽ 8. ՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՕՐԲԻՏԱԼՆԵՐԻ ՄԵԹՈՂԸ.....	203
Հարցեր	209
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ.....	210
ՀԱՎԵԼՎԱԾՆԵՐ.....	211
Հավելված 1. Մենդելևի պարբերական համակարգը.....	211
Հավելված 2. Չեզոք ատոմների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները հիմնական վիճակում.	212

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Քիմիան հնագույն գիտություններից մեկն է, որը ներկայումս ավելի ու ավելի է սերտաճում ֆիզիկայի հետ՝ միաժամանակ առավել լայնորեն հենվելով մաթեմատիկայի և հաշվողական տեխնիկայի վրա: Այն հիմնականում ուսումնասիրում է քիմիական կապերի առաջացումն ու խզումը, ինչպես նաև մոլեկուլների դասակարգումն ըստ նրանց ռեակցիոնունակությունների:

Նյութի քիմիական բանաձևում կոդավորված են տեղեկություններ՝ նրա կառուցվածքի, հատկությունների և ռեակցիոնունակության վերաբերյալ: Մեր խնդիրն է լինելու յուրացնել այդ ինֆորմացիան՝ ելնելով նյութի բանաձևից: Հետագայում մեր հետազոտությունների թիրախը կլինեն բարձրամոլեկուլային միացությունները, իսկ առայժմ, քանի որ նրանց կառուցվածքային տարրերը՝ մոնոմերային օղակները, ցածրամոլեկուլային միացություններ են, մեր ուսումնասիրությունների հիմնական առարկան ցածրամոլեկուլային նյութերի կառուցվածքն է:

Մոլեկուլների գոյացման մասին ամենավաղ, շատ պարզունակ գաղափարները երևան են եկել նյութի կառուցվածքի ստոմային տեսությունից դարեր առաջ: Ենթադրվում էր, որ բնության մեջ հայտնի բոլոր նյութերը բաղկացած են չորս հիմնական տարրերից՝ Հողից, Օդից, Ջրից և Կրակից: Զափազանց պարզունակ լինելով հանդերձ՝ այդ գաղափարները պարունակում էին նյութերի՝ որոշակի բաղադրամասերից կազմված լինելու սաղմնային պատկերացումներ:

Նյութի կառույցի վերաբերյալ ուսմունքի զարգացման ընթացքում մեծ նշանակություն ունեցավ 1803 թվականին *Դալտոնի* կողմից հայտնաբերված *բազմատոմիկ հարաբերությունների օրենքը*. որոշվեցին այն հարաբերական կշռային քանակները, որով զանազան տարրեր միանում են իրար: Ըստ այդ օրենքի՝ միևնույն տարրերից գոյացած երկու միացություններում մի տարրի նույն զանգվածին բաժին են ընկնում մյուս տարրի այնպիսի զանգվածներ, որոնք հարաբերում են իրար որպես ոչ մեծ ամբողջ թվեր: Օրինակ՝ ածխածին

օքսիդներում ածխածնի յուրաքանչյուր զանգվածային քանակին բաժին են ընկնում թթվածնի տարբեր քանակներ, որոնք հարաբերում են իրար 1:2 հարաբերությամբ:

Եթե քիմիական փոխազդեցության մեջ են մտնում գազային նյութերը, ապա, ինչպես ցույց է տվել **Գեյ-Լյուսակը**, դրանց համար արդեն գործում է ծավալային հարաբերությունների օրենքը, ըստ որի՝ փոխազդեցության մեջ մտնող գազերի ծավալները հարաբերում են միմյանց և գոյացող գազային նյութերի ծավալներին ոչ մեծ ամբողջ թվերի տեսքով:

Դրա հիման վրա իտալացի ֆիզիկոս **Ավոգադրոն** ձևակերպեց իր հանրահայտ օրենքը՝ տարբեր գազերի միևնույն ծավալներում միևնույն արտաքին պայմաններում պարունակվում են հավասար թվով մոլեկուլներ:

Տարրերի կապակցման կանոնները, որոնք անվանվում են **Վալենտականության կանոններ**, երևան եկան 19-րդ դարի երկրորդ կեսին: Դրանց առաջացման մեծագույն խթանիչներից մեկը **Մենդելևիի պարբերական համակարգի** հայտնագործումն էր, որը հիմք ծառայեց նյութի կառույցի վերաբերյալ ուսմունքի և քիմիական պրոցեսների տեսության զարգացման համար:

Իր զարգացման ողջ ընթացքում քիմիան գիտություն է եղել նյութերի և նրանց փոխակերպումների վերաբերյալ: Նյութեր ասելով նկատի ենք ունենում քիմիական տարրերի ատոմները և նրանց միացությունները բոլոր վիճակներում՝ պինդ, հեղուկ, գազային և պլազմային:

Քիմիայի համար առավելագույն հետաքրքրություն են ներկայացնում կայուն տարրական մասնիկները՝ էլեկտրոնները, պրոտոնները և նեյտրոնները, որոնք, փոխազդելով միմյանց հետ, գոյացնում են նյութի ելակետային ձևերը՝ քիմիական տարրերի ատոմները: Ինչպես գիտենք, ատոմները բաղկացած են դրական լիցքավորված, արտակարգ խիտ պրոտոնա-նեյտրոնային միջուկից և բացասական լիցքավորված, դիֆուզված էլեկտրոնային ամպից: Ենթարկվելով քվանտային մեխանիկայի, վիճակագրության և էլեկտրադինամի-

կայի օրենքներին՝ ատոմները փոխազդում են միմյանց հետ՝ գոյացնելով անսահման թվով քիմիական միացություններ կամ մատերիայի քիմիական ձևեր՝ նյութը:

Նյութի կարևորագույն հատկությունը զանգվածի առկայությունն է, որը, Նյուտոնի երկրորդ օրենքի համաձայն, սահմանվում է որպես ***իներտության*** (անտարբերության) չափանիշ: Սակայն նյութի այդ հատկությունը հայտնաբերվում է նրա վրա միայն արտաքին ազդակների առկայության դեպքում, ուստի, ըստ էության, այն պասիվ հատկություն է: Նյութի ակտիվ հատկություններն են ***գրավիտացիան*** և ***լիցքը***, որոնց ազդեցությունը պայմանավորված է զանգվածների փոխազդման և լիցքերի ձգման ու վանման երևույթներով: Այդ հատկությունները վկայում են մատերիայի երկու ձևերի՝ նյութի և դաշտի միջև առկա կապի մասին:

Ատոմային միջուկների և էլեկտրոնային ամպերի փոխազդեցությունները ատոմներում և քիմիական միացություններում իրականանում են գլխավորապես նրանց լիցքերի առկայության հետևանքով և հիմք են հանդիսանում քիմիական կապերի ու քիմիական միացությունների առաջացման համար: Ատոմների միջուկներում պրոտոնների և նեյտրոնների միջև գործում են հատուկ միջուկային ուժեր, որոնք բազում անգամներ գերազանցում են լիցքերի փոխազդեցության ուժերին: Հենց այդ պատճառով քիմիական ռեակցիաների ընթացքում անգամ շատ բարձր ջերմաստիճաններում ատոմների միջուկները կայուն են մնում նույնիսկ այն դեպքում, երբ կտրուկ փոփոխությունների են ենթարկվում նրանց էլեկտրոնային թաղանթները:

Նյութի կառույցի վերաբերյալ հաջորդ հսկա քայլը ***Էյնշտեյնի*** կողմից ***էներգիայի-զանգվածի պահպանման հիմնադրաք օրենքի*** հայտնագործումն էր: Պարզվեց, որ էներգիան և զանգվածը պարզապես նույն էության տարբեր դրսևորումներն են: Էներգիայի յուրաքանչյուր փոխանցում ուղեկցվում է զանգվածի փոխանցումով, իսկ ցանկացած զանգված՝ շարժվող թե անշարժ, կապված է էներգիայի

որոշակի քանակության հետ: Այդ երկու մեծությունների միջև կապ է հաստատվում Էյնշտեյնի հանրահայտ առնչության միջոցով՝

$$E = mc^2,$$

որտեղ E -ն և m -ը էներգիայի և զանգվածի համարժեք քանակներն են, իսկ համեմատականության գործակիցը՝ c -ն, լույսի արագությունն է դատարկության մեջ: Դա նշանակում է, որ ոչ մի քիմիական պրոցես չի ընթանում առանց նյութի զանգվածի փոփոխության: Սակայն այդ փոփոխությունը սովորաբար շատ չնչին է և հնարավոր չէ հայտնաբերել նույնիսկ ժամանակակից գերհզոր անալիտիկ կշեռքների օգնությամբ, ուստի Լոմոնոսովի կողմից 18-րդ դարում ձևակերպվել էր նյութի կշռի պահպանման փորձարարական օրենքը: Հիմա մենք արդեն գիտենք, որ զանգվածը պահպանվում է միայն այն ժամանակ, երբ հաշվի է առնվում նրա էներգիան, և հակառակը: Մինչ Էյնշտեյնի առնչության հայտնագործումը ենթադրվում էր, որ նյութը չի կարող ստեղծվել կամ ոչնչանալ, այլ կարող է միայն ձևափոխվել մի տեսակից մյուսին: Ներկայումս փորձնականորեն ևս ապացուցված է, որ ***Էյնշտեյնի առնչության համամասնությամբ նյութը կարող է վերածվել ճառագայթման, և հակառակը:***

Ժամանակակից պատկերացումների համաձայն՝ շարժման վիճակում գտնվող ցանկացած մասնիկ միաժամանակ հայտածում է և՛ ***մասնիկային***, և՛ ***ալիքային*** հատկություններ: Մակրոաշխարհում (նկատի ունենք մեծ զանգվածների և շարժման փոքր արագությունների պայմաններում) նյութի ալիքային հատկությունները նկատելի չեն: Մեծ արագությամբ շարժվող միկրոմասնիկների՝ էլեկտրոնների, ատոմների և մոլեկուլների շարժման դեպքում որոշիչ են դառնում նրանց ալիքային հատկությունները: Ասվածները փաստում են զանգվածի-էներգիայի պահպանման օրենքի հիմնարարությունը:

Քիմիայի զարգացման ամենաորոշիչ ազդակը նրա տեսական հիմքի՝ ***քվանտային մեխանիկայի*** ձևավորումն էր: Վերջինիս զարգացման համար էական նշանակություն ունեցավ բնագիտության այնպիսի հիմնարար օրենքների ստեղծումը, ինչպիսիք են լիցքի,

էներգիայի-զանգվածի պահպանման և զարգացման պարբերականության օրենքները:

Մենք արդեն ծանոթ ենք ատոմի կառուցվածքին և քվանտային մեխանիկայի տարրերին: Ներկա դասընթացի նպատակն է այդ գիտելիքներն օգտագործելով, ուսումնասիրել ատոմներից մոլեկուլների առաջացման օրինաչափությունները, ավելի կոնկրետ՝ քիմիական կապերի առաջացման և խզման օրինաչափությունները, ինչպես նաև գոյացած մոլեկուլների կարևորագույն հատկությունները, այդ թվում՝ նրանց ռեակցիոնունակությունը:

Հետևելով **Հայնուս Պոլինգին**՝ մենք կհամարենք, որ երկու ատոմների կամ ատոմային խմբերի միջև քիմիական կապ է գոյանում միայն այն դեպքում, երբ նրանց միջև գործող ուժերը ստեղծում են այնպիսի կայուն ագրեգատ, որ փորձարարը ի վիճակի լինի այն դիտարկելու որպես անկախ մոլեկուլային գոյակցություն: Ժամանակակից հզոր հաշվողական տեխնիկայի շնորհիվ ներկայումս քիմիական հետազոտություններում լայնորեն կիրառվում են ոչ էմպիրիկ քվանտային հաշվարկներ, որոնցում փորձարարական տվյալներից օգտագործվում են միայն ատոմների միջուկների լիցքերը: Ժամանակակից քվանտային քիմիայում գործնականում չեն օգտագործվում ո՛չ հիբրիդացման տեսակները, ո՛չ կապի կարգը, ո՛չ էլ նույնիսկ կապերի դասակարգումը (**խոնական, կովալենտ, դոնորա-ակցեպտորային, մետաղական**):

Քիմիական կապի վերաբերյալ տեսական պատկերացումներից շատերը հիմնվում են այնպիսի մոտեցումների վրա, որոնք բնորոշ էին քվանտային մեխանիկայի բուռն զարգացման շրջանին, երբ հաշվողական տեխնիկայի հնարավորությունները թույլ չէին տալիս օգտագործել այդ ձեռքբերումները:

Պարզվեց, որ քվանտային մեխանիկան ի վիճակի է բացատրելու ողջ քիմիան՝ նյութերի գոյությունը, կայունությունն ու ռեակցիոնունակությունը: Այն հնարավորություն է տալիս ստեղծելու մի այնպիսի միասնական տեսություն, որի օգնությամբ հնարավոր է հասկանալ միլիոնավոր հայտնի միացությունների առաջացման

մեխանիզմները: Հաշվիչ մեքենաների ի հայտ գալուն պես հնարավոր դարձավ կատարել նույնիսկ բավականին բարդ մոլեկուլների հաշվարկ: Քվանտային մեխանիկայի երևան գալուց հետո քիմիական կապի տեսությունը դադարեց էմպիրիկ լինելուց:

Ամենապարզ մոլեկուլներն անգամ շատ ավելի բարդ են, քան ատոմները: Նույնիսկ ժամանակակից ամենաարագընթաց հաշվիչ մեքենաների օգնությամբ ճշգրիտ հաշվարկներ հնարավոր է կատարել միայն մի քանի տասնյակ շատ պարզ կառուցվածքով մոլեկուլների համար: Սակայն այդ հաշվարկները հոյակապ համաձայնության մեջ են քիմիական կապերի էներգիաներին և երկարություններին, տատանման հաճախություններին, ինչպես նաև մոլեկուլների հատկություններին վերաբերող այլ՝ գիտափորձով ստացվող տվյալների հետ: Ուստի լիակատար համոզվածությամբ կարելի է պնդել նյութերի քիմիական հատկությունները մեկնաբանելու և կանխատեսելու հարցում քվանտային մեխանիկայի օգտակարությունը:

Ջրածնի մոլեկուլային իոնի համար գտնված է ***Շրեդինգերի*** հավասարման լուծումը: Արագագործ հաշվիչ մեքենաներով քիմիկոսները կարողացել են ճշտորեն հաշվարկել այլ փոքր մոլեկուլների, օրինակ՝ H_2 -ի, Li_2 -ի և LiH -ի հատկությունները: Սակայն նույնիսկ LiH -ի մոլեկուլը պարունակում է ընդամենը երկու ատոմ և չորս էլեկտրոն: Մինչդեռ քիմիկոսները սինթեզում և ուսումնասիրում են միլիոնավոր մոլեկուլներ, որոնք հիմնականում բաղկացած են տասնյակ ատոմներից և հարյուրավոր էլեկտրոններից: Քիմիկոսներն ակնհայտորեն առաջնորդվում են որոշակի պարզ և բավականին արդյունավետ գաղափարներով, որոնք հնարավորություն են տալիս կանխատեսել և բավարար չափով մեկնաբանել մոլեկուլների կառուցվածքը: Այժմ, երբ քվանտային մեխանիկայի իրավացիությունը վերջնականապես ապացուցված է, հարկ է, որ այն կիրառվի նաև քիմիական կապի ավելի վաղ էմպիրիկ մոդելները գնահատելու և հասկանալու համար: Սակայն ավելի կարևոր է այն, որ քվանտային մեխանիկայով մենք կառաջնորդվենք նաև այն ժամանակ, երբ հարկ է լինում կատարելագործել գոյություն ունեցող

մոտավոր մեթոդները: Դրանց օգնությամբ մենք կվերանայենք քիմիական կապի վերաբերյալ ավելի պարզունակ, էմպիրիկ այն պատկերացումները, որոնք նախկինում զարգացվել են քիմիկոսների կողմից՝ նպատակ ունենալով ինչ-որ չափով կանխատեսելու և բացատրելու նյութերի կառուցվածքը: Մեկուկես միլիոնից ավելի ամենատարբեր քիմիական միացությունների սինթեզը քիմիկոսների էմպիրիկ պատկերացումների արդյունավետության ապացույց է: Այնուհանդերձ, իմաստ ունի քվանտային մեխանիկայի օգնությամբ մեկ անգամ ևս ուսումնասիրել այդ պատկերացումները, որպեսզի հնարավոր լինի դրանք ավելի գիտականորեն օգտագործել:

Ներկայումս իրավիճակը քիմիայում խիստ փոխվել է՝ համեմատած քիմիական կապի տեսությունների ստեղծման ժամանակաշրջանի հետ: Քիմիական կապերի դասակարգումից մենք կօգտագործենք միայն նրա եզրային սահմանումները՝ իոնների միջև առկա կուլոնյան փոխազդեցությունները (*իոնական կապերը*) և երկու կամ ավելի ատոմների միջև ընդհանրացված էլեկտրոնային գույգերի միջոցով գոյացող կապերը (*կովալենտ կապերը*):

Չնայած այն բանին, որ քվանտային մեխանիկան հնարավորություն է տալիս քիմիական կապի միասնական տեսություն կառուցելու, այնուամենայնիվ, գիտնականները պահպանում են մի ամբողջ շարք զանազան տեսակի կապերի մասին ունեցած պատկերացումները: Կապերի այդպիսի բաժանումը տեսականորեն որոշակիորեն օգտակար է, քանի որ քիմիկոսներին հնարավորություն է տալիս բավականաչափ վստահորեն դատելու այն մասին, թե երբ պետք է գոյանա կապ, և ինչ հատկություններով պետք է այն օժտված լինի: Կապերի հենց այդ դասակարգումն է ապահովում հաջողությունը, որի վերջնական չափանիշը նոր նյութերի սինթեզն է: Մեր օրերում երկրագնդի վրա օրական սինթեզվում են հարյուրավոր նոր միացություններ:

Միայն վերջին ժամանակներս պարզ դարձավ, որ քիմիական կապի վերաբերյալ խնդիրը խոր և ամբողջական իմաստ ունի: Տարիներ ի վեր քիմիկոսները գործ են ունեցել իրարից քիչ թե շատ

տարբերվող քիմիական կապերի բազմաթիվ տեսակների հետ՝ *կռ-
վալենտ, իոնական, դատիվ, մետաղական, միաէլեկտրոնային, եռա-
էլեկտրոնային, կամրջակային, դոնորա-ակցեպտորային, խելաթա-
յին, կոորդինացիոն* և վերջապես՝ *ջրածնային*: Ղեկավարվելով
քվանտային մեխանիկայով՝ այժմ կարելի է նոր դիրքերից իմաստա-
վորել կապերի այս բոլոր տեսակների միջև եղած հարաբերակցու-
թյունը:

ԳԼՈՒԽ 1. ՏԱՐԲԵՐԻ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԸ

1.1. Պատմական ակնարկ

Առօրյա կյանքում մեզ հանդիպող մարմինները թվում են հոծ: Այնինչ ժամանակակից գիտությանը հավաստիորեն հայտնի է, որ ցանկացած նյութ ունի **ընդհատ** կառուցվածք, այսինքն՝ բաղկացած է փոքրագույն մասնիկներից՝ **ատոմներից** և **մոլեկուլներից**:

Այդ տեսանկյունից տիեզերագնացության և միջուկային էներգիայի դարում ապրող ժամանակակից անգիտակ մարդկանց գավեշտական և անտրամաբանական են թվում հին աշխարհի փիլիսոփաների՝ նյութի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումները. ըստ **Թալեսի**՝ մատերիայի հիմքը ջուրն է, ըստ **Անաքսիմանդրի**՝ օդը, ըստ **Հեքլակլիտի**՝ կրակը: Հետագայում **Արիստոտելն** ընդհանրացրեց այդ գաղափարները և եզրակացրեց, որ բնության մեջ առկա է մեկ նյութ միայն, այսինքն՝ բոլոր մարմինները բաղկացած են նույն նյութից, որը, սակայն, կարող է օժտված լինել տարբեր հատկություններով՝ **սառնությամբ, ջերմությամբ, խոնավությամբ** և **չորությամբ**: Գրեթե երկու հազարամյակ գիտական աշխարհում իշխում էր Արիստոտելի ուսմունքը, որի համաձայն՝ բոլոր նյութերը անվերապահորեն կարող են փոխակերպվել իրար: Առաջնորդվելով այդ ուսմունքով՝ բյուրավոր ալքիմիկոսներ օր ու գիշեր փնտրում էին այն կախարդական քարը, որի միջոցով հնարավոր կլիներ սովորական նյութերը վերածել ազնիվ մետաղների:

Այնուամենայնիվ, վերոհիշյալ պարզունակ պատկերացումները խթանեցին գիտության առաջընթացը, քանի որ սաղմնային ձևով գաղափարներ էին պարունակում նյութի բարդ կառուցվածքի վերաբերյալ, իսկ կախարդական քարի փնտրտուքի ընթացքում հայտնաբերվեցին ժամանակակից գիտության հիմնաքարերը՝ հանդիսացող շատ օրենքներ:

Նյութի դիսկրետ կառուցվածքի վերաբերյալ առաջին հիշատակումը պատկանում է հին հույն փիլիսոփա **Դեմոկրիտին**: Նրա

կողմից է գիտության մեջ շրջանառության դրվել ներկայումս ևս կիրառվող **«ատոմ»** (հունարեն՝ **անբաժանելի**) տերմինը: Նա պնդում էր, որ բոլոր նյութերը բաղկացած են փոքրագույն, անտեսանելի մասնիկներից՝ ատոմներից:

Սակայն Արիստոտելի հեղինակությունը շատ մեծ էր գիտական աշխարհում, ուստի նրա ուսմունքը իշխում է ընդհուպ մինչև 17-րդ դարի կեսերը, երբ ֆրանսիացի գիտնական **Հասենդին** համարձակորեն ժխտեց նրա տեսությունը և դարձյալ շրջանառության մեջ դրեց «ատոմ» հասկացությունը: Ի դեպ, հենց Հասենդին է **«մոլեկուլ»** (լատինական **molec - զանգված** բառից) տերմինի հեղինակը: Մոլեկուլները համարվում էին տարբեր ատոմներից բաղկացած գոյակցություններ, որոնցից առաջանում են զանազան նյութեր: Սակայն Հասենդին ևս չէր ձեռքբազատվել Արիստոտելի ազդեցությունից և ընդունում էր նրա ոչ նյութական տարրերի գոյությունը:

Առաջին անգամ **«տարր»** հասկացությունը գործածվել է Հին Հունաստանում մեր թվարկությունից հինգ դար առաջ: Սակայն հույները «տարրեր» համարում էին **հողը, ջուրը, օդը** և **կրակը**, այլ ոչ թե ժամանակակից քիմիայում ընդունված տարրերը:

Միջին դարերում արդեն հայտնի էին տասը տարրեր՝ **ոսկին, արծաթը, պղինձը, երկաթը, կապարը, սնդիկը, արձիճը, ծծումբը, ածխածինը** և **սուրման**:

Գիտության առաջընթացի հետ սկսեցին զարգանալ նյութի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումները, և 19-րդ դարի կեսերին քիմիական տեղեկագրերում նկարագրվում էին ավելի քան 50 չտարալուծվող նյութեր: Չհայտնաբերված տարրերի հայտնագործման գիտական փնտրտուքներին նպաստեց Մենդելևևի կողմից **քիմիական տարրերի պարբերական համակարգի** հայտնագործումը: Այն ուղեցույց էր դեռևս չհայտնաբերված տարրերի հայտնաբերման համար: 20-րդ դարի սկզբում հայտնաբերված էին բնության մեջ հայտնի գրեթե բոլոր տարրերը:

Ըստ ժամանակակից սահմանման՝

Քիմիական տարր անվանվում է միջուկի միներուն լիցքն ունեցող ատոմների համախումբը:

Ատոմը քիմիական տարրի նվազագույն կայուն մասնիկն է, որը քիմիական եղանակներով հնարավոր չէ բաժանել:

Որևէ տարրի ատոմը տվյալ տարրի քիմիական հատկությունների կրողն է:

Ըստ Մենդելևի սահմանման՝

Քիմիական տարրերը պարզ կամ բարդ մարմինների այն նյութական բաղադրիչներն են, որոնք նրանց օժտում են որոշակի ֆիզիկական և քիմիական հատկություններով:

Նյութի կառուցվածքի ուսմունքի զարգացումը հնարավորություն ընձեռեց գիտնականներին ճշտելու Մենդելևի պարբերական համակարգում քիմիական տարրերի դասավորման սկզբունքը: Պարզվեց, որ պարբերական համակարգում տարրերը դասավորված են ոչ թե ըստ ատոմային զանգվածների աճի, ինչպես ենթադրում էր Մենդելևը, այլ ըստ ***միջուկի լիցքի*** աճի կամ, որ նույնն է, չեզոք ատոմում պարունակվող էլեկտրոնների թվի աճի հաջորդականության: Այսինքն՝ տարրի ***կարգաթիվը*** պարբերական համակարգում հավասար է նրա ***միջուկի լիցքին***:

Տարրերի ատոմների հատկությունները պայմանավորված են նրանց արտաքին էլեկտրոնային թաղանթում պարունակվող էլեկտրոնների թվով, ուստի արտաքին թաղանթի նույն կառուցվածքն ունեցող տարրերը պատկանում են պարբերական համակարգի միևնույն խմբին: Դրանով է պայմանավորված պարբերական համակարգի նույն խմբի տարրերի հատկությունների նմանությունը: Փակ արտաքին էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող տարրերն իներտ գազեր են:

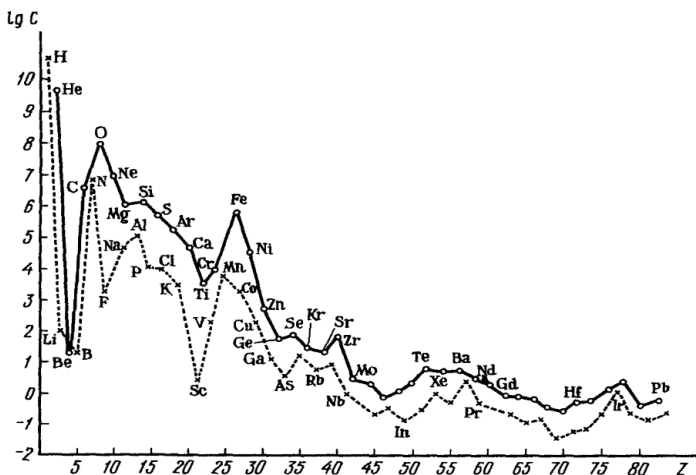
1.2. Քիմիական տարրերի տարածվածությունը տիեզերքում

Այսպիսով՝ քիմիական տարր են անվանում միջուկի նույն լիցքն ունեցող ատոմների համախումբը: Միջուկի դրական լիցքը կրողը պրոտոնն է: Պրոտոնների թվով է պայմանավորված միջուկի լիցքի մեծությունը, հետևաբար նաև քիմիական տարրի կարգաթիվը:

Բնության մեջ տարածված են 92 տարրեր: Նկար 1.1-ում պատկերված է քիմիական տարրերի տիեզերական տարածվածության կախումը նրանց ատոմային համարից արեգակնային համակարգի մերձակա շրջակայքի համար, որն արտացոլում է արդի գիտական տվյալները:

Ինչպես տեսնում ենք, բերված պատկերի հիման վրա կարելի է եզրակացնել հետևյալը.

- *Տարրերի տարածվածությունը ոչ հավասարաչափ կերպով նվազում է նրանց ատոմային համարի աճին զուգընթաց:*
- *Ամենատարածված տարրերը ջրածինը և հելիումն են. տիեզերական նյութի ընդհանուր զանգվածի երեք չորրորդը կազմում են այդ տարրերը:*
- *Չույգ թվով պրոտոններ ունեցող տարրերի տարածվածությունն ավելի մեծ է, քան կենտ թվով պրոտոններ ունեցողներինը: Օրինակ՝ երկրագնդում չույգ ատոմային համարով տարրերը կազմում են 86%, իսկ կենտերովը՝ 14%:*
- *Կտրերի վրա պարբերաբար կրկնվող մաքսիմումները համապատասխանում են կախարդական թվով* պրոտոններ պարունակող միջուկներին:*
- *Տվյալ տարրի չույգ թվով նեյտրոններ պարունակող իզոտոպներն ավելի շատ են տարածված, քան կենտ թվով նեյտրոններ պարունակողները:*



1.1 Քիմիական տարրերի տիեզերական տարածվածությունը:

Ատոմների քանակների վերաբերյալ տվյալները՝ $\lg C$ -ն, հարաբերված են սիլիցիումի $C=10^6$ հատ ատոմներին: Հոծ գիծը զույգ կարգաթվերն են, կետագծերը՝ կենտ կարգաթվերը

Քիմիական տարրերի տարածվածության հետազոտումը հույժ կարևոր խնդիր է համարվում, քանի որ լույս է սփռում արեգակնային համակարգի ծագման հիմնախնդրի վրա, ինչպես նաև հնարավորություն է ընձեռում տեսություն ստեղծելու քիմիական տարրերի գոյացման վերաբերյալ:

* Միջուկային ֆիզիկայում կախարդական թվեր են անվանվում ատոմային միջուկներում պարունակվող նուկլոնների այն քանակները, որոնց դեպքում լիովին լրացված է համարվում նրա որևէ թաղանթը: Ժամանակակից գիտությանը հայտնի են 7 այդպիսի թվեր՝ 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126: Կախարդական թվերին հավասար պրոտոններ կամ նեյտրոններ պարունակող ատոմային միջուկներն աչքի են ընկնում ավելի մեծ կապի էներգիայով, հետևաբար նաև կայունությամբ, քան պարբերական համակարգի նրանց մոտիկ հարևանները:

1.3. Ատոմի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումների զարգացումը

Ատոմի կառույցի վերաբերյալ ժամանակակից պատկերացումները, մասնավորապես այն, որ այն **«անբաժանելի»** չէ (**ատոմ** բառը հունարեն է, նշանակում է «անբաժանելի»), սկսեցին ձևավորվել **ռադիոակտիվության** հայտնագործումից հետո միայն: 19-20-րդ դարերի սահմանագլխին հայտնագործվեցին նաև **ֆոտոէֆեկտը**, **կատոդային** և **ռենտգենյան ճառագայթները**: Այս բոլոր հայտնագործությունները վկայում էին ատոմի բարդ կառուցվածքի մասին: Համառոտակի վերհիշենք ատոմի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումների զարգացումը:

Սկզբնական շրջանում ատոմի կառուցվածքի վերաբերյալ առաջադրվեցին երկու մոդելներ: **Թոմսոնի** մոդելի համաձայն՝ ատոմը բաղկացած է նրա ողջ ծավալով հավասարաչափ բաշխված դրական լիցքից և այդ ծավալում տատանողական շարժումներ կատարող էլեկտրոններից (այլ կերպ այն անվանվում էր **չամչահատիկներով բլիթի** մոդել): Թոմսոնի վարկածի ստուգման նպատակով **Ռեզերֆորդը** հետազոտեց α մասնիկների ցրումը մետաղյա նրբաթիթեղի կողմից: Փորձերի արդյունքները վկայեցին, որ α մասնիկների մեծ մասը անարգել անցնում է նրբաթիթեղով, սակայն նրանց չնչին մասը այնուամենայնիվ շեղվում է մեծ անկյունների տակ, իսկ մի քանիսը նույնիսկ հետ են շարժվում: Ստացված արդյունքների հիման վրա ենթադրվեց, որ ատոմի զբաղեցրած ծավալի գերակշիռ մասը դատարկ է, իսկ նրա հիմնական զանգվածը կենտրոնացված է շատ փոքր չափեր ունեցող միջուկում: Վերոհիշյալ փորձերի հիման վրա 1911 թ. Ռեզերֆորդի կողմից առաջարկվեց ատոմի կառուցվածքի **մոլորակային մոդելը**, որի համաձայն՝ այն բաղկացած է դրական լիցքավորված միջուկից և դրա շուրջ պտտվող էլեկտրոններից:

Այս մոդելը չէր կարողանում մեկնաբանել ատոմի կայունությունը. միջուկի դաշտում պտտվող էլեկտրոնը պետք է ճառագայթի էներգիա և ի վերջո կլանվի միջուկի կողմից: Մոդելն ի վիճակի չէր

մեկնաբանելու նաև ատոմային սպեկտրների գծային կառուցվածքը, այսինքն՝ այն, որ ատոմը ճառագայթում է միայն որոշակի երկարությամբ էլեկտրամագնիսական ալիքներ:

Այդ հակասությունները վերացնելու նպատակով Բորը ատոմի կառուցվածքի մոլորակային մոդելը լրացրեց հետևյալ պոստուլատներով.

- 1. Էլեկտրոնը միջուկի շուրջ կարող է պտտվել միայն որոշակի օրբիտալներով, որի ընթացքում այն էներգիա չի ճառագայթում:*
- 2. Միջուկին մերձակա օրբիտալը համապատասխանում է ատոմի առավել կայուն վիճակին: Դրսից էներգիա ստանալու դեպքում էլեկտրոնն անցնում է միջուկից ավելի հեռու գտնվող օրբիտալ (գրգռված ատոմ):*
- 3. Էլեկտրոնի կողմից էներգիա կլանվում կամ ճառագայթվում է միայն մի օրբիտալից մյուսին էլեկտրոնի անցման դեպքում, ընդ որում՝ ելավիճակի և վերջնավիճակի էներգիաների տարբերությունը կլանվում կամ ճառագայթվում է քվանտների ձևով:*

Այդ ճառագայթմանը համապատասխանում է V տատանման հաճախություն, որն արտահայտվում է **Պլանկի** բանաձևով՝

$$h\nu = E_n - E_k,$$

որտեղ h –ը Պլանկի հաստատունն է, E_n –ը և E_k –ն համապատասխանաբար ատոմի ելավիճակի և վերջնավիճակի էներգիաներն են:

Ելնելով այս պատկերացումներից՝ հաշվարկվել են ստացիոնար օրբիտալների շառավիղները: n –ն անվանվել է **գլխավոր քվանտային թիվ**: Ջրածնի ատոմի՝ միջուկին ամենամոտ օրբիտալի համար ստացվել է $52,9 \times 10^{-12}$ մ, էլեկտրոնի պտտման արագության համար՝ 6×10^6 մ/վ:

Էներգետիկ մակարդակների քվանտացումը մեկնաբանելու համար 1924 թ. **դը-Բրոյլը** առաջարկեց վարկած, որի համաձայն՝ յուրաքանչյուր շարժվող մասնիկ **մասնիկային հատկությունների** հետ օժտված է նաև **ալիքային հատկություններով**: Այս վարկածը հիմնվում էր ֆիզիկայի այն ժամանակվա վերջին նվաճումների վրա: Օրինակ՝ արդեն հայտնի էր, որ լույսն ունի երկակի բնույթ, այսինքն՝ օժտված է ն՝ **էլեկտրամագնիսական ալիքի**, և՝ **ֆոտոնների հոսքի** հատկություններով: Այս վարկածը փորձնականորեն հիմնավորվում էր էլեկտրոնների դիֆրակցիայի երևույթով և թույլ էր տալիս մեկնաբանել ստացիոնար օրբիտալների գոյությունը: Առանց էներգիա կորցնելու էլեկտրոնը կարող է գտնվել այն օրբիտալներում, որոնցում տեղավորվում են ամբողջ թվով դը-Բրոյլի ալիքներ: Վերհիշենք, որ մասնիկների երկակի բնույթի վերաբերյալ վարկածը կոչվում է **մասնիկա-ալիքային դուալիզմ**: Նրանից հետևում է **Հայզեն-բերգի անորոշությունների առնչությունը**: Դասական մեխանիկայի համաձայն՝ նյութական կետի շարժումը միարժեքորեն նկարագրվում է կոորդինատների և իմպուլսների արժեքներով: Միկրոօբյեկտների դեպքում, երբ շարժումներն իրականանում են քվանտոմեխանիկական օրենքներով, սկզբունքորեն հնարավոր չէ միաժամանակ որոշել նրանց կոորդինատները և արագությունները: Բորի մոդելում հաշվարկված էին էլեկտրոնի արագությունը և նրա զբաղեցրած օրբիտալը: Փորձնականորեն էլեկտրոնի դիրքը տարածության մեջ որոշելու համար անհրաժեշտ էր օգտագործել փոքր ալիքի երկարությամբ (էլեկտրոնի չափերի հետ համեմատելի) լույս: Քանի որ քվանտի էներգիան՝ $E = h\nu = hc/\lambda$, ուստի կարճալիք ճառագայթմանը համապատասխանող ֆոտոնն օժտված է հսկայական էներգիայով:

Էլեկտրոնի հետ փոխազդելիս նման ֆոտոնները փոխում են նրա արագությունը: Որպեսզի դա տեղի չունենա, պետք է օգտագործվի մեծ ալիքի երկարությամբ լույս: Սակայն այդ դեպքում հնարավոր չէ որոշել էլեկտրոնի դիրքը, հետևաբար նաև նրա օրբիտալի շառավիղը:

Մասնիկի դիրքի և արագության միաժամանակյա որոշման անհնարինության մասին վարկածը Հայզենբերգի կողմից անվանվեց անորոշությունների առնչություն:

Այսպիսով՝ միաժամանակ որոշել էլեկտրոնների շարժման արագությունները և նրանց օրբիտալը հնարավոր չէ, ուստի Բորի մոդելը դադարեց գիտնականներին բավարարելուց: Սակայն, չնայած իր ակնհայտ թերություններին, *ատոմի կառույցի մոլորակային մոդելը* շարունակում էր գոյատևել, մինչև որ ստեղծվեց *ատոմի կառույցի քվանտոմեխանիկական մոդելը:*

1.4. Ալիքային ֆունկցիա: Շրեդինգերի հավասարումը

Այսպիսով՝ ատոմի կառուցվածքի մոլորակային մոդելն ունի հետևյալ թերությունները.

- *Էլեկտրոնը շարժվում է մոլորակային հետագծով, սակայն, ի հակադրություն դասական էլեկտրամագնիսական տեսության պահանջների, էներգիա չի ճառագայթում:*
- *Մոդելը չի բացատրում, թե ինչու է քվանտացում լինում, այսինքն՝ չի կարողանում մեկնաբանել, թե ինչու ոչ բոլոր էներգիաներն են հնարավոր:*
- *Մոդելը հնարվորություն չի տալիս հասկանալու քիմիական կապի բնույթը:*

Նշված հակասությունները մեկնաբանվեցին, երբ 1926 թվականին **Շրեդինգերը** հաշվի առավ արդեն հայտնի այն հանգամանքը, որ էլեկտրոնը, բացի մասնիկային հատկություններից, ունի նաև ալիքային հատկություններ, և կապ հաստատեց Բորի ստացիոնար

վիճակների ու էլեկտրոնի ունեցած ալիքային հատկությունների միջև. հայտնաբերվեց Շրեդինգերի հավասարումը: Ընդ որում՝ հավասարման տեսքը գուշակվել էր ինտուիցիայով:

Շրեդինգերը համադրեց հետևյալ փաստերը.

- *Ջրածնի ատոմն ունի գծային սպեկտր:*
- *Էլեկտրոնների փունջը ալիքի նման ունի դիֆրակցիայի ունակություն, այսինքն՝ ալիքային հատկություններ:*

Ելնելով այս հանգամանքներից՝ նա ենթադրեց, որ ատոմում էլեկտրոնի շարժման հավասարումը պետք է ունենա ալիքային հավասարման տեսք և այնպիսի եզրային պայմաններ, որոնք կորոշեն նրա էներգիայի հնարավոր արժեքները: Այդ հավասարման լուծման հետևանքով ստացվեցին այնպիսի մեծությունների թվային արժեքներ, որոնք հնարավոր էր որոշել փորձնականորեն: Հաշվարկների և փորձարարական արդյունքների համընկնումը հաստատեց հավասարման ճշտությունը:

Այժմ ներկայացնենք պարզ դատողություններ, որոնք ամեննին չեն հավակնում մաթեմատիկական խստության, սակայն կարող են վկայել, որ ալիքային հավասարման տեսքի պոստուլատորումը լիովին կամայական չէ:

Ինչպես գիտենք, հարթ լուսային ալիքի հավասարումը հետևյալն է՝

$$E = E_0 \cos 2\pi(\nu t - kx) , \quad (1)$$

որտեղ E_0 -ն լուսային ալիքի ամպլիտուդն է, t -ն՝ ժամանակը, x -ը՝ կոորդինատը ալիքի տարածման ուղղությամբ, ν -ն՝ տատանման հաճախությունը, k -ն՝ ալիքային թիվը (1սմ-ում տեղավորվող ալիքի երկարությունների թիվը):

Որոշենք (1) արտահայտության երկրորդ ածանցյալը ըստ ժամանակի և կոորդինատի՝

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -2\pi\nu E_0 \sin 2\pi(\nu t - kx), \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 E_0 \cos 2\pi(\nu t - kx) = -4\pi^2\nu^2 E,$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 2\pi k E_0 \sin 2\pi(\nu t - kx), \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -4\pi^2 k^2 E_0 \cos 2\pi(\nu t - kx) = -4\pi^2 k^2 E,$$

որտեղից՝

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{\nu^2}{k^2} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}:$$

Քանի որ $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, ուստի՝

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}:$$

Սա հարթ լուսային ալիքի հավասարումն է, երբ այն տարածվում է $\mathcal{X}$ ուղղությամբ $\mathcal{C}$ արագությամբ:

Եթե դիտարկենք E -ի կախումը միայն կոորդինատից, ապա կարող ենք գրել՝

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -4\pi^2 k^2 E = -\frac{4\pi^2}{\lambda} E:$$

Ավելի ընդհանուր դեպքերում սֆերիկ ալիքի համար, որում պարբերաբար փոխվում է ինչ-որ ψ սկալյար մեծություն, ալիքի շարժումը կարելի է վերածել երեք կոորդինատային ուղղությունների՝ x -ի, y -ի, z -ի:

Այս դեպքում ալիքի ժամանակային հավասարումը կգրվի այսպես՝

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right),$$

իսկ կոորդինատային հավասարումը հետևյալ կերպ՝

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 :$$

$$\text{Նշանակենք } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \Delta \psi, \text{ որտեղ } \Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \text{ն}$$

Լապլասի օպերատորն է:

Եվ այսպես, կարող ենք գրել՝

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 : \quad (2)$$

Եթե ուզում ենք այս հավասարումը կիրառել էլեկտրոնի շարժումը նկարագրելու համար, ապա ալիքի երկարության փոխարեն պետք է օգտագործենք դե-Բրոյլի կողմից էլեկտրոնի ալիքի երկարության համար հաշվարկված արժեքը՝

$$\lambda = \frac{h}{mv} :$$

Էլեկտրոնի v արագությունն արտահայտենք նրա էներգիայով: Ինչպես գիտենք, էլեկտրոնի լրիվ էներգիան հավասար է նրա կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաների գումարին՝

$$E = \frac{mv^2}{2} + U \quad \text{կամ} \quad \frac{mv^2}{2} = E - U ,$$

որտեղից՝

$$v = \sqrt{\frac{2(E-U)}{m}} :$$

Հետևաբար՝

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}} :$$

λ -ի արժեքը տեղադրենք (2)-ում՝

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-U) \psi = 0 : \quad (3)$$

Սա Շրեդինգերի հանրահայտ հավասարումն է, որը **նկարագրում է էլեկտրոնի վարքը ջրածնի ատոմում**: Այն քվանտային

մեխանիկայի հիմնական հավասարումն է և հաշվի է առնում շարժվող էլեկտրոնի երկակի բնույթը՝ *մասնիկային* և *ալիքային*:

Հարկ է նշել, որ վերը բերված դատողություններն ամեննիսն Շրե-դինգերի հավասարման ապացույց չեն: Դրանք պարզապես ցույց են տալիս, որ եթե ճշմարիտ է դը-Բրոյլի առնչությունը և եթե էլեկտրոնն ունի ալիքային հատկություններ, ապա (3) հավասարումն ալիքային հավասարման սպասելի տեսքն է:

Այս հավասարման ձևափոխումը երեք փոփոխականներով դեպքի համար ակնհայտ է:

$$\begin{aligned} & \text{Հավասարումը բազմապատկենք } \frac{h^2}{8\pi^2 m} \text{-ով՝} \\ & \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + U\right) \psi = E \psi \quad \text{կամ} \quad \hat{H} \psi = E \psi : \end{aligned} \quad (4)$$

Սա ևս Շրեդինգերի հավասարումն է կամ մասնիկի շարժման հավասարումն է պոտենցիալային ուժերի դաշտում (օրինակ՝ էլեկտրոնի շարժման հավասարումն է միջուկի դաշտում): Եթե $U = 0$, ապա ազատ էլեկտրոնի շարժման հավասարումն է:

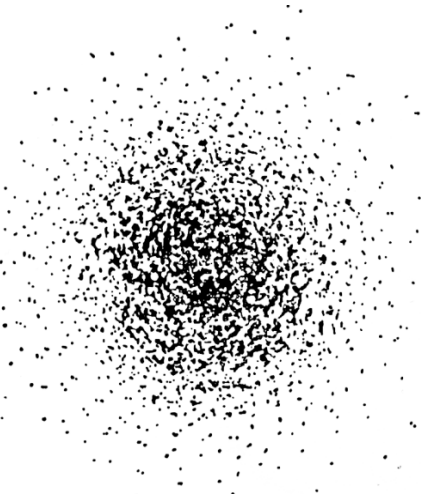
$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + U = \hat{H}$ -ը Համիլտոնի օպերատորն է կամ *համիլտոնյանը* և սահմանում է ψ ֆունկցիայի նկատմամբ կիրառվող գործողությունները կամ գործողությունների հաջորդականությունը:

Շրեդինգերի հավասարման լուծումն իրականացնում են (4) հավասարման ինտեգրման միջոցով: Այդ հավասարման ճշգրիտ լուծումն իրականացված է միայն ջրածնի ատոմի համար՝ դեկարտյան կոորդինատական համակարգից անցնելով սֆերիկ համակարգի: Այլ տարրերի ատոմների համար լուծումներ իրականացվում են զանազան մոտավորությունների օգնությամբ:

Շրեդինգերի հավասարման լուծումը $\psi(x, y, z)$ *ալիքային ֆունկցիան* է: Այն համապատասխանում է էլեկտրոնի էներգիան նրա տարածական կոորդինատներին կապող հավասարման մեջ

եռաչափ ալիքային պրոցեսի ամպլիտուդին: E -ն ատոմի կամ մոլեկուլի էներգիայի թույլատրելի արժեքն է:

Ինչպես և ցանկացած ալիքային պրոցեսի ամպլիտուդ, ψ -ն կարող է ընդունել ն՝ դրական, և՛ բացասական արժեքներ, սակայն նրա



քառակուսին միշտ դրական է: Ընդ որում, եթե էլեկտրոնի վարքը նկարագրվում է ալիքային հավասարմամբ, ապա այդ հավասարման ամպլիտուդը հանդիսացող ֆունկցիայի քառակուսին՝ ψ^2 -ն, կարելի է հավասարեցնել կա՛մ էլեկտրոնների խտությանը, կա՛մ այն բանի հավանականությանը, որ էլեկտրոնն այդ տիրույթում կհայտածի իր հատկությունները: Այսինքն՝ $\psi^2(x, y, z)$ ֆունկցիայի ֆիզիկական իմաստը հետևյալն է՝

1.2. Էլեկտրոնի լիցքի բաշխումը նվազագույն էներգետիկ վիճակում գտնվող ջրածնի ատոմում

$\psi^2 dx dy dz = \psi^2 dV$ -ն **հանդի-**

սանում է (x, y, z) կոորդինատներով կետը շրջապատող dV տարրական ծավալում էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականությունը:

Մյուս մեկնաբանումը հետևյալն է՝

այն հանդիսանում է dV ծավալով տարրում էլեկտրոնային ամպի խտությունը:

Եթե ենթադրենք, որ մենք կարող ենք ամրագրել միջուկի շրջապատում էլեկտրոնի դիրքը ժամանակի տարբեր պահերին, ապա կստանանք կետերի հանրույթ, որոնց տարածական պատկերը ներկայացված է 1.2 նկարում:

Այսպիսով՝ ատոմի քվանտո-մեխանիկական մոդելում վերանում է օրբիտալ հասկացությունը, քանի որ ψ -ն բացարձակապես ոչ մի տեղեկատվություն չի պարունակում էլեկտրոնի հետագծի մասին: Դրա փոխարեն գործ ենք ունենում ատոմի ծավալում «լրդված» էլեկտրոնային ամպի խտության հետ:

Ընդունված է տարածության այն տիրույթը, որի համար էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականությունը կազմում է 95%, անվանել **ատոմային օրբիտալ**: Նման մոդելում էլեկտրոնին օրբիտալով պտույտ չի վերագրվում: Ասում են, որ էլեկտրոնը եռաչափ տարածք է զբաղեցնում ատոմի միջուկի շրջակայքում, որը հենց անվանում են ատոմային օրբիտալ, իսկ միջուկը շրջապատված է եռաչափ լիցքային ամպով, որն անվանում են **էլեկտրոնային ամպ**: Դրանով իսկ վերանում է Բորի պոստուլատների անհրաժեշտությունը:

1.5. Էլեկտրոնի էներգիան և հատկություններն ատոմում

Ինչպես գիտենք, պարզագույն տարրի՝ ջրածնի ատոմը բաղկացած է 1 էլեկտրոնից և 1 պրոտոնից: Ունենալով հավասար և հակառակ նշանի լիցքեր՝ այս մասնիկները ձգում են միմյանց **կուլոնյան** ուժով՝

$$f = \frac{e^2}{r^2} :$$

Այդ ուժին համապատասխանում է ատոմի միջուկից r հեռավորության վրա գտնվող էլեկտրոնի պոտենցիալ էներգիան՝

$$U = -\frac{e^2}{r} :$$

Ջրածնի ատոմում էլեկտրոնի լրիվ էներգիայի հնարավոր արժեքները հետևյալներն են՝

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \quad n=1,2,3,\dots\infty:$$

Էներգիայի նվազագույն արժեքը $n=1$ դեպքում կլինի՝

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2},$$

ամենամեծը՝ $E_\infty = 0$ ($n=\infty$ դեպքում): Էներգիայի նվազագույն արժեքին, այսինքն՝ էլեկտրոնի չգրգռված վիճակին, համապատասխանում է հետևյալ ալիքային ֆունկցիան՝ $\Psi_1 = e^{-ar}$, որտեղ

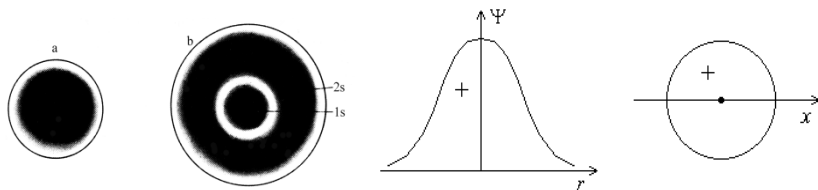
$a = \frac{4\pi^2 m e^2}{h^2}$ -ն հաստատուն մեծություն է:

Հավանականության խտությունը կամ միջուկի շրջակա տիրույթում էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականությունը կլինի՝

$$\Psi_1^2 = e^{-2ar}:$$

Ψ_1 -ը և Ψ_1^2 -ն կախված են միայն մեկ փոփոխականից՝ r -ից, ուստի $1s$ վիճակում ($n=1$ դեպքում) էլեկտրոնային ամպն օժտված կլինի գնդային սիմետրիայով:

1.3 նկարում ներկայացված են S էլեկտրոնների օրբիտալները $1s$ և $2s$ վիճակներում: 1.4 նկարում ներկայացված են S էլեկտրոնի ալիքային ֆունկցիայի կախումը միջուկից ունեցած հեռավորությունից և S մակարդակի ձևը:



1.3. s օրբիտալների ձևը.
a- $1s$ օրբիտալ, b- $2s$ օրբիտալ

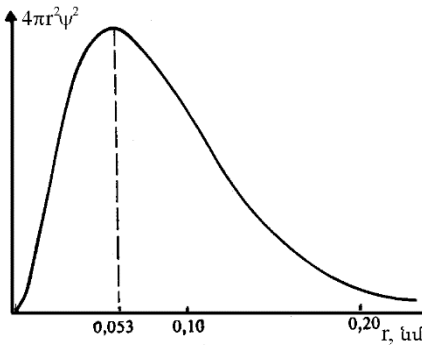
1.4. Էլեկտրոնի ալիքային ֆունկցիայի արժեքի կախումը միջուկից ունեցած հեռավորությունից և s մակարդակի ձևը

Այժմ որոշենք էլեկտրոնի ամենահավանական հեռավորությունը միջուկից:

Հավանականությունն այն բանի, որ էլեկտրոնը կգտնվի միջուկից r հեռավորության վրա գտնվող dV ծավալում, կլինի $\psi^2 dV$: Սրա արժեքը գտնելու համար պետք է հաշվենք dV ծավալը որպես ֆունկցիա r -ից:

Այդ ծավալը ψ -ի գնդային սիմետրիայով օժտված լինելու պատճառով պետք է որոշել որպես գնդային շերտի ծավալ, որը գտնվում է միջուկից r հեռավորության վրա՝

$$\psi^2 dV = 4\pi r^2 e^{-2ar} dr,$$



որտեղ $dV = 4\pi r^2 dr$:

1.5 նկարում բերված է $4\pi r^2 \psi^2$ մեծության կախումը r -ից:

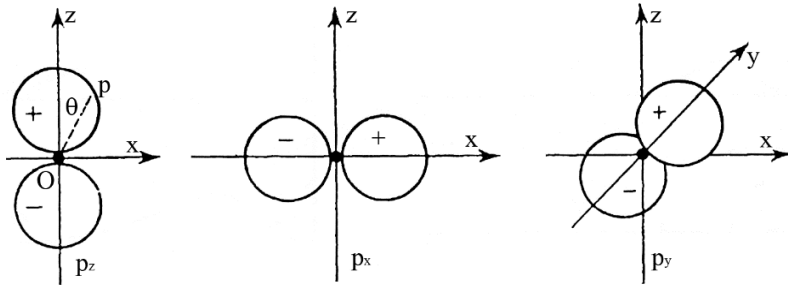
Հավանականության առավելագույն արժեքը հետևյալ հեռավորության համար է՝

$$r_1 = \frac{1}{a} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,53 \text{ \AA} = a_0$$

1.5. Հավանականության խտությունը ջրածնի ատոմի համար հիմնական (չգրգռված) վիճակում

Նույն նկարի վրա բերված է նաև Բորի ատոմի օրբիտալը՝ 0,053 նմ: Նրա շառավիղը համապատաս-

խանում է $r_1 = a_0$ -ին: Այս համընկնումը վկայում է այն մասին, որ Բորի մոդելը համապատասխանում է իրականությանը: p էլեկտրոնի դեպքում որևէ ուղղությամբ միջուկից հեռանալիս ալիքային ֆունկցիան կորացում ունի (տե՛ս 1.6 նկարը): Միջուկի մի կողմում ψ ալիքային ֆունկցիան դրական է, մյուս կողմում՝ բացասական:



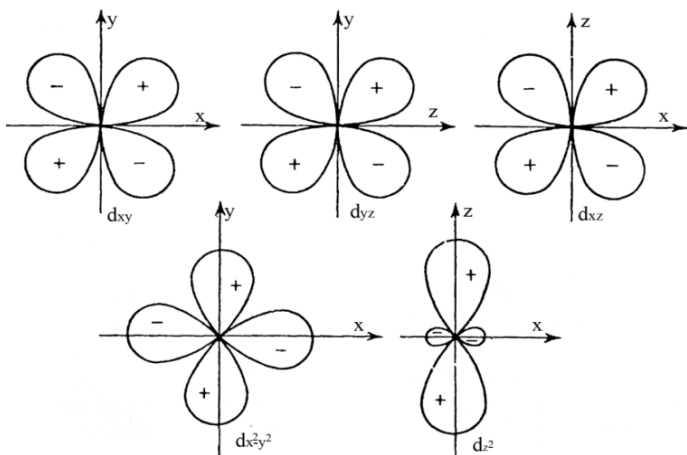
1.6. p էլեկտրոնների օրբիտալային դիագրամները

Կոորդինատների սկզբնակետում ψ -ն 0 է դառնում: Ի տարբերություն S օրբիտալի՝ p օրբիտալի ալիքային ֆունկցիան օժտված է գլանային սիմետրիայով: (+) և (-) նշանները վերաբերում են ոչ թե էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականությանը (վերհիշենք, որ այն հավասար է $(\psi)^2$ -ու և միշտ դրական է), այլ ալիքային ֆունկցիային, որն էլեկտրոնային ամպի տարբեր մասերում ունի տարբեր նշաններ:

Էլ ավելի բարդ տեսք ունեն d էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերը: Դրանք ունեն քառատերև կառուցվածք, ընդ որում՝ ալիքային ֆունկցիայի նշանները տերևներում հաջորդում են միմյանց (նկար 1.7):

1.8 նկարում ներկայացված է p և d օրբիտալների էլեկտրոնային ամպերի խտությունների տարածական բաշխման պատկերը: Ինչպես տեսնում ենք, դրանք օժտված չեն գնդային սիմետրիայով, ինչպես S էլեկտրոնների դեպքում էր, այլ ունեն տարածական յուրահատուկ կոդմնորոշումներ, որոնց յուրահատկությունները պատկերված են 1.8 նկարում:

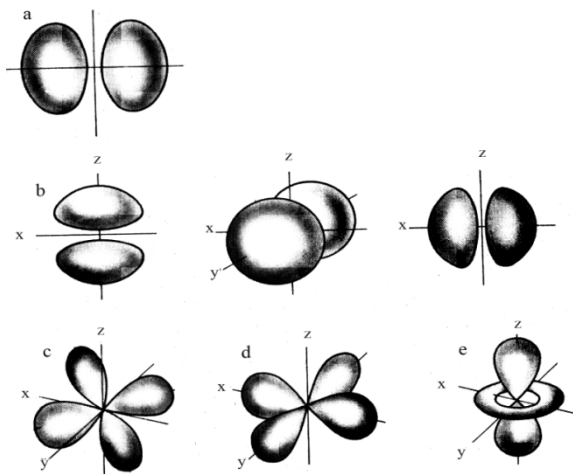
Հարկ է նշել, որ հաճախ շփոթում են ատոմային օրբիտալները և էլեկտրոնային ամպերի խտությունները պատկերող դիագրամները:



1.7. d էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիայի գրաֆիկը

Օրբիտալային դիագրամը, օրինակ, p էլեկտրոնների համար ներկայացնում է (նկար 1.6) երկու միմյանց շոշափող գնդեր, որոնք հակառակ նշաններ ունեն հանգուցային մակերևույթի տարբեր կողմերում, այն դեպքում, երբ էլեկտրոնային ամպերի խտությունների դիագրամները, բնականաբար, ամենուրեք դրական են, քանի որ արտացոլում են օրբիտալային ֆունկցիաների քառակուսիների արժեքները:

Դրանց երկրաչափական ձևը տարբերվում է միմյանց շոշափող գնդերի տեսքից: Դասընթացի հետագա շարադրման ընթացքում ատոմային օրբիտալներից մոլեկուլայիններին անցնելու ժամանակ կօգտագործենք 1.6 և 1.7 նկարներում պատկերված օրբիտալները և կտեսնենք, որ ֆունկցիայի տարբեր թերթիկների նշանները էական դեր ունեն մոլեկուլի քիմիական կապերի տարածական կողմնորոշման համար:



1.8. p և d օրբիտալների ձևեր և տարածական կողմնորոշումը. a - մեկ p օրբիտալ, b - երեք p օրբիտալների կողմնորոշումը տարածության մեջ. յուրաքանչյուր p օրբիտալ ուղղահայաց է մյուս երկուսին, c , d , e - d օրբիտալների կողմնորոշումը, չորս d օրբիտալներ՝ առանցքների միջև թերթիկների զանազան դիրքորոշումներով՝ c - (x,y) , d - (x,y) և e - (y,z)

1.6. Քվանտային թվեր

Տարածության եռաչափության առկայությունը հանգեցնում է նրան, որ Շրեդինգերի հավասարման լուծում հանդիսացող ալիքային ֆունկցիայի արտահայտության մեջ հայտնվում են երեք մեծություններ, որոնք կարող են ընդունել միայն դիսկրետ, ամբողջ թիվ արժեքներ՝ երեք քվանտային թվեր՝ n -ը, l -ը և m -ը: Այդ քվանտային թվերը բնութագրում են էլեկտրոնի վիճակը ցանկացած ատոմում:

Գլխավոր քվանտային թիվ (n): Որոշում է **էլեկտրոնային ամպի միջին շառավիղը կամ էլեկտրոնի ընդհանուր էներգիան** տվյալ մակարդակում: Այն ընդունում է 1-ից մինչև ∞ ամբողջ թիվ արժեքներ: Իրական ատոմներում n -ը ունի 7 արժեք, որոնք նշանակվում են նաև K, L, M, N, O, P, Q լատինական տառերով: $n=1$ արժեքը համապատասխանում է նվազագույն էներգիայով մակարդակին (ատոմի ամենակայուն վիճակին): Տեսականորեն մակարդակների թիվը սահմանափակված չէ, սակայն չգրգռված ատոմում էլեկտրոններով զբաղեցված են գլխավորապես ցածր էներգիաներով մակարդակները:

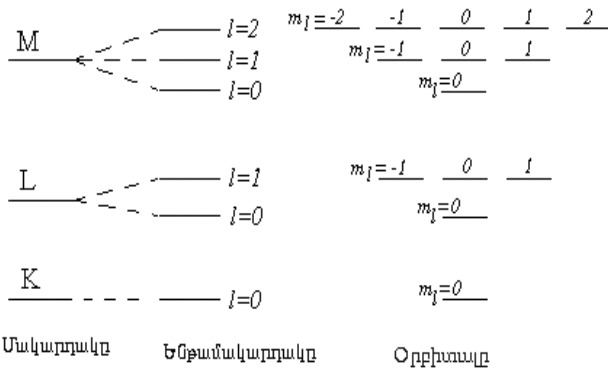
Կողմնային կամ օրբիտալ քվանտային թիվ (l): Բարդ ատոմների սպեկտրներում նկատվում է գծերի մուլտիպլետ կառուցվածք, այսինքն՝ սպեկտրալ գծերը ճեղքված են լինում մի քանի բաղադրիչների: Դա նշանակում է, որ էներգետիկ մակարդակները էներգետիկ ենթամակարդակների գումարներ են, այսինքն՝ սպեկտրի յուրաքանչյուր գիծ համապատասխանում է էլեկտրոնի՝ մի ենթամակարդակից մյուսին անցմանը: **Էներգետիկ ենթամակարդակները բնութագրելու համար օգտագործվում է օրբիտալ քվանտային թիվը** (l): Յուրաքանչյուր մակարդակի սահմաններում այն կարող է ընդունել 0-ից մինչև $(n - 1)$ ամբողջ թիվ արժեքներ: Այսպիսով՝ մակարդակները, կախված l -ի արժեքից, բաժանվում են ենթամակարդակների, որոնց համար ևս օգտագործվում են տառային նշանակումներ՝ s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$): Այդ վիճակներում գտնվող էլեկտրոնները կոչվում են s -, p -, d - և f - էլեկտրոններ:

Գլխավոր քվանտային թիվ Օրբիտալ քվանտային թիվ Օրբիտալը

1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d

Հարկ ենք համարում հիշեցնել, որ **ms** վիճակները սֆերիկ սիմետրիկ են:

Մագնիսական քվանտային թիվ (m): Ատոմի՝ արտաքին մագնիսական դաշտում գտնվելու ժամանակ սպեկտրալ գծերի հետագա ճեղքում է ընթանում: Դա նշանակում է, որ n -ի և l -ի տվյալ արժեքների դեպքում կարող են լինել էլեկտրոնի նույն էներգիաներով մի քանի վիճակներ: Այդպիսի էներգետիկ վիճակները կոչվում են **սյլասերված**: Այլասերվածությունը վերանում է ատոմի վրա արտաքին մագնիսական դաշտի ազդեցության դեպքում, որը և հանգեցնում է սպեկտրում նոր գծերի առաջացման:



1.9. էլեկտրոնային ամպի կառուցվածքի աստիճանական բարդացումը: 1-3 մակարդակների էներգետիկական դիագրամը

Մագնիսական դաշտի ազդեցության տակ տեղի ունեցող էներգետիկ փոփոխությունները բացատրվում են տարածության մեջ էլեկտրոնային ամպերի տեղակայման տարբերությամբ և հետևաբար դաշտի ուժագծերի նկատմամբ նրանց տարաբնույթ կողմնորոշմամբ: Տվյալ ենթամակարդակի համար m մագնիսական քվանտային թիվն ամբողջ թիվ է, որի արժեքներն ընկած են $-l$ -ից $+l$ միջակայքում՝

ներառյալ 0-ն: Այսինքն՝ տվյալ l -ի դեպքում այն ունի $(2l+1)$ հատ արժեքներ: Օրինակ՝ S ենթամակարդակի համար այն ունի միայն մեկ արժեք՝ 0-ն: Ուստի S ենթամակարդակն ունի միայն մեկ օրբիտալ: p ենթամակարդակի ($l=1$) համար հնարավոր են m -ի 3 արժեքներ՝ $\{-1, 0, +1\}$: Դրան համապատասխան՝ յուրաքանչյուր p ենթամակարդակ բաղկացած է երեք հանտելանման օրբիտալներից, որոնք միմյանց նկատմամբ կողմնորոշված են տարածական կոորդինատների երեք փոխուղղահայաց ուղղություններով: Հեշտ է որոշել, որ d -ենթամակարդակում ($l=2$) պարունակվում են $2l+1=5$ օրբիտալներ՝ $\{-2, -1, 0, +1, +2\}$, իսկ f ենթամակարդակում ($l=3$)՝ 7 օրբիտալներ՝ $\{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3\}$:

1.9 նկարում ցույց է տրված ատոմի էլեկտրոնային ամպի կառուցվածքի աստիճանական բարդացումը (մակարդակներից դեպի ենթամակարդակները, այնուհետև՝ օրբիտալները):

Սպինային քվանտային թիվ (s): Սա կապված չէ միջուկի շուրջ էլեկտրոնի պտտման հետ, այլ որոշում է էլեկտրոնի սեփական վիճակը: Միջուկի շուրջ պտտվելով հանդերձ՝ էլեկտրոնը պտտվում է նաև սեփական առանցքի շուրջ: Պտույտը կարող է կատարվել ժամսլաքի ուղղությամբ կամ նրան հակառակ: Ուստի S -ը ունի միայն երկու արժեք՝ $+1/2$ և $-1/2$:

Բազմաէլեկտրոն ատոմում էլեկտրոնի վիճակը բնորոշելու համար էական նշանակություն ունի Պաուլիի սկզբունքը, համաձայն որի՝

ատոմում չեն կարող գտնվել երկու էլեկտրոններ, որոնց չորս քվանտային թվերն էլ նույնը լինեն:

Ուստի n -ի, l -ի և m -ի տվյալ արժեքներն ունեցող յուրաքանչյուր օրբիտալ կարող է զբաղեցվել հակառակ ուղղորդված

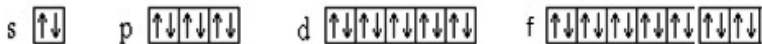
սպիններով երկու էլեկտրոնների կողմից միայն: Նման էլեկտրոնները կոչվում են զույգավորված:

Քանի որ տվյալ էներգետիկ մակարդակի օրբիտալների թիվը հավասար է n^2 -ու, ուստի էներգետիկ մակարդակում պարունակվող էլեկտրոնների թիվը կլինի՝

$$Z = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2\{1+3+5+\dots+[2(n-1)+1]\} = \frac{2\{1+[2(n-1)+1]\}n}{2} = 2n^2$$

այսինքն՝ 2, 8, 18 և 32 էլեկտրոններ համապատասխանաբար $n = 1, 2, 3, 4$ մակարդակներում:

Պատվիի սկզբունքի օգնությամբ, որոշվում է, թե առավելագույնը քանի էլեկտրոն կարող է լինել յուրաքանչյուր ենթամակարդակում, այսինքն՝ որոշվում է ենթամակարդակների պարունակությունը (2, 6, 10 և 14 էլեկտրոններ համապատասխանաբար s, p, d և f ենթամակարդակներում):



Այստեղ էլեկտրոններն օրբիտալներում պատկերված են վեր կամ վար ուղղորդված սպիններով՝ կախված սպինային քվանտային թվի նշանից:

1.7. Տարրերի պարբերական համակարգը

Բնության մեջ տարածված են 92 տարրեր: Գիտնականները վաղուց էին փորձում դրանք դասակարգել մեկ ընդհանուր տրամաբանական սխեմայով: Ռուս գիտական շրջանակներում այդ սխեմայի, այսպես կոչված, **տարրերի պարբերական համակարգի** հեղինակ անվերապահորեն համարվում է 19-րդ դարի ռուս հանճարեղ գիտնական Մենդելեևը: Սակայն հանուն արդարության

նշենք, որ նման համակարգի փնտրտուքներ առաջին անգամ իրականացրել է գերմանացի քիմիկոս **Մեյերը** 1864 թ.: Նա դասակարգեց այն ժամանակներում հայտնի 27 տարրերը՝ ըստ նրանց ատոմային զանգվածների աճի, ապա այդ հաջորդականությունը բաժանեց 3-ական տարրից բաղկացած 9 խմբի (համակարգը հայտնի է **Մեյերի տրիադա** անվանումով):

Այնուհետև՝ 1865 թ., անգլիացի քիմիկոս **Նյուլենդսը** դարձյալ տարրերը դասավորեց ըստ նրանց ատոմային զանգվածների աճի և նկատելով, որ 8-րդ տարրը հատկություններով նման է առաջինին, 9-րդը՝ երկրորդին և այլն, դասավորեց դրանք սյունակների ձևով (համակարգը հայտնի է **Նյուլենդսի օկտավներ** անվանումով): Ստորև բերված է այդ համակարգը.

H	Li	Be	B	C	N	Ք
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Նյուլենդսն իր օկտավները համեմատում էր երաժշտական օկտավների հետ, որտեղից և հետևում է անվանումը: Մի քանի տարի անց՝ 1869 թ., Մենդելեևն օգտագործեց այդ ժամանակ հայտնի քիմիական տարրերի դասավորման նույն սկզբունքը՝ ավելացնելով հետևյալ նորամուծությունները.

- *Անցումային մետաղներ կոչվող տարրերի համար մտցրեց երկար շարքեր կամ պարբերություններ, ինչն շնորհիվ մետաղներն այլևս տեղադրված չեն ոչ մետաղների տակ, ինչպես Նյուլենդսի դասակարգման դեպքում էր:*
- *Աղյուսակում դատարկ վանդակներ թողեց: Նկատելով, օրինակ, որ մկնդեղը բնականորեն ընկնում է 5-րդ խումբ, նա երկու հատ դատարկ վանդակ թողեց ցինկի և մկնդեղի միջև (այսինքն՝ առաջնային էր համարում տարրերի քիմիական հատկությունների նմանությունը):*

- *Եթե տարրի դիրքը պարբերական համակարգում չէր համապատասխանում նրա քիմիական հատկություններին, Մենդելևն առաջարկում էր նորից որոշել դրանք: Այդ սկզբունքով նա ճշգրտեց Cr -ի, In -ի, Pt -ի և Au -ի ատոմային զանգվածները:*
- *Մենդելևն կանխագուշակեց նոր տարրերի հայտնաբերման հնարավորությունը, որ փայտուն կերպով հաստատվեց գիտության հետագա զարգացման ընթացքում:*

Ստորև բերված է Մենդելևի առաջարկած սխեման.

	I խումբ	II խ.	III խ.	IV խ.	V խ.	VI խ.	VII խ.	VIII խ.	
1 շարք	H								
2 շարք	Li	Be	B	C	N	O	F		
3 շարք	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
4 շարք	K	Ca	-	-	-	-	-	-	Ti V Cr
	Mn	Fe	Co	Ni					
5 շարք	Cu	Zn	-	-	As	Se	Br		

Որպես արդյունք՝ Մենդելևն ձևակերպեց *պարբերական օրենքը*:

Քիմիական տարրերի հատկությունները պարբերական կախման մեջ են նրանց հարաբերական ատոմային զանգվածներից:

Երբ ստեղծվում էր պարբերական համակարգը, *ազնիվ գազերը* դեռևս հայտնի չէին: Դրանց հայտնագործմանը զուգահեռ՝ պարզվեց, որ դրանք պետք է տեղադրվեն հալոգենների և ալկալիական մետաղների միջև՝ 8-րդ խմբում: Չնայած արգոնի հարաբերական ատոմային զանգվածն ավելի մեծ է, քան կալիումինը, իսկ տելուրինն ավելի մեծ է, քան յոդինը, սակայն այդ տարրերի տեղակայման

հարցում առաջնորդվել են պարբերական օրենքով, ուստի դրանք պարբերական համակարգում տեղադրելիս խախտել են տարրերն ըստ ատոմային զանգվածների տեղադրելու սկզբունքը: Այդ խնդիրը լուծեց Մոզլին 1914 թ., երբ ցույց տվեց, որ տարրերի դիրքը պարբերական համակարգում պայմանավորված է նրանց կարգաթվով՝ միջուկի լիցքով կամ, այլ կերպ ասած, պրոտոնների թվով միջուկում: Դրանով իսկ պարբերական համակարգն ընդունեց իր ներկայիս տեսքը:

Եվ այսպես, Մենդելևեի պարբերական համակարգում տարրերը դասավորված են ոչ թե ըստ *ատոմային զանգվածների աճի*, ինչպես ենթադրում էր Մենդելևեն, այլ ըստ *միջուկի լիցքի աճի*:

Տարրի կարգաթիվը հավասար է նրա միջուկի լիցքին՝ միջուկում առկա պրոտոնների թվին, կամ տվյալ չեզոք տարրում առկա էլեկտրոնների թվին:

Պարբերությունը կարգահամարի աճման կարգով իրար հաջորդող տարրերի շարք է: Պարբերական համակարգը կազմված է 7 պարբերությունից՝ 10 շարքից և 8 խմբից: I, II և III պարբերությունները կոչվում են փոքր, իսկ IV, V, VI և VII-ը՝ մեծ: Յուրաքանչյուր պարբերություն, բացառությամբ առաջինի, սկսվում է ալկալիական մետաղով և ավարտվում իներտ տարրով: II և III պարբերությունների տարրերը կոչվում են ***բնորոշ տարրեր***: Դրանց հատկությունները բնորոշ մետաղից մինչև իներտ տարրերը փոխվում են օրինաչափորեն: Համակարգը բաղկացած է 10 շարքից: Յուրաքանչյուր փոքր պարբերություն կազմված է 1 շարքից, իսկ մեծ պարբերությունները՝ 2-ական շարքերից՝ զույգ և կենտ: Խմբերը պարբերական համակարգում դասավորված են ուղղահայաց: Յուրաքանչյուր խումբ բաժանված է 2 ենթախմբի՝ ***գլխավոր*** և ***երկրորդական***: Միննույն ենթախմբում իրար տակ գտնվում են նման հատկություններ ունեցող և իրարից օրինաչափորեն տարբերվող տարրերը: Գլխավոր ենթախումբը կազմում են բնորոշ տարրերը և մեծ

պարբերությունների առաջին 2 և վերջին 6 տարրերը: Երկրորդական ենթախումբը կազմում են միայն մեծ պարբերությունների մյուս տարրերը, որոնք միայն մետաղներ են:

Գլխավոր և երկրորդական ենթախմբերի տարրերն իրարից տարբերվում են քիմիական հատկություններով:

Առաջին անգամ «տարր» հասկացությունը մտցվել է Հին Հունաստանում մեր թվարկությունից հինգ դար առաջ: Մակայն հույները «տարրեր» համարում էին **հողը, ջուրը, օդը և կրակը**, այլ ոչ թե ժամանակակից քիմիայում ընդունված տարրերը:

Միջին դարերում արդեն հայտնի էին տասը տարրեր՝ **ոսկին, արծաթը, պղինձը, երկաթը, կապարը, սնդիկը, արձիձը, ծծումբը, ածխածինը և սուրման:**

Տարրերի ժամանակակից անվանումներն սկսել են օգտագործվել 19-րդ դարի սկզբից:

1814 թվականին շվեդ գիտնական Բերցելիուսն առաջարկեց քիմիական տարրերը նշանակել նրանց լատինական անվանումների սկզբնատառերով: Օրինակ՝ **ջրածինը** (*Hydrogenium*) նշանակել *H*-ով, **ածխածինը** (*Carbqneum*)՝ *C*-ով, **ոսկին** (*Aurum*)՝ *Au*-ով և այլն: Անվանումներից շատերն արտացոլում են տարրերի հատկությունները քիմիական ռեակցիաներում: Օրինակ՝ **ջրածինը** ջուր է ծնում, **թթվածինը**՝ թթուներ: Որոշ տարրերի անվանումները պայմանավորված են նրանց գույներով: Օրինակ՝ **ծծումբի** անվանումը հնդկական սիրա՝ «բաց դեղին» անվանումից է սերում, **քլորինը**՝ հունարեն քլորքս՝ «կանաչ», **յոդինը**՝ իողես «մանուշակագույն», **իսկ բրոմինը և օսմիումինը**՝ համապատասխանաբար բրոմոս՝ «գարշահոտություն» և օսմե՝ «հոտ» բառերից և այլն:

Նատրիումը Աֆրիկայում գտնվող աղի լճի անվանումն է, որտեղ մինչև այժմ արդյունահանվում է կերակրի աղ, **պղնձի** անվանումը կապված է Կիպրոս կղզու հետ, որտեղ արդյունահանվում էր այդ մետաղը:

Գերմանիումը, սկանդիումը, էվրոպումը, ամերիցիումը անվանվել են ի պատիվ այն երկրների, որտեղ դրանք հայտնաբերվել են:

Պարբերական համակարգում կան հին հունական դիցաբանության աստվածների և հերոսների անունները՝ տիտան (Ti), նեոբիում (Նեոբեա) (Nb), տանտալ (Ta), պրոմեթիում (Պրոմեթևս) (Pm), սկանդինավական զարնան աստվածուհու՝ Վանադիսի անունը՝ վանադիում (V), արեգակնային համակարգի մոլորակների անվանումները՝ նեպտունիում (Np), պլուտոնիում (Pu), և հենց արեգակի անվանումը՝ Հելիոս – հելիում (He):

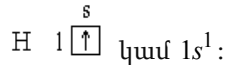
Ամենաանհաջող անվանումը համարվում է ազոտինը (N): Հունարեն այն նշանակում է ազոոս՝ անկենդան: Սակայն այդ գազը մթնոլորտի տարրերից է, բոլորովին թունավոր չէ:

1.8. Ատոմների էլեկտրոնային կառուցվածքը և տարրերի պարբերական համակարգը

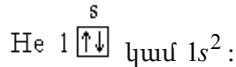
Քննարկենք ատոմների էլեկտրոնային ամպերի ձևավորման սկզբունքը, որը մեզ թույլ կտա որոշել նրանց վիճակը (*Մենդելևի պարբերական համակարգը բերված է ձեռնարկի I, իսկ տարրերի էլեկտրոնային կառուցվածքները՝ II հավելվածներում*): Այդ նպատակով նախ որոշում ենք էներգիայի թույլատրված մակարդակները՝ սկսած նվազագույն էներգիայով 1S ատոմային օրբիտալներից, այնուհետև դասավորում ենք նրանցում առկա էլեկտրոններն այնպես, որ բավարարենք Պաուլիի սկզբունքի պահանջները՝ յուրաքանչյուր օրբիտալում հակազուգահեռ սպիններով երկուական էլեկտրոն:

$l = 0$ դեպքում, այսինքն՝ S ենթամակարդակում, կա միայն մեկ օրբիտալ, որն ընդունված է պատկերել վանդակի տեսքով: Պարզագույն ատոմում՝ ջրածնում, միակ էլեկտրոնը գտնվում է հնարավոր էներգետիկ մակարդակներից ամենաստորինում, այսինքն՝ առաջին էլեկտրոնային շերտի S ենթամակարդակում: Ջրածնի

ատոմի էլեկտրոնային կառուցվածքը պատկերվում է հետևյալ սխեմայով՝

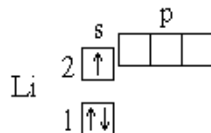


He-ի ատոմում, որի կարգաթիվը պարբերական համակարգում հավասար է 2-ի, երկրորդ էլեկտրոնը ևս գտնվում է *1s* վիճակում: Նրա էլեկտրոնային կառուցվածքը հետևյալն է՝



Այս ատոմի մոտ ավարտվում է միջուկին ամենամոտ շերտը՝ առաջինը կամ *K* -ն, և դրանով իսկ ավարտվում է տարրերի առաջին պարբերության ձևավորումը: *H* -ի և *He* -ի ատոմների համար դիտարկված էլեկտրոնային թաղանթների նկարագրման ձևերը կոչվում են **էլեկտրոնա-գրաֆիկական** (օրբիտալները պատկերվում են վանդակի տեսքով), և **էլեկտրոնային բանաձևը** (ենթամակարդակը) նշվում է համապատասխան տառով, իսկ նրա **ցուցիչում նշվում է էլեկտրոնների թիվը տվյալ ենթամակարդակում**:

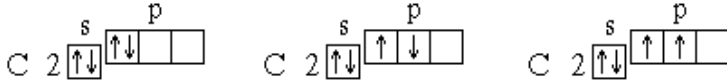
He-ին հաջորդող տարրի՝ *Li*-ի մոտ (*Z* =3) երրորդ էլեկտրոնն այլևս չի կարող տեղակայվել *K* շերտի օրբիտալում, քանի որ այդ դեպքում կխախտվեր Պաուլիի սկզբունքը: Ուստի այն զբաղեցնում է երկրորդ էներգետիկ մակարդակի (*L* թաղանթ՝ *n* =2) *s* ենթամակարդակը: Նրա էլեկտրոնային բանաձևն ունի հետևյալ տեսքը՝ $1s^2 2s^1$, որը համապատասխանում է հետևյալ սխեմային՝



Այնուհետև երկրորդ պարբերության տարրերի էլեկտրոնային թաղանթների ձևավորումը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ՝



Ածխածնի ատոմի համար կարելի է առաջարկել էլեկտրոնային թաղանթների երեք հնարավոր տարբերակներ՝



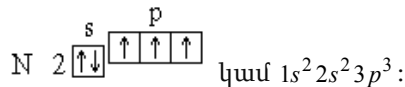
(Արդեն իսկ լրացված առաջին էներգետիկ մակարդակը, որը համապատասխանում է $1n$ մակարդակին, այլևս չենք պատկերում):

Ատոմային սպեկտրների վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ ճիշտ է վերջին սխեման: Ածխածնի ատոմների մոտ էլեկտրոնների նման բաշխումը **Հունդի կանոնով** արտահայտվող օրինաչափության մասնավոր դեպքերից է, այն է՝

ատոմի կայուն վիճակին համապատասխանում է տվյալ ենթամակարդակի սահմաններում էլեկտրոնների այնպիսի բաշխում, որի դեպքում ատոմի գումարային սպինի բացարձակ արժեքն առավելագույնն է:

Այսինքն՝ գերադասելի է այնպիսի կառուցվածք, որի դեպքում էլեկտրոններն զբաղեցնում են տարբեր բջիջներ և կողմնորոշվում են զուգահեռ սպիններով: Երկրորդ սխեմայով կողմնորոշվելու դեպքում գումարային սպինը կլինի 0, որը հակասում է Հունդի կանոնին:

Օգտվելով Հունդի կանոնից՝ դժվար չէ պատկերել պարբերական համակարգի հաջորդ տարրի՝ ազոտի ($Z=7$) ատոմի կառուցվածքի էլեկտրոնային սխեման՝



Այնուհետև սկսվում է $2p$ ենթամակարդակի լրացումը: Երկրորդ պարբերության մնացած տարրերի էլեկտրոնային բանաձևերն են՝

$$O \quad 1s^2 2s^2 2p^4, \quad F \quad 1s^2 2s^2 2p^5, \quad Ne \quad 1s^2 2s^2 2p^6:$$

Ne-ի մոտ ավարտվում է երկրորդ էներգետիկ մակարդակի լրացումը, և դրանով իսկ ավարտվում է պարբերական համակարգի երկրորդ պարբերությունը:

Հետագոտությունները ցույց են տվել, որ երկրորդ պարբերությունում $2s$ և $2p$ օրբիտալներն ըստ մեծության նույն կարգի են: Այդ օրբիտալների բնակեցվածությունն է որոշում լիթիումից մինչև նեոն ընկած տարրերի քիմիական հատկությունները, ուստի և դրանք հատուկ անվանում են ստացել:

Լիտվին կամ մասամբ զբաղեցված բոլոր այն արտաքին օրբիտալները, որոնց էներգիաներն ըստ մեծության համեմատելի են, կոչվում են վալենտային օրբիտալներ, իսկ դրանցում գտնվող էլեկտրոնները՝ վալենտային էլեկտրոններ:

Ինչպես տեսանք, լիթիումն ունի ընդամենը մեկ վալենտային էլեկտրոն և իր չզբաղեցված օրբիտալներում կարող է տեղավորել ևս յոթ էլեկտրոն: Ածխածինն ունի չորս վալենտային էլեկտրոն, ևս չորսը կարող է տեղավորել իր չզբաղեցված վալենտային օրբիտալներում: Ֆտորը լիթիումի յուրատեսակ հայելային անդրադարձումն է, ունի յոթ վալենտային էլեկտրոն, կարող է չզբաղեցված օրբիտալում ընդունել ևս մեկին: Այս տվյալները հետագայում մեզ շատ կօգնեն քիմիական կապերի բնույթն ու դրանց առաջացման օրինաչափություններն ընկալելու հարցում:

Երրորդ պարբերությունը սկսվում է երկու տարրերով (*Na*, *Mg*), որոնց լրացուցիչ էլեկտրոնները տեղադրվում են արտաքին էլեկտրոնային շերտի S ենթամակարդակում: Նման տարրերը կոչվում են S տարրեր: Այնուհետև հաջորդում են վեց տարրեր (Al -ից մինչև Ar) որոնց մոտ սկսում է ձևավորվել արտաքին էլեկտրոնային շերտի p ենթամակարդակը: Դրանք p տարրերի ատոմներն են: Երկրորդ և երրորդ պարբերությունների տարրերի արտաքին էլեկտրոնային

շերտի կառուցվածքները համանման են: Այլ կերպ ասած՝ միջուկի լիցքի աճին զուգընթաց ատոմների արտաքին թաղանթների էլեկտրոնային կառուցվածքը պարբերաբար կրկնվում է: Ինչպես հայտնի է, ատոմների էլեկտրոնային կառուցվածքը պայմանավորում է տարրերի և նրանց միացությունների հատկությունները: Դրանով է պայմանավորված պարբերական օրենքի էությունը, այն է՝

տարրերի և նրանցից առաջացած պարզ և բարդ միացությունների հատկությունները պարբերական կախման մեջ են նրանց միջուկի լիցքից:

Քվանտային թվերի համադրությունը մեզ հուշում է, որ երրորդ պարբերությունը պետք է բաղկացած լինի 18 տարրից: Այնինչ արգոնի ատոմի մոտ $3d$ ենթամակարդակը մնում է չլրացված: Սակայն արգոնին հաջորդող տարրերի՝ K -ի և Ca -ի մոտ 3-րդ էլեկտրոնային շերտի լրացումը ժամանակավորապես դադարում է, և սկսում է ձևավորվել 4-րդ շերտի S -ենթամակարդակը: Էլեկտրոնային թաղանթների նման ձևավորումը հետևում է ***Գլեչկովսկու առաջին կանոնից՝***

ատոմի միջուկի լիցքի մեծացմանը զուգընթաց էներգետիկ մակարդակների լրացումն էլեկտրոններով նախ իրականանում է գլխավոր և օրբիտալային քվանտային թվերի գումարի $(n+l)$ փոքր արժեք ունեցող օրբիտալում, այնուհետև՝ այդ գումարի մեծ արժեք ունեցող օրբիտալում:

Հետևաբար $4S$ ենթամակարդակը $(n+l=4)$ պետք է լրացվի ավելի շուտ, քան $3d$ -ն $(n+l=5)$: Հարց է ծագում, թե սկանդիումի ատոմի մոտ $3d$ և $4p$ ենթամակարդակներից ո՞րն է լրացվելու ավելի շուտ, քանի որ $(n+l)$ գումարը ենթամակարդակներում

նույն $n + l = 5$: Նման դեպքերում առաջնորդվում ենք *Կլեյկովսկու երկրորդ կանոնով*

$(n + l)$ գումարի միևնույն արժեքի դեպքում առաջին հերթին լրացվում է n գլխավոր քվանտային թվի մեծ արժեք ունեցող մակարդակը:

3d ենթամակարդակի լրացումն սկսվում է Sc-ից դեպի Zn-ը: Դրանք d տարրերի ատոմներն են: Քանի դեռ շարունակվում է 3d ենթամակարդակի լրացումը, տարրերի քիմիական հատկությունները շատ քիչ են փոխվում, քանի որ, ինչպես կոտեսները հետազայում, այդ հատկությունները հիմնականում պայմանավորված են արտաքին էլեկտրոնային թաղանթով: Sc-ից մինչև Zn-ն ընկած մետաղները կազմում են շատ մոտ քիմական հատկություններով տարրերի ընտանիք, որոնք կոչվում են *անցումային մետաղներ*, ավելի հստակ՝ այդ տասը տարրերից բաղկացած շարքը կոչվում է *առաջին անցումային պարբերություն*: Պարբերության հարևան տարրերի միջև առկա է քիմիական հատկությունների զգալի նմանություն, որը պայմանավորված է նրանց արտաքին էլեկտրոնային օրբիտալի կառուցվածքի նմանությամբ (տե՛ս համապատասխան տարրերի էլեկտրոնային կառուցվածքները II հավելվածում):

Անցումային տարրերի բնութագրիչ յուրահատկությունը $n's$, $(n-1)d$ օրբիտալներում վալենտային էլեկտրոնների առկայությունն է:

Ընդ որում՝ այդ մակարդակների էներգիաների արժեքները մոտ են միմյանց: Չլրացված d օրբիտալի առկայությունը պայմանավորում է այս տարրերին բնորոշ հատկությունների հայտածումը, ինչպիսին է, օրինակ, *փոփոխական վալենտականությունը*: Հարկ է նշել, որ d^{10} կոնֆիգուրացիայի առկայությունն ատոմի կազմում ավելացնում է նրա կայունությունը. այն շատ կայուն կոնֆիգու-

րացիա է: Դա է պատճառը, որ պղինձը, արծաթը և ոսկին հակված են ցուցաբերելու 1-ի հավասար վալենտականություն:

Այնուհետև սկսում է լրացվել 4 *p* ենթամակարդակը (տարրերը՝ սկսած *Ga* -ից մինչև *Kr* -ը): Կրիպտոնի ատոմի արտաքին էլեկտրոնային շերտի բաղադրությունը՝ ns^2np^6 , նույնն է, ինչ որ նախորդող ազնիվ գազերի՝ *Ne* -ի և *Ar* -ի բաղադրությունները: *K* -ից մինչև *Kr* ընկած տարրերը կազմում են **առաջին երկար պարբերությունը**:

Նույն ձևով ձևավորվում է 5-րդ պարբերությունը: Վերոհիշյալ օրինաչափությամբ այն ներառում է **երկրորդ անցումային շարքը**:

6-րդ պարբերությունում 6*s* ենթամակարդակի լրացումից հետո սկսվում է 4*f* ենթամակարդակի լրացումը (*f* տարրեր): Քանի որ այդ տարրերի դեպքում արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը 6-րդն է, իսկ հաջորդական տարրերի մոտ լրացվում է խորքում տեղադրված 4-րդ մակարդակը, այսինքն՝ նրանց երկու արտաքին օրբիտալները լրիվ նույնն են, ուստի այդ տարրերի քիմիական հատկությունները չափազանց նման են այդ շարքի առաջին անդամի՝ լանթանի հատկություններին, այդ պատճառով դրանք տեղադրված են պարբերական համակարգի նույն վանդակներում: Այդ տարրերը կոչվում են **լանթանոիդներ**:

Լանթանոիդների ընդհանուր կառուցվածքը հետևյալն է՝

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d - 6s^2 :$$

Այս տարրերի նմանությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ միանգամայն նույնական արտաքին էլեկտրոնային ենթամակարդակի պայմաններում նրանք միմյանցից տարբերվում են ատոմի խորքում տեղակայված 4*f* շերտի բաղադրությամբ:

7-րդ պարբերությունում նմանօրինակ *f* տարրերը կոչվում են **ակտանոիդներ**: Սրանց հատկությունները շատ ավելի նման են, քան անցումային տարրերին: Դրանք ևս տեղադրված են պարբերական համակարգի նույն վանդակներում: 4*f* - ից հետո սկսվում է 5*d* -ի

լրացումը, իսկ այնուհետև՝ 6 p -ինը, որի ավարտից հետո լրանում է 6-րդ պարբերությունը:

7-րդ պարբերությունը լրացված չէ, քանի որ միջուկի մեծ լիցք ունեցող տարրերը շատ անկայուն են (նրանց մոտ հեշտությամբ ընթանում են միջուկային ռեակցիաներ):

Ուրանին հաջորդող տարրերը ստացված են արհեստականորեն և ռադիոակտիվ են:

Նոր տարրերի հայտնագործումը շարունակվում է ընդհուպ մինչև մեր օրերը: Վերջերս Ռուսաստանի Դուբնա քաղաքի Միջուկային հետազոտությունների միացյալ ինստիտուտի աշխատակից, հայագ-գի գիտնական **Յու. Յ. Հովհաննիսյանի** կողմից հայտնաբերվեց 118-րդ տարրը, որի միջազգային անվանումն է **oganesson**: Ի դեպ, նա նաև օգանեսոնին նախորդող մի քանի այլ տարրերի հայտնաբեր-ման հեղինակն է:

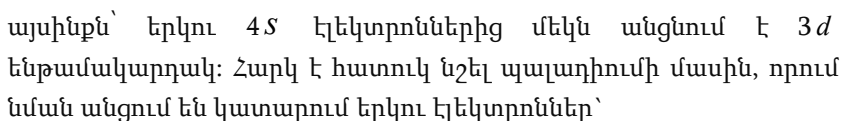
Հարկ է նշել, որ ռադիոմիև հաջորդող տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները չեն կարող որոշվել հավաստիորեն: Այդ տար-րերից մի քանիսը ստացվել են միկրոքանակներով, ուստի նրանց շատ բարդ սպեկտրների վերլուծությունը դերևս ավարտուն չէ: Նշենք նաև, որ էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաների վերաբերյալ տվյալները վերաբերում են գազային փուլում գտնվող մեկուսացված ատոմներին կամ իոններին: Տվյալ տարրի էլեկտրոնային կոնֆի-գուրացիան կարող է միանգամայն այլ լինել, եթե նրա իոնը գտնվում է պինդ մարմնում կամ լուծույթում:

Կլեչկովսկու կանոնների համաձայն՝ տարրերի ենթամակար-դակների լրացումն իրականանում է հետևյալ հաջորդականու-թյամբ՝

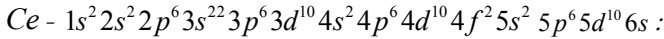
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p
7s 5f 6d 7p :

1.10. Ատոմի էլեկտրոնային ամպի կառուցվածքի վերաբերյալ պատկերացումների էվոլյուցիան: 1-3 մակարդակների էներգետիկական դիագրամը

Պղնձի էլեկտրոնային բանաձևը հետևյալն է՝



Կլեչկովսկու կանոնից շեղվելու երկրորդ տարբերակն այն է, որ նախքան $4f$ ենթամակարդակի լրանալը մի էլեկտրոն անցնում է $5d$ ենթամակարդակ: Հաջորդ տարրի՝ ցերիումի մոտ $5d$ ենթամակարդակն ազատվում է, և երկու էլեկտրոններն էլ տեղակայվում են $4f$ ենթամակարդակում՝



Նման ձևով 7-րդ պարբերությունում ակտինիումի մոտ վերջին էլեկտրոնը տեղակայվում է $6d$ ենթամակարդակում (այլ ոչ թե $5f$ - ում, ինչպես հետևում էր Կլեչկովսկու կանոններից):

Եվ այսպես, պարբերությունը տարրերի հաջորդական շարք է, որոնց ատոմները տարբերվում են արտաքին շերտում պարունակվող էլեկտրոնների թվով: Յուրաքանչյուր պարբերություն սկսվում է բնորոշ մետաղով և ավարտվում ազնիվ գազով:

Պարբերության համարը համընկնում է արտաքին էլեկտրոնային մակարդակի գլխավոր քվանտային թվին:

Տարրերի պատկանելիությունը խմբերին և նրանց բաժանումը ենթախմբերի կախված են արտաքին երկու շերտերի կառուցվածքից: Պարբերական համակարգի յուրաքանչյուր սյունակ համախմբում է այն տարրերը, որոնց քիմիական հատկությունները նույնն են: Այդ շերտերում, էլեկտրոնների թվից կախված, պարբերական համակարգի տարրերը բաժանված են 8 խմբի: Խմբի համարը համընկնում է տարրի վալենտային էլեկտրոնների թվին:

Վալենտային են նախ ns էլեկտրոնները (n -ը արտաքին էլեկտրոնային շերտի համարն է), ապա $(n-1)d$ էլեկտրոնները:

Յուրաքանչյուր խմբում գլխավոր ենթախումբ են կազմում s և p տարրերը, իսկ երկրորդական ենթախումբ՝ d և f տարրերը:

Միևնույն խմբի ատոմները քիմիական հատկություններով իրար նման են, չնայած որ նրանց չափերը զգալիորեն տարբերվում են: Քիմիական հատկությունների այսպիսի նմանությունը մեկ պարբերության ներսում պայմանավորված է վալենտային օրբիտալների միանման բնակեցվածությամբ (իոնացման պոտենցիալների մոտիկ արժեքներով):

Որպես օրինակ դիտարկենք պարբերական համակարգի երկրորդ և վեցերորդ խմբերի գլխավոր ենթախմբերի տարրերը: Աղյուսակ 1-ում բերված են հողալկալիական մետաղների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները (օրբիտալային բնակեցվածությունը), ինչպես նաև իոնացման առաջին երեք պոտենցիալները:

Աղյուսակ 1

Հողալկալիական տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաներն ու իոնացման էներգիաները (ԿԿա/մոլ)

Էլեկտրոնային կառուցվածքը		E_1	E_2	E_3
Be	$1s^2 2s^2$	215	420	3548
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	176	346	1847
Ca	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	141	274	1181
Sr	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$	131	254	1005
Ba	$4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$	120	231	819
Ra	$5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2$	122	234	

Ինչպես տեսնում ենք, վալենտային օրբիտալում յուրաքանչյուր տարր պարունակում է նույն բնույթի երկու էլեկտրոն, և վալենտային օրբիտալների գերակշռող մասը մնում է ազատ: Համեմատաբար փոքր էներգիա ծախսելով, յուրաքանչյուր ատոմից կարելի է հեռացնել երկու էլեկտրոն, սակայն արդեն հաջորդ իոնացման համար կպահանջվի անհամեմատ ավելի մեծ էներգիա, որովհետև այն իրականացվելու է երկրիցք դրական իոնից: Էլեկտրոնային կառուցվածքների այս նմանությամբ են հենց պայմանավորված այս տարրերի զարմանալիորեն նման քիմիական հատկությունները:

Աղյուսակ 2-ում բերված են թթվածնի ենթախմբի տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները և իոնացման առաջին երեք պոտենցիալները:

Աղյուսակ 2

Թթվածնի ենթախմբի տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաներն ու իոնացման էներգիաները (կկալ/մոլ)

Էլեկտրոնային կառուցվածքը	E_1	E_2	E_3
O $1s^2 2s^2 2p^4$	314	810	1266
S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	239	540	807
Se $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$	225	496	738
Te $3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$	208	429	720
Po $4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	194	447	630

Այստեղ վալենտային օրբիտալները գրեթե լրիվ բնակեցված են, տարրերից յուրաքանչյուրի օրբիտալներում կարելի է տեղավորել միայն երկու էլեկտրոն, իսկ շարունակելու դեպքում տեղի կունենա էներգիայի կտրուկ փոփոխություն: Այս տարրերն իրար նման են, սակայն բոլորովին նման չեն հողալկալիական մետաղներին:

Հողալկալիական մետաղներից (երկրորդ խմբի գլխավոր ենթախմբի տարրերից) յուրաքանչյուրը, օրինակ, ունի բավականին թույլ կապված երկու վալենտային էլեկտրոն և զգալի թվով դատարկ վալենտային օրբիտալներ: Բսկ թթվածնանման յուրաքանչյուր տարր ունի բավականին ուժեղ կապված վեց վալենտային էլեկտրոն, իսկ լրիվ դատարկ վալենտայինն ոչ մի օրբիտալ չունի:

Հենց այս գործոններն են, որ պայմանավորում են տարրերի քիմիական հատկությունների նմանությունը մի ենթախմբում և խիստ տարբերությունը խմբերի միջև: Սակայն խմբի ներսում նկատվում են մասնակի տարբերություններ, որոնք կապված են մի այլ գործոնի՝ ատոմների չափերի հետ: Ոչ մետաղական տարրերի ատոմները հագեցման դեպքում ունենում են էլեկտրոնների օկտետներ:

Այսպիսով՝ մեկնաբանեցինք պարբերականության օրենքը: Ինչպես կտեսնենք առաջիկայում, այդ հանգամանքը առավելագույնս կոյուրացնի քիմիական կապերի բնույթի ընկալումը զանազան մոլեկուլներում:

Թեստային հարցեր և վարժություններ 1-ին գլխի վերաբերյալ

1. Քիմիական տարրի սահմանումը: Դրանց տարածվածությունը տիեզերքում:
2. Համիլտոնյանը և Շրեդինգերի հավասարումը ազատ մոլեկուլի համար:
3. Տարրերի պարբերական համակարգ ի կառուցվածքը:
4. Տարրերի հատկությունների կախումը պարբերական համակարգում նրանց գրաված դիրքից:
5. Պաուլիի սկզբունքը: Հունդի կանոնը:
6. Բոտտոպներ:
7. Պատկերել հետևյալ ատոմների էլեկտրոնների բաշխման սխեմաները քվանտային բջիջներում՝ բոր (5), ֆտոր (9), ալյումին (13) և կալիում (19) (փակագծերում բերված են համապատասխան տարրերի կարգաթվերը):
8. Ներկայացնել հետևյալ ատոմային համարներով տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները՝ 19 – K; 20 – Ca; 8- O; 29 – Cu; 47 Ag:
9. Ներկայացնել հետևյալ ատոմների և իոնների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները՝ Na⁺; Mg²⁺; Ag; Si; P; S; S²⁻; Cl⁻; Ar:
10. Բերել Կլեյզկովսկու I կանոնի կիրառման օրինակներ:
11. Բերել Կլեյզկովսկու II կանոնի կիրառման օրինակներ:
12. Ներկայացնել հետևյալ կատիոնների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները՝ Mn²⁺; Cu⁺; Cu²⁺; Zn²⁺: Նրանց կարգաթվերն են՝ Mn – 25; Cu – 29; Zn – 30: Ո՞ր ազնիվ գազերի հետ են նրանք իզոէլեկտրոնային կապի մեջ:
13. Պարբերական համակարգի 1-ին Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
14. Պարբերական համակարգի 2-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
15. Պարբերական համակարգի 3-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
16. Պարբերական համակարգի 4-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:

17. Պարբերական համակարգի 5-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
18. Պարբերական համակարգի 6-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
19. Պարբերական համակարգի 7-րդ Ա-խմբի տարրերի ընդհանուր բնութագիրը:
20. Տարբերությունը գլխավոր և երկրորդական ենթախմբերի տարրերի միջև:
21. Ատոմների հիմնական և վալենտային վիճակները: Մեկնաբանել սպիններով:
22. Կազմեք 16, 24, 34 և 74 կարգաթվերով տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները և վալենտային օրբիտալները էլեկտրոններով համալրվելու սխեմատիկ պատկերները նորմալ և գրգռված վիճակներում:
23. Կազմեք էներգետիկ մակարդակներում էլեկտրոնների բաշխման պատկերը CI ատոմում և CF իոնում:
24. Կազմեք 8, 12, 16 և 21 կարգաթվերով էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները և վալենտային օրբիտալները էլեկտրոններով համալրվելու սխեմատիկ պատկերները նորմալ և գրգռված վիճակներում:
25. Մեկնաբանեք, 25 և 53 կարգաթվերով տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները, քիմիական հատկությունները և առավելագույն վալենտականությունները:
26. Կարգաթվի համաձայն ներկայացրեք սիլիցիումի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան նորմալ և գրգռված վիճակներում:

ԳԼՈՒԽ 2. ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐ

2.1. Ինչո՞ւ են գոյանում մոլեկուլները

Մոլեկուլ հասկացության հեղինակը ռուս գիտնական Լոմոնոսովն է: Ըստ նրա՝

մոլեկուլը նյութի այն փոքրագույն կայուն մասնիկն է, որը պահպանում է նրա հիմնական քիմիական հատկությունները:

Այս սահմանումը արդիական է նույնիսկ մեր օրերում: Ֆիզիկայի ժամանակակից տեղեկագրերում մոլեկուլի սահմանումը հետևյալն է՝

մոլեկուլը նյութի այն փոքրագույն կայուն մասնիկն է, որն օժտված է նրա քիմիական հատկություններով:

Մոլեկուլների չափերը փոխվում են 10^{-10} մ-ից մինչև 10^{-7} մ-ի սահմաններում: Նրանց թիվը նյութում հսկայական է. 1մ^3 ծավալով պինդ կամ հեղուկ նյութում պարունակվող մոլեկուլների թիվը 10^{28} կարգի է, իսկ 1մ^3 ծավալով գազային նյութում՝ 10^{25} :

Մոլեկուլը բաղկացած է քիմիական կապերով միմյանց միացած ատոմներից: Ատոմների թիվը մոլեկուլներում հանում է երկուսից մինչև մի քանի միլիոնի (սպիտակուցներում, բնական և սինթետիկ պոլիմերներում և այլն): Եթե մոլեկուլը բաղկացած է մոտավորապես հազարից ավելի կրկնվող միավորներից, ապա այն անվանվում է **մակրոմոլեկուլ**: Ազնիվ գազերի ատոմները հաճախ անվանում են **միատոմ մոլեկուլներ**: Դրանց մոտ մոլեկուլ և ատոմ հասկացությունները համընկնում են:

Տեսնենք, թե ինչու են ատոմներից գոյանում մոլեկուլներ:

Մոլեկուլների առաջացման հնարավորությունը բացատրվում է այն հանգամանքով, որ մոլեկուլի՝ որպես ատոմների համակարգի

ներքին էներգիան ավելի փոքր է մեկուսացված վիճակում այդ ատոմների ունեցած ներքին էներգիաների գումարից: Գործում է բնության հիմնական օրենքը, այն է՝ եթե ինչ-որ երևույթ ընթանում է ինքնաբերաբար, նշանակում է այն ձեռնադրում է բնությանը: Քիմիական կապերի առաջացումը ևս ենթարկվում է այս կանոնին: Ահա թե ինչու է միշտ էներգիա անջատվում, երբ առանձին ատոմներից գոյանում են կայուն մոլեկուլներ: Այդ էներգիան քիմիկոսների կողմից կոչվում է **կապի էներգիա**. որքան մեծ է այն, այնքան ամուր է գոյացած կապը:

Թերմոդինամիկայից հայտնի է, որ քիմիական փոփոխություններ ինքնաբերաբար ընթանում են միայն այն դեպքում, եթե այդ փոփոխությունների հետևանքով մեծանում է համակարգի անկարգավորվածությունը (**էնտրոպիան**): Այն կարող է աճել համակարգի մասնիկների դիրքի կամ շարժման անկարգավորվածության մեծացման հաշվին: Եթե, օրինակ, գազային փուլում գտնվող որևէ տարրի երկու ատոմներ միանում են միմյանց՝ գոյացնելով դարձյալ գազային փուլում գտնվող երկատոմ մոլեկուլ, ապա համակարգի դիրքային անկարգավորվածությունը նվազում է, որովհետև ելակետային երկու մասնիկների փոխարեն ունենում ենք մեկ մասնիկ: Այսինքն՝ դիրքային անկարգավորվածությունը էական ազդեցություն չպետք է թողնի քիմիական կապի առաջացման վրա: Համակարգի էնտրոպիան կարող է աճել շարժման անկարգավորվածության աճի հաշվին: Սակայն այս դեպքում ռեակցիան պետք է էկզոթերմիկ լինի: Դա կարող է լինել միայն այն դեպքում, եթե վերջնանյութերի էներգիան փոքր լինի ելանյութերի գումարային էներգիայից, այսինքն՝ քիմիական փոխազդեցությունն ընթանում է համակարգի էներգիայի նվազման հաշվին, ընդ որում՝ այդ էներգիան անջատվում է ջերմության ձևով:

Փորձենք պարզել, թե քիմիական փոխազդեցության ժամանակ ինչն է համակարգի էներգիայի նվազման պատճառը: Տարրերի էլեկտրոնների և միջուկների գումարային էներգիան հավասար է

նրանց միջին կինետիկ ($\overline{K}$) և պոտենցիալ ($\overline{U}$) էներգիաների գումարին՝

$$\overline{E} = \overline{K} + \overline{U}$$

Պարզելու համար, թե այս էներգիաներից որն է գերակշռում քիմիական կապի գոյացման դեպքում, օգտվենք **Վիրիալի թեորեմից**։ Ինչպես գիտենք, եթե համակարգում գործող ուժերը պայմանավորված են միայն էլեկտրաստատիկական ձգողությամբ և վանողությամբ, ապա դա հավաստում է, որ միջին կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաների միջև գործում է հետևյալ պարզ առնչությունը՝

$$\overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{U}$$

Ճիշտ է, աստմներում և մոլեկուլներում, բացի էլեկտրաստատիկական ուժերից, գործում են նաև միջուկային՝ սպինների գոյությամբ պայմանավորված **մագնիսական** և գրավիտացիոն՝ **զանգվածների** գոյությամբ պայմանավորված ուժեր, սակայն դրանց ազդեցությունը համակարգի լրիվ էներգիայի վրա շատ փոքր է, ուստի մենք իրավասու ենք Վիրիալի թեորեմն օգտագործելու մեր դատողություններում։

Վերջին հավասարումը կիրառենք երկու միավալենտ տարրերի միջև քիմիական կապի գոյացման դեպքը քննարկելու համար։ Մինչև ռեակցիան, որը մենք կանվանենք 1 վիճակ, ունենք միմյանցից բավականաչափ հեռացված երկու ատոմ, որոնցից յուրաքանչյուրն ունի միջին $\overline{K}$ կինետիկ և $\overline{U}$ պոտենցիալ էներգիաներ։ Քանի որ փոխազդող ատոմները երկուսն են, ուստի 1 վիճակում ունենք համապատասխանաբար $\overline{K}_1 = 2\overline{K}$ և $\overline{U}_1 = 2\overline{U}$ կինետիկ ու պոտենցիալ էներգիաներ։ Ռեակցիայի հետևանքով գոյանում է երկատոմ մոլեկուլ (2 վիճակ), որի կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաներն են համապատասխանաբար $\overline{K}_2 = \overline{K}'$ և $\overline{U}_2 = \overline{U}'$:

Վիրիալի թեորեմը ճշմարիտ է ինչպես ելակետային, այնպես էլ վերջնական վիճակների համար՝

$$\overline{K}_1 = -\frac{1}{2}\overline{U}_1 \quad \text{և} \quad \overline{K}_2 = -\frac{1}{2}\overline{U}_2 \quad \left(\text{կամ } \overline{K}' = -\frac{1}{2}\overline{U}' \right) :$$

Տեսնենք, թե ինչպես է փոխվում էներգիան, երբ համակարգը 1 վիճակից անցնում է 2 վիճակին, այսինքն, երբ ի սկզբանե ազատ ատոմները մոլեկուլ են գոյացնում՝

$$\Delta \overline{K} = \overline{K}_2 - \overline{K}_1 \quad \text{և} \quad \Delta \overline{U} = \overline{U}_2 - \overline{U}_1 :$$

Կատարենք համապատասխան տեղադրումներ՝

$$\Delta \overline{K} = \overline{K}_2 - \overline{K}_1 = \left(-\frac{1}{2}\overline{U}_2 \right) - \left(-\frac{1}{2}\overline{U}_1 \right) = -\frac{1}{2}(\overline{U}_2 - \overline{U}_1) = -\frac{1}{2}\Delta \overline{U} :$$

Ստացված արդյունքը տեղադրենք լրիվ էներգիայի արտահայտության մեջ՝

$$\Delta \overline{E} = \Delta \overline{K} + \Delta \overline{U} = \left(-\frac{1}{2}\Delta \overline{U} \right) + \Delta \overline{U} = \frac{1}{2}\Delta \overline{U}$$

կամ

$$\Delta \overline{E} = \Delta \overline{K} + \Delta \overline{U} = \Delta \overline{K} + (-2\Delta \overline{K}) = -\Delta \overline{K} :$$

Այդ դեպքում՝

$$\Delta \overline{E} = \frac{1}{2}\Delta \overline{U} = -\Delta \overline{K} :$$

Լրիվ էներգիայի փոփոխությունը պետք է ունենա նույն նշանը, ինչ որ պոտենցիալ էներգիայի փոփոխությունը:

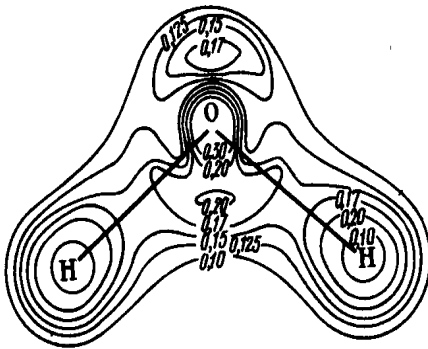
Եվ այսպես,

համակարգի լրիվ էներգիան՝ $\Delta \overline{E}$ -ն, կարող է նվազել, այսինքն՝ կարող է կապ առաջանալ միայն այն դեպքում, երբ $\Delta \overline{U}$ -ն փոքրանում է: Միաժամանակ փոխվում է նաև կինետիկ էներգիան, սակայն նրա փոփոխությունը միշտ ունի հակառակ նշան և մեծությամբ կրկնակի փոքր է:

Այսպիսով՝ քիմիական կապեր կարող են գոյանալ միայն այն դեպքում, երբ համապատասխան ատոմների մերձեցումն ուղեկցվում է էլեկտրոնների և միջուկների պոտենցիալ էներգիայի նվազումով:

Քիմիայի ամենակարևոր խնդիրը քիմիական կապի տեսությունն է: Ժամանակակից փորձարարական մեթոդները հնարավորություն են տալիս փորձնականորեն որոշելու ատոմային միջուկների տարածական բաշխումը նյութում: Ատոմային միջուկների տվյալ տարածական բաշխմանը համապատասխանում է էլեկտրոնային ամպի որոշակի բաշխում: Էլեկտրոնային ամպի տարածական բաշխման պարզաբանումը, ըստ էության, հենց տվյալ նյութում քիմիական կապի նկարագրությունն է: Ինչպես կոտենսենք հետագայում, դրա համար հարկավոր է ճշգրտորեն լուծել Շրեդինգերի հավասարումը:

Քիմիական կապի կարևորագույն բնութագրիչներն են *կապի էներգիան, կապի երկարությունը, վալենտային անկյունները*, ինչպես նաև նյութի փորձնականորեն որոշվող *մագնիսական, օպտիկական, էլեկտրական* և այլ հատկությունները: Դրանք բոլորը կախված են էլեկտրոնային ամպի խտության տարածական բաշխման բնույթից, որն առայժմ իրականացված է միայն երկու պրոտոններից և մեկ էլեկտրոնից բաղկացած ջրածնի իոնի համար: Երկու և ավելի թվով էլեկտրոններ պարունակող համակարգերի համար հարկ է լինում օգտվել որոշակի մոտավորություններից:



2.1. Էլեկտրոնային ամպի խտության բաշխումը ջրի մոլեկուլում

Օրինակ՝ էլեկտրոնային ամպի բաշխման մոտավոր մեթոդի արդյունքը ջրի մոլեկուլի համար բերված է 2.1 նկարում: Կոնտուրային գծերը միմյանց են միացնում միևնույն էլեկտրոնային խտությամբ տեղամասերը:

Ելնելով նյութում էլեկտրոնային խտության բաշխման բնույթից՝ տարբերակում են քիմիական կապերի երեք հիմնական տեսակներ՝

կովալենտ, իոնական և մետաղական: Սովորաբար, նյութերից շատերում քիմիական կապը այս տարատեսակների վերադրման արդյունք է:

2.2. Ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները: Նյութի քանակ

Զանգվածի միջազգային միավորը՝ **կիլոգրամը**, հարմար չէ ատոմների և մոլեկուլների զանգվածը գնահատելու համար, քանի որ վերջիններիս փոքրության պատճառով ստացվում են հաշվարկների համար ոչ հարմար թվեր: Ուստի ընդունված է ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները ներկայացնել ոչ թե նրանց բացարձակ արժեքով (կիլոգրամներով), այլ չափայնություն չունեցող հարաբերական թվերով՝ հարաբերական ատոմային (A_r) և մոլեկուլային (M_r) զանգվածներով:

Որպես ատոմային (մոլեկուլային) զանգվածի միավոր ընդունված է ածխածնի ^{12}C իզոտոպի զանգվածի ($m_{^{12}\text{C}}$) $1/12$ մասը (1 գ. ա. մ.)՝

$$A = \frac{m_{^{12}\text{C}}}{12} = (1,66043 \pm 0,00031) \times 10^{-27} \text{ կգ:} \quad (1)$$

Հարաբերական մոլեկուլային զանգված անվանում են տվյալ նյութի մոլեկուլի զանգվածի և 1 գ.ա.մ.-ի հարաբերությունը՝

$$M_r = \frac{m_{\text{մոլ}}}{A} = \frac{m_{\text{մոլ}}}{m_{^{12}\text{C}}} \times 12 \quad (2)$$

որտեղ $m_{\text{մոլ}}$ -ը մոլեկուլի զանգվածի բացարձակ արժեքն է (կգ), ուստի հարաբերական զանգվածը չափայնություն չունեցող մեծություն է:

Համանման բանաձևով որոշվում է նաև հարաբերական ատոմային զանգվածը, եթե (2) բանաձևում $m_{\text{մոլ}}$ -ի փոխարեն տեղադրենք ատոմի զանգվածի բացարձակ արժեքը:

Ատոմային զանգվածների բացարձակ արժեքները հայտնի քիմիական տարրերի համար ընկած են 10^{-25} - 10^{-27} կգ սահմաններում,

իսկ հարաբերական ատոմային զանգվածների արժեքները՝ 1 - 100 սահմաններում:

Հարաբերական մոլեկուլային զանգվածների արժեքների տիրույթը շատ լայն է և ընկած է մեկից մինչև միլիոնավոր (բարձրամոլեկուլային միացությունների դեպքում) գ. ա. մ. սահմաններում:

Միավորների միջազգային համակարգում (ՄՀ) որպես նյութի քանակի չափման միավոր ընդունված է **մոլը**:

Մեկ մոլը նյութի այն քանակն է, որը նույնքան մոլեկուլ է պարունակում, որքան կառուցվածքային տարր (ատոմ) կա ¹²C իզոտոպի 0,012 կգ-ում:

Այսինքն, ըստ սահմանման, ցանկացած նյութի մեկ մոլը պարունակում է հավասար թվով մասնիկներ: Այդ թիվը կոչվում է **Ավոգադրոյի հաստատուն**՝

$$N_A = \frac{0,012 \text{ կգ} / \text{մոլ}}{12 A} = \frac{10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ}}{A} = 6,02 \times 10^{23} \text{ մոլ}^{-1} : \quad (3)$$

A-ն սահմանված է (2.1)-ում:

$$(3)\text{-ից հետևում է, որ } N_A \times A = 10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ} : \quad (4)$$

Մոլը վերաբերում է նյութի կառուցվածքային տարրերի թվին: Ուստի համապատասխան տարրերն անպայման պետք է նշվեն, այլապես նյութի քանակի սահմանումը մոլերով կկորցնի իր իմաստը:

Մոլային զանգված է կոչվում տվյալ նյութի մեկ մոլի զանգվածը՝

$$\mu = m_{\text{մոլ}} \times N_A \left[\frac{\text{կգ}}{\text{մոլ}} \right] \quad (5)$$

որտեղ $m_{\text{մոլ}}$ -ը մոլեկուլի զանգվածն է: Հաշվի առնելով (3)-ը՝ կստանանք՝

$$\mu = m_{\text{մոլ}} \times \frac{10^{-3}}{A} = M_r \times 10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ}$$

որտեղ M_r -ը (2)-ում սահմանված չափայնություն չունեցող մեծությունն է:

Մասնավորապես ածխածնի ^{12}C իզոտոպի մոլային զանգվածը կլինի 12×10^{-3} կգ/մոլ :

Նյութի որոշակի քանակում պարունակվող մոլերի ν թիվը նրա կառուցվածքային տարրերի (մոլեկուլների) n թվի հետ կապված է հետևյալ առնչությամբ՝

$$\nu = \frac{n}{N_A} :$$

Այս առնչության աջ մասի համարիչն ու հայտարարը բազմապատկելով մոլեկուլի զանգվածով և հաշվի առնելով, որ $m = m_{mol} \times n$ (նյութի զանգված) $\mu = m_{mol} \times N_A$, կստանանք՝

$$\nu = m / \mu :$$

Բնականաբար, միկրոաշխարհի հատկություններն ուսումնասիրելիս պետք է կիրառվի նաև երկարության հարմար միավոր: Որպես այդպիսին ֆիզիկայում, ինչպես նաև քիմիայում, ընդունված է **անգստրեմը**՝

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ մ} :$$

(Շվեդ գիտնական Անգստրեմի անվան ճիշտ արտասանությունը Օնգստրեմ է, ուստի այդ հանգամանքը հիշատակելու համար A տառի վրա օղակ է դրվում):

2.3. Ատոմների վալենտային վիճակները

Դիտարկենք պարբերական համակարգի առաջին տարրերի էլեկտրոնային թաղանթները:

Աջ կողմում դուրս են գրված չգույգավորված էլեկտրոնների թիվը և համապատասխան հիդրիդների բանաձևերը: Ըստ մեր շարադրանքի՝ այս տարրերի վալենտականությունները պետք է հավասար լինեն նախավերջին սյունակում բերված թվերին:

Տեսնում ենք, որ, իրոք, H -ը, Li -ը, F -ը և Na -ը միավալենտ են, թթվածինը երկվալենտ է, ազոտը՝ եռավալենտ: Ազնիվ գազերի տարրերը (He, Ne) չեն գոյացնում քիմիական կապեր, քանի որ նրանց բոլոր էլեկտրոնները զույգավորված են, ուստի նրանց վալենտականությունը հավասար է 0-ի: Բացառություն են կազմում Be , B և C ատոմները, որոնց իրական վալենտականությունները նշված են փակագծերում:

Անհամապատասխանության պատճառն այն է, որ մենք ենթադրում ենք, որ քիմիական կապի մեջ մտնելիս ատոմները պահպանում են իրենց էլեկտրոնային թաղանթների կառուցվածքը: Պարզվում է, որ կապ առաջացնելիս, այսինքն՝ վալենտային վիճակներում, ատոմներն ունենում են զրգոված էլեկտրոնային կառուցվածք, որն ապահովում է առավելագույն թվով կապերի գոյացում: Դիտարկենք, օրինակ, ածխածնի ատոմը: **Չզրգոված վիճակում**, որը կոչվում է նաև **հիմնական վիճակ**, նրա գումարային սպինը 1 է, այսինքն՝ նա ունի 2 չզույգավորված էլեկտրոն, սակայն հիմնականում քառավալենտություն է հանդես բերում:

	Տարրը	Էլեկտրոնային կառուցվածքը						Վալենտականությունը	Բնորոշ հիդրիդները
1	H	↑						1	H ₂
2	He	↑↓						0	-
3	Li	↑↓	↑					1	LiH
4	Be	↑↓	↑↓					0 (2)	BeH ₂
5	B	↑↓	↑↓	↑				1 (3)	BH, B ₂ H ₆
6	C	↑↓	↑↓	↑	↑			2 (4)	CH ₄
7	N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		3	NH ₃
8	O	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		2	OH ₂
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		1	FH
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		0	-
11	Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	NaOH
		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		

Դա տեղի է ունենում ատոմի զրգոման հաշվին: s էլեկտրոններից մեկն անցնում է p ենթամակարդակ: Ատոմային սպեկտրների տվյալների համաձայն՝ դրա համար անհրաժեշտ էներգիան 161,5 կկալ/մոլ է: Սակայն էներգետիկ փոխազդեցությունները քննարկելիս հարկավոր է հաշվի առնել տվյալ պրոցեսի ողջ էներգետիկ բալանսը: Բանն այն է, որ այդպիսի էներգետիկ անցում իրականանալիս ածխածնի գումարային սպինը հավասարվում է 2-ի, այսինքն՝ այն դառնում է քառավալենտ: Այս դեպքում էլեկտրոնները գտնվում են տարբեր տիրույթներում, և միջէլեկտրոնային վանումը փոքր է լինում: Եթե համարենք, որ $C-H$ կապի էներգիան հավասար է մեթանի (CH_4) մոլեկուլի դիսոցման էներգիայի քառորդին, ապա կստանանք $374:4=93$ կկալ/մոլ: Հետևաբար երկու նոր կապ գոյացնելիս տեղի է ունենում $93,2=186$ կկալ/մոլ էներգիայի խնայողություն, որը 24,4 կկալ/մոլ-ով գերազանցում է այն էներգիան, որն անհրաժեշտ է ածխածնի էլեկտրոնը $2s$ վիճակից $2p$ վիճակ տեղափոխելու համար:

Նույն ձևով են բացատրվում նաև այլ տարրերի վալենտականությունները: Որպեսզի ստացվի, ասենք, քառավալենտ թթվածին կամ հնգավալենտ ազոտ, էներգիայի շատ ավելի մեծ ծախս է անհրաժեշտ, որովհետև էլեկտրոնը վերոհիշյալ դեպքերում պետք է տեղափոխվի $2s$ վիճակից $3s$ վիճակ (ազոտի համար) և $2p$ վիճակից $3s$ վիճակ (թթվածնի համար): Այսպիսի դեպքերում փոխվում է գլխավոր քվանտային թիվը, որի համար անհրաժեշտ էներգիան այնքան շատ է, որ կորուստը չի փոխհատուցում լրացուցիչ կապերի գոյացման դեպքում էներգիայի հավելումը:

Երրորդ պարբերությանն անցնելիս վալենտականությունը մեծացնելու համար լրացուցիչ հնարավորություններ են առաջանում $3s$ և $3p$ էլեկտրոնների՝ $3d$ վիճակի անցման շնորհիվ: Այսպիսի անցումներն էներգետիկորեն ձեռնտու են, որովհետև գլխավոր քվանտային թիվը չի փոխվում: Օրինակ՝ ֆոսֆորը, ծծումբը և քլորը

կարող են ցուցաբերել խմբի համարին հավասար վալենտականություն:

$P 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$ (վալենտականությունը՝ 5)

$S 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$ (վալենտականությունը՝ 6)

$Cl 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$ (վալենտականությունը՝ 7)

Կովալենտ կապերի թվի աճն ուղեկցվում է էներգիայի ավել մեծ քանակի անջատումով, քան այն էներգիան է, որն անհրաժեշտ է ատոմի՝ զրգոված վիճակի անցնելու համար:

Վերոհիշյալ զրգոված ատոմների էլեկտրոնային բանաձևերում ընդգծված են այն ենթամակարդակները, որոնք պարունակում են միայն չզույգավորված էլեկտրոններ:

Ազոտի, թթվածնի և ֆտորի վալենտականությունները այս մեխանիզմով չեն մեծանում, քանի որ այս ատոմների երկրորդ էներգետիկ մակարդակում չկան ազատ օրբիտալներ, իսկ էլեկտրոնի անցումը երրորդ էներգետիկ մակարդակ անհամեմատ ավելի մեծ էներգիայի ծախս է պահանջում, քան այն էներգիան է, որ անջատվում է լրացուցիչ կապերի գոյացման հաշվին:

Այսպիսով՝ **ատոմների զրգոված ժամանակ էլեկտրոնների անցումն ազատ օրբիտալներ հնարավոր է միայն նույն էներգետիկ մակարդակի սահմաններում:**

Քլորի ատոմի օրինակով կարելի է ցույց տալ, որ վալենտականությունը կարող է լինել նաև փոփոխական՝

	3s	3p	3d	
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	☐ ☐ ☐ ☐ ☐	(վալենտականությունը 1՝ հիմնական վիճակ)
Cl*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$ ☐ ☐ ☐ ☐	(վալենտականությունը 3)
Cl*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ ☐ ☐ ☐ ☐	(վալենտականությունը 5)
Cl*	$\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ☐ ☐	(վալենտականությունը 7)

Ի տարբերություն քլորի՝ ֆտորի վալենտականությունը միշտ հաստատուն է և հավասար է 1-ի, քանի որ նրա վալենտային

երկրորդ էներգետիկ մակարդակում առկա են միայն s և p օրբիտալներ ($F\ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$) :

Լրիվ կամ մասամբ զբաղեցված բոլոր այն բարձրադիր (արտաքին) օրբիտալները, որոնց էներգիաներն ըստ մեծության համեմատելի են, կոչվում են վալենտային օրբիտալներ:

Հարկ է նշել, որ ոչ բոլոր կանխատեսված վալենտականություններն են իրականանում, և հնարավոր են նաև այնպիսի վալենտային վիճակներ, երբ էլեկտրոնի ավելցուկ կամ պակասորդ է լինում: Միաժամանակ էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիա է անջատվում: Եթե խաղակից ատոմի՝ էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիան մեծ է և կարող է փոխհատուցել ածխածնից էլեկտրոն պոկելու համար անհրաժեշտ էներգիան, ապա հնարավոր է ածխածնի անցումն այսպիսի վալենտային վիճակի՝

$C^- 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ - վալենտականությունը՝ 3,

$C^+ 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ - վալենտականությունը՝ 3:

Հնարավոր են լիցքավորված ազոտի հետևյալ վալենտային վիճակները՝

$N^- 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ - վալենտականությունը՝ 2

$N^+ 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ - վալենտականությունը՝ 4:

Այսպիսի վալենտային վիճակ ազոտն ունի ամոնիումի իոնում՝ $(NH_4)^+$, այսինքն՝ N^+ -ի էլեկտրոնային թաղանթը լինում է ածխածնի էլեկտրոնային թաղանթի անալոգը:

Թթվածնի ատոմը կարող է գտնվել միավալենտ ($O^- 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$) և եռավալենտ ($O^+ 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) վիճակներում, ֆտորի ատոմը՝ զրոյական ($F^- 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$) և երկվալենտ ($F^+ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$) վիճակներում:

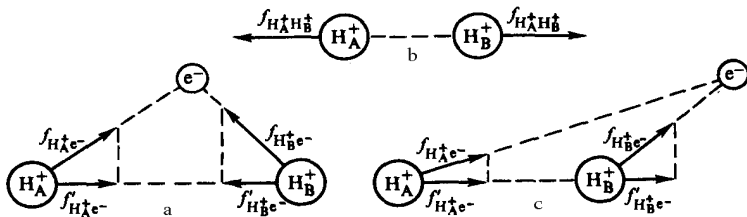
Քլորի բացասական իոնի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան ($Cl^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$) Ar -ի անալոգն է՝ ($Ar 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$), ուստի սովորական պայմաններում վերջինիս նման միացություններ չի գոյացնում:

2.4. Ընդհանուր հասկացողություն քիմիական կապի վերաբերյալ

Նախ սահմանենք մոլեկուլը որպես ատոմների մի որոշ միակցություն, որն օժտված է մի շարք տարբերակիչ հատկություններով: Նշենք նաև, որ մոլեկուլը կարող է բաղկացած լինել ինչպես 2 ատոմներից (պարզ մոլեկուլների դեպքում), օրինակ՝ H_2 , O_2 , Cl_2 և այլն, այնպես էլ միլիոնավոր ատոմներից, ինչպես օրինակ՝ պոլիմերային նյութերում:

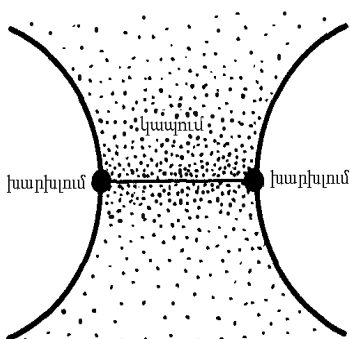
Տեսնենք, թե ինչ ուժեր են ապահովում քիմիական կապի առաջացումը: Քննարկենք ջրածնի իոնը՝ H_2^+ -ը, որը բաղկացած է 2 պրոտոնից և մեկ էլեկտրոնից: Այն բավականին կայուն իոն է: Սպեկտրալ եղանակով մեծ հաջողությամբ ապացուցվում է նրա գոյությունը:

Իհարկե, մոլեկուլում, ինչպես և ատոմում, էլեկտրոնի դիրքն անհնար է ճշգրտորեն որոշել: Քվանտային մեխանիկան տալիս է միայն էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականության բաշխումը: Ժամանակի տվյալ պահին էլեկտրոնը կարող է հայտնաբերվել ջրածնի միջուկներին հարակից կամայական տիրույթներում, որոնցից երկուսը պատկերված են 2.2 նկարում:



2.2. Փոխազդեցությունները H_2 ում. a) էլեկտրոնի դիրքերից մեկը, որը նպաստում է կապի գոյացմանը, b) միջմիջուկային վանողություն, c) էլեկտրոնի դիրքերից մեկը, որը խոչընդոտում է կապի գոյացումը

Նկար 2.2 b-ում պատկերված է միջմիջուկային փոխազդեցությունը: Դրան համապատասխանող f_{AB} ուժն ուղղված է AB առանցքով և ձգտում է միջուկները հեռացնելու միմյանցից: Կայուն համակարգի առաջացման համար, որում փոխազդեցությունների գումարային ուժը հավասար է զրոյի, անհրաժեշտ է, որ այդ



2.3. Կապակցման և խաբխման տիրույթները ջրածնի մոլեկուլային իոնում:

փոխազդեցությունը համակշռվի միջուկների և էլեկտրոնների փոխազդեցությամբ: Նկար 2.2 a-ում պատկերված մասնիկների փոխազդեցության դեպքում էլեկտրոնը ձգվում է դեպի միջուկները f_{Ae} և f_{Be} ուժերով, որոնք հեռավորության փոքրացմանը զուգընթաց աճում են: Այդ ուժերից յուրաքանչյուրի բաղադրիչներից մեկն ուղղված է AB առանցքով: Դրանք համակշռում են միջուկների վանողական ուժերը, ուստի այդ

ուժերի որոշակի փոխհամակցության դեպքում նրանց համագործակարող է հավասարվել զրոյի, ինչն անհրաժեշտ է մոլեկուլի առաջացման համար: Մասնիկների՝ նկար 2.2-ում պատկերված փոխդասավորությունը խոչընդոտում է կապի գոյացումը, քանի որ միջուկների վանողության ուժի հետ նրանց միմյանցից վանում են նաև միջուկ-էլեկտրոն փոխազդեցության ուժերի համապատասխան բաղադրիչները, ինչպես վկայում է նկարի վերլուծությունը: Այսինքն՝ մասնիկների այդպիսի փոխդասավորությունը խոչընդոտում է կապի գոյացումը:

Այսպիսով՝ ելնելով երկու պրոտոնների նկատմամբ էլեկտրոնի հնարավոր դիրքերից՝ կարող ենք եզրակացնել, որ մոլեկուլում գոյություն ունեն կապակցող և խարխուղ տիրույթներ (նկար 2.3): Եթե էլեկտրոնն ընկնի կապակցման տիրույթ, ապա քիմիական կապ կառաջանա, իսկ եթե էլեկտրոնն ընկնում է խարխուղ տիրույթ, ապա քիմիական կապ չի առաջանա: Այլ կերպ ասած՝ քիմիական կապ գոյանում է այն դեպքում, երբ էլեկտրոնը հայտնվում է միջմիջուկային տարածքում՝ կապակցման տիրույթում:

Քիմիական կապը գոյանում է դրական լիցքավորված միջուկների և բացասական լիցքավորված էլեկտրոնների էլեկտրաստատիկական փոխազդեցության շնորհիվ, ինչի հետևանքով համակարգի լրիվ էներգիան նվազում է: Ինչքան ավելի մեծ է այդ պրոցեսում անջատված էներգիան, այնքան ավելի ուժեղ է գոյացած կապը:

Այսպիսով՝ մոլեկուլում հնարավոր փոխազդեցությունների քննարկումը վկայում է, որ վանողական ուժերի առկայության պայմաններում միջուկների՝ համակարգում միասին մնալու համար անհրաժեշտ է, որ կապին մասնակցող էլեկտրոնները ժամանակի մեծ մասն անցկացնեն միջուկների միջև ընկած տիրույթում: Ավելի հստակ՝ քիմիական կապեր կարող են գոյանալ միայն այն դպքում, երբ էլեկտրոնները միաժամանակ գտնվում են երկու կամ ավելի միջուկների մոտակայքում:

2.5. Կապերի առաջացման ընդհանուր սկզբունքները

Թվարկենք այն սկզբունքները, որոնք մենք մտադիր ենք օգտագործել կապերի առաջացման օրինաչափությունները մեկնաբանելու համար:

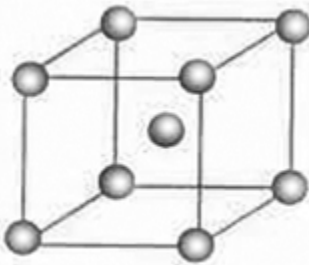
- *Կապեր կարող են գոյանալ այն դեպքում, երբ մեկ կամ մի քանի էլեկտրոններ կարողանում են միաժամանակ գտնվել երկու կամ ավելի միջուկների մոտակայքում:*
- *Կապերի մասնակցում են տարրերի վալենտային էլեկտրոնները՝ այն ամենից հեշտ հեռացվող էլեկտրոնները, որոնք տեղակայված են տարրերի արտաքին (վալենտային) օրբիտալներում:*
- *Կապին մասնակցող էլեկտրոնները տեղակայվում են, այսպես կոչված, մոլեկուլային օրբիտալներում՝ միաժամանակ երկու և ավելի թվով միջուկների մոտակայքում գտնվող օրբիտալներում, որոնք իրենց ծագումով պարտական են կապին մասնակցող ատոմներից յուրաքանչյուրի ատոմային օրբիտալներին:*
- *Պատվիի սկզբունքը գործում է նաև մոլեկուլային օրբիտալների համար. դրանցից յուրաքանչյուրում կարող են գտնվել հակադիր սպիններով երկու էլեկտրոններ:*
- *Երկու ատոմների միջև կապի ամրությունը կախված է այն էլեկտրոնների թվից, որոնք գտնվում են այդ երկուսի համատեղ տիրապետության տակ:*

1915 թ. գերմանացի ֆիզիկոս **Կոսսելը** առաջարկեց քիմիական ռեակցիոնունակության ֆիզիկական բացատրությունը: Նրա մեկնաբանությունների հիմքում ընկած է ատոմի լրացված արտաքին էլեկտրոնային թաղանթի կայունության մասին վարկածը: Ընդ որում՝ Կոսսելը հիմնվում էր Բորի տեսության և Մենդելևի պարբե-

րական օրենքի վրա, ըստ որոնց՝ իներտ գազերի ատոմների 8 էլեկտրոն պարունակող արտաքին թաղանթը քիմիապես հագեցված է՝ կայուն է: Առաջարկվեց վարկած, որ փոխազդեցության հետևանքով ատոմները ձգտում են ձեռք բերելու 8-րդ խմբի տարրերին բնորոշ էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա (օկտետի կանոն):

2.5.1. Մետաղական կապ

Քննարկենք մետաղական կապի առաջացման օրինաչափությունները ամենից բնորոշ մետաղներից մեկի՝ նատրիումի օրինակով: 2.4 նկարում ներկայացված է մետաղական նատրիումի բյուրեղի կառուցվածքը: Նրա բյուրեղում նատրիումի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է 8 համանման ատոմներով:



2.4. Մետաղական նատրիումի բյուրեղի կառուցվածքը

Նատրիումի յուրաքանչյուր ատոմ միջատոմային տարածք է տալիս մեկ վալենտային էլեկտրոն՝ փոխարկվելով Na^+ իոնի: Բյուրեղացանցի հանգույցներում տեղակայվում են այդ իոնները, իսկ միջիոնական տարածքում գոյանում է էլեկտրոնային գազ, որը խոչընդոտում է բյուրեղի քայքայումը: Նման համակարգի առաջացումը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ

նատրիումի, ինչպես նաև մետաղներից շատերի ատոմներում կա վալենտային էլեկտրոնների պակասորդ, այն դեպքում, երբ առկա են բավականին շատ ազատ վալենտային օրբիտալներ:

Կլանելով չնչին էներգիա՝ նատրիումի միակ վալենտային էլեկտրոնը կարող է զբաղեցնել ցանկացած ազատ, էներգետիկորեն բավականին մոտ $3s$ կամ $3p$ օրբիտալներ: Ատոմում հարակից բյուրե-

դահանգույցներում տեղակայված ատոմների վալենտային օրբիտալների փոխադարձ ծածկում է իրականանում, ուստի էլեկտրոնները ազատորեն տեղաշարժվում են մի ատոմից դեպի մյուսը՝ դրանով իսկ կապ ապահովելով մետաղական բյուրեղի ատոմների միջև: Նատրիումի ատոմներին էներգետիկորեն ձեռնտու է կորցնել իրենց միակ վալենտային էլեկտրոնը, քանի որ դրա հետևանքով նրա էլեկտրոնային թաղանթը վերածվում է ազնիվ գազի էլեկտրոնային թաղանթի:

Մետաղային տարրերի ատոմներն արտաքին էներգիական մակարդակում ունեն քիչ թվով էլեկտրոններ, հիմնականում՝ 1 կամ 2, ավելի հազվադեպ՝ 3 կամ 4 էլեկտրոններ: Ոչ մետաղների համեմատ՝ մետաղներն ունեն մեծ ատոմային շառավիղ, որի պատճառով վալենտային էլեկտրոնները թույլ են ձգվում միջուկների կողմից: Բյուրեղային վիճակում մետաղների ատոմները գոյացնում են բյուրեղային ցանց, իսկ նրանց վալենտային էլեկտրոնները ընդհանրացվում են, ինչպես կովալենտային կապի ժամանակ: Սակայն, ի տարբերություն կովալենտ կապի, այդ ընդհանրացումը կատարվում է ոչ թե երկու ատոմների, այլ մետաղի բյուրեղում եղած բոլոր ատոմների միջև: Օրբիտալներն ընդհանրացվելով առաջացնում են բացասական լիցքավորված, այսպես կոչված, ***էլեկտրոնային գազ***, որով կայունացվում է մետաղի դրական իոնների գոյացրած բյուրեղային ցանցը: Մետաղային կապը ապատեղայնացված կապ է, գործում է ոչ թե երկու կամ տվյալ ատոմի շուրջը գտնվող մի քանի ատոմների, այլ մետաղի բոլոր ատոմների միջև: Մետաղային կապին բնորոշ է մետաղական բյուրեղացանցը, որի հանգույցներում մետաղի դրական իոններն են՝ շրջապատված ազատորեն տեղաշարժվող վալենտային էլեկտրոններով: Նման կառուցվածքի շնորհիվ մետաղին բնորոշ է գերազանց ***էլեկտրա- և ջերմահաղորդականությունը***:

Այսպիսով՝ մետաղական կապ գոյացնելու հակված են այն տարրերը, որոնց ատոմները վալենտային օրբիտալներում ունեն սակավաթիվ էլեկտրոններ: Մետաղական կապ ապահովող այդ էլեկտրոններն ընդհարացված են այնքան, որ կարողանում են տեղաշարժվել

ողջ մետաղական բյուրեղով: Գոյանում է քառասյնորեն շարժվող էլեկտրոնային գազ, որի առկայությունը ապահովում է մետաղի մեծ **էլեկտրահաղորդականությունը**: Իրոք, մետաղի հակադիր կողմերում պոտենցիալների տարբերություն գոյացնելու դեպքում էլեկտրոնային գազի մասնիկները ուղղորդված շարժում են կատարում դաշտին հակադիր ուղղությամբ: Ունենում ենք լիցքավորված մասնիկների ուղղորդված շարժում, այսինքն՝ **էլեկտրական հոսանք**: Նման դատողություններով կարող ենք մեկնաբանել նաև մետաղների մեծ ջերմահաղորդականությունը՝ քննարկելով էլեկտրոնային գազի մասնիկների կինետիկ էներգիայի վարքը:

2.5.2. Բոնական կապ

Ըստ Կոսելի տեսության՝ չավարտված, հետևաբար քիմիապես ակտիվ էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող յուրաքանչյուր ատոմ ձգտում է ունենալու ազնիվ գազերին բնորոշ լրացված վալենտային էլեկտրոնային թաղանթ, այսինքն՝ ձգտում են լրացնելու իրենց վալենտային օրբիտալները մինչև 8 էլեկտրոն, բացառությամբ ջրածնի և հելիումի, որոնց լրացված վալենտային օրբիտալը պարունակում է 2 էլեկտրոն:

Դա կարող է իրականացվել կա՛մ ատոմի կողմից արտաքին թաղանթի էլեկտրոնները տալու, կա՛մ պակասող էլեկտրոններն այլ ատոմից ընդունելու միջոցով: Առաջին դեպքում ատոմի գումարային լիցքը դառնում է **դրական**, իսկ երկրորդ դեպքում՝ **բացասական**: Այսպես օրինակ, պարբերական համակարգի առաջին խմբի տարրերի իոնացման էներգիաները (**իոնացման էներգիան չեզոք ատոմից էլեկտրոն պոկելու և այն դրական լիցքավորված իոնի վերածելու համար անհրաժեշտ էներգիան է**) փոքր են, ուստի դրանք հեշտությամբ տալիս են իրենց արտաքին շերտի մեկ էլեկտրոնը և լիցքավորվում դրական լիցքով: Ընդհակառակը՝ 7-րդ խմբի տարրերը, որոնք արտաքին թաղանթում ունեն 7 էլեկտրոն, հեշտությամբ ձեռք

են բերում ևս մեկ էլեկտրոն և լիցքավորվում բացասական լիցքով: Սկզբունքորեն հնարավոր է նաև հակառակ անցումը, որ առաջին խմբի տարրն ընդունի 7 էլեկտրոն և ձեռք բերի ազնիվ գազի էլեկտրոնային կառուցվածք: Սակայն նման անցումներ հնարավոր չեն, քանի որ առաջին խմբի տարրերի՝ համեմատաբար փոքր լիցքով միջուկները ի վիճակի չեն իրենց դաշտում պահելու հակառակ նշանի 7 հավելորդային լիցքեր:

Ըստ Կոսելի՝ էլեկտրոնի փոխանակումից հետո առաջացած դրական և բացասական իոնների *կուլոնյան ձգողության* շնորհիվ էլ առաջանում է *իոնական կապը*:

Եվ այսպես, առաջացած իոնները փոխազդում են միմյանց հետ սովորական *կուլոնյան փոխազդեցությամբ*: Իոնների միջև էլեկտրաստատիկական ձգողական ուժերը չեն հանգեցնում նրանց միավորման, որը տեղի կունենար իոնների՝ կետային լիցքեր լինելու դեպքում: Դրան խանգարում են իոնների լրացված էլեկտրոնային թաղանթների միջև գործող քվանտամեխանիկական բնույթի վանողական ուժերը: Ձգողական և վանողական ուժերի համակշռությամբ պայմանավորվում է այն հեռավորությունը (*քիմիական կապի երկարությունը*), որի վրա մոլեկուլում դասավորվում են փոխազդող իոնների ծանրության կենտրոնները, և որը համապատասխանում է մոլեկուլի էներգիայի նվազագույն արժեքին:

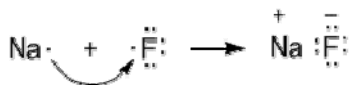
Օրինակ՝ քննարկենք նատրիումի ֆտորիդի գոյացումը: Այս մոլեկուլի գոյացման դեպքում համապատասխան ատոմները ձեռք են բերում մոտակա ազնիվ գազի՝ նեոնի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա: Պատկերավոր դարձնելու համար ներկայացնենք բոլոր երեք տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները: F -ի կարգաթիվը պարբերական համակարգում 9-ն է, իսկ Na -ինը՝ 11-ը: Նրանց մոտակա ազնիվ գազի՝ Ne -ի կարգաթիվը 10-ն է: Փոխազդեցության հետևանքով վերոհիշյալ տարրերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաներն են.

$$9. F: 1s^2 \underline{2s^2 2p^5} + e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 \quad (\text{գումարային լիցքը՝ } -1),$$

$$10. Ne: 1s^2 \underline{2s^2 2p^6} \quad (\text{գումարային լիցքը՝ } 0),$$

11. $\text{Na: } 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1} - e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6$ (զումարային լիցքը՝ +1):

Այս փոխազդեցությունը պատկերենք Լյուիսի ձևով՝



Նատրիումը

ֆտորին է տրամադրում իր արտաքին՝ վալենտային թաղանթում գտնվող մեկ էլեկտրոնը, ֆտորն ընդունում է այն, ինչի հետևանքով երկուսն էլ ձեռք են բերում մոտակա ազնիվ գազի՝ նեոնի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա: Այդ ընթացքում նատրիումը լիցքավորվում է դրական լիցքով, ֆտորը՝ բացասական: Բնականաբար, առաջացած իոնները դարձյալ մնում են նույն նատրիում և ֆտոր տարրերը, քանի որ էլեկտրոնային անցումները չեն փոխում այս տարրերի էությունը՝ պրոտոնների թիվը միջուկում: Առաջացած քիմիական կապի կովալենտ բաղադրիչին՝ օկտետին Na^+F^- մոլեկուլում ավելանում է նաև նատրիումի և ֆտորի իոնների էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը: Դա մեծացնում է քիմիական կապի ամրությունը:

Այժմ դիտարկենք KCl -ի առաջացումը: K -ի կարգաթիվը պարբերական համակարգում 19-ն է, իսկ Cl -ինը՝ 17-ը: Հետևաբար, նրանց չեզոք և էլեկտրոնի փոխանակման հետևանքով առաջացած էլեկտրոնային կառուցվածքները հետևյալներն են՝

17. $\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 + e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (զումարային լիցքը՝ -1),

19. $\text{K} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 s - e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (զումարային լիցքը՝ +1),

այսինքն՝ երկուսն էլ ձեռք են բերում իրենց մոտակա ազնիվ գազի՝

18 կարգաթիվով Ar -ի էլեկտրոնային կառուցվածքը՝

18. $\text{Ar} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (զումարային լիցքը՝ 0):

2.5.3. Կովալենտ կապ

1916թ. **Լյուիսի** կողմից առաջարկվեց կովալենտ կապի վարկածը, որի միջոցով հնարավոր է բացատրել մոլեկուլների առաջացումը նույն կամ նման, չեզոք էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող ատոմների փոխազդեցությամբ՝ ի տարբերություն իոնական կապի, որը գոյանում է միայն իրարից տարբեր ատոմների միջև: Այս վարկածը փորձարարական քիմիայի՝ երկար տարիների ընթացքում հսկայական քանակությամբ տվյալների համախմբման արդյունքն էր: Հաշվի առնելով ազնիվ գազերի ատոմների բարձր կայունությունը՝ ենթադրվեց, որ մնացած տարրերի ռեակցիոնունակությունը պայմանավորված է ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա ձեռք բերելու մղումով:

«**Կովալենտ**» բառում «**կո**» նախդիրը նշանակում է «համատեղ մասնակցություն» իսկ «**վալենտա**» բառի հայերեն թարգմանությունն է՝ «ուժ, ունակություն»: Տվյալ դեպքում նկատի է առնվում ատոմների հատկությունը՝ միանալու այլ ատոմների հետ:

Ըստ Լյուիսի՝ նույն կամ նման էլեկտրոնային կառուցվածքով տարրերը լրացված էլեկտրոնային կառուցվածք ձեռք են բերում ոչ թե մի ատոմից մյուսին էլեկտրոնի անցումով, այլ մի կամ մի քանի **էլեկտրոնային զույգեր ընդհանրացնելու միջոցով**: Էլեկտրոնային զույգեր կազմելուն մասնակցում են կապն առաջացնող երկու ատոմները միաժամանակ՝ յուրաքանչյուր զույգի համար տրամադրելով մեկական էլեկտրոն, որոնք արդեն տեղադրվում են, այսպես կոչված, **մոլեկուլային օրբիտալներում** և երկու փոխազդող ատոմին էլ պատկանում են: Ընդ որում՝ յուրաքանչյուր ատոմ կարող է ստեղծել սահմանափակ թվով կովալենտ կապեր, որոնց քանակը կախված է ատոմի արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը լրացնելու համար անհրաժեշտ էլեկտրոնների թվից: Կովալենտ կապին բնորոշ այս հագեցվածության հատկությունը քիմիայում բնութագրվում է «**վալենտականություն**» (**արժեքականություն**) հասկացությամբ: Եթե մեկ էլեկտրոնային զույգի ընդհանրացման հետևանքով փոխազդող

ատոմները ձեռք չեն բերում ազնիվ գազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, ապա ընդհանրացվում է հաջորդ էլեկտրոնային զույգը, և առաջանում են համալուծ կապեր:

Կովալենտ կապի առաջացման ժամանակ ատոմներն ընդհանրացնում են իրենց վալենտային էլեկտրոնները, այսպես կոչված, **մոլեկուլային օրբիտալներում**, որոնք ձևավորում են երկու ատոմների ատոմային օրբիտալներից: Այդ նոր ամպը պարունակում է ավարտուն էլեկտրոնային թաղանթ և փոխադրվում է ատոմների սեփական չավարտված էլեկտրոնային թաղանթներին: Ոչ վալենտային էլեկտրոնները պատկանում են միայն իրենց միջուկի դաշտին (պատկերավոր ներկայացնելու նպատակով ասենք՝ գտնվում են ատոմային օրբիտալում, պտտվում են իրենց միջուկի շուրջ, չնայած մենք արդեն իսկ գիտենք, որ էլեկտրոններին ոչ մի պտույտ էլ չի վերագրվում), իսկ ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը պտտվում է մոլեկուլային օրբիտալում՝ փոխազդող երկու միջուկների դաշտում:

Դիտարկենք ջրածնի մոլեկուլի առաջացումը ջրածնի երկու ատոմներից: Այս պրոցեսը բնորոշ քիմիական ռեակցիա է, քանի որ մի նյութից՝ ատոմար ջրածնից, գոյանում է այլ նյութ՝ մոլեկուլային ջրածին: Ջրածնի մոլեկուլի առաջացման ժամանակ ջրածնի ատոմների էլեկտրոնային ամպերը միախառնվում են ընդհանրացված էլեկտրոնային ամպի՝ մոլեկուլային օրբիտալի մեջ: Մխեմատիկորեն այն կարող ենք պատկերել այսպես՝

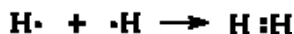


Ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը փոխազդող միջուկներին ծառայում է հավասարապես: Նոր գոյացած էլեկտրոնային թաղանթը նման է մոտակա ազնիվ գազի՝ հելիումի լրացված էլեկտրոնային թաղանթին: Նոր գոյացած համակարգի՝ ջրածնի մոլեկուլի

գումարային էներգիան ավելի փոքր է լինում, քան չկապված ատոմների էներգիաների գումարը: Այդ ընթացքում էներգիայի ավելցուկը անջատվում է ջերմաքանակի տեսքով: Բնականաբար, կապի գոյացումից հետո այլևս հնարավոր չէ տարբերակել ընդհանրացված էլեկտրոնները, քանի որ նրանք նույնական են:

Ջրածինը հավասարակշռության վիճակում ունի միայն մեկ չզույգավորված էլեկտրոն, ուստի նրա վալենտականությունը հավասար է 1-ի: Հելիումի ատոմը նորմալ վիճակում չզույգավորված էլեկտրոններ չունի: Նրա երկու էլեկտրոններն էլ տեղադրված են $1s$ օրբիտալում հակագուգահեռ սպիններով: Հելիումի ատոմի գրգռումը կարող է իրականանալ միայն գլխավոր քվանտային թվի արժեքի փոփոխման միջոցով, սակայն դրա համար պահանջվող էներգիան շատ մեծ է՝ $1672 \text{ կՋ/մոլ } 1s \Rightarrow 2s$ անցման համար: Նման մեծ էներգիաները սովորական քիմիական ռեակցիաների դեպքում մատչելի չեն, ուստի հելիումը սովորական պայմաններում քիմիական միացություններ չի գոյացնում: Այսպիսով, սպինային տեսության համաձայն, տարրի վալենտականությունը որոշվում է չզույգավորված էլեկտրոնների թվով ինչպես նորմալ, այնպես էլ գրգռված վիճակում: **Կովալենտ կապի** գոյացման ձևը, երբ փոխադրող ատոմներից յուրաքանչյուրը տրամադրում է մեկական էլեկտրոն՝ ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգ կազմելու համար, կոչվում է **փոխանակային**:

Կովալենտ կապը սխեմատիկորեն պատկերելու համար ամերիկացի քիմիկոս Լյուիսը առաջարկել է էլեկտրոնները պատկերել կետերի տեսքով տարրի սիմվոլի կողքին: Ընդ որում՝ նա ոչ մի տարբերություն չէր դնում s և p էլեկտրոնների միջև, քանի որ այն ժամանակ դրանց գոյության մասին դեռևս չգիտեին: Ջրածնի մոլեկուլի առաջացումը, օրինակ, այս եղանակով կպատկերվի այսպես՝

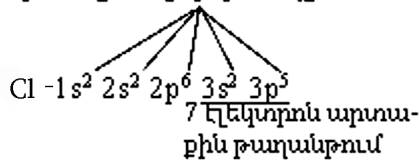


Այս բանաձևը նշանակում է, որ H_2 -ում H ատոմներից յուրաքանչյուրը գտնվում է երկու էլեկտրոնի մոտակայքում, այնպես որ ատոմներից յուրաքանչյուրն ունի օրբիտալների այնպիսի բնակեց-

վածություն, ինչպիսին մոտակա ազնիվ գազ հելիումինն է: Այսպիսով՝ կովալենտ կապ է կոչվում ատոմների կապակցումը ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգերի միջոցով:

Դիտարկենք քլորի մոլեկուլի գոյացումը քլորի երկու ատոմներից: Դրա համար պատկերենք քլորի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան՝

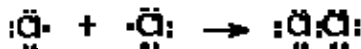
Ընդամենը 17 էլեկտրոն ուղջ ատոմում



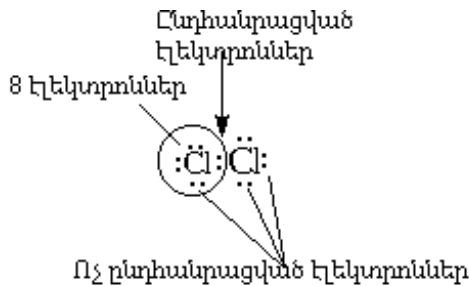
Քլորի արտաքին վալենտային թաղանթում կան $s^2 + p^5 = 7$ էլեկտրոններ: Քանի որ ատոմի ստորին էներգետիկ մակարդակների էլեկտրոնները չեն մասնակցում կապերի գոյացմանը, ուստի կետերով պատկերում ենք միայն վալենտային օրբիտալի 7 էլեկտրոնները՝



Քլորի երկու ատոմների չզույգավորված էլեկտրոնների զույգավորման հաշվին հենց գոյանում է կովալենտ կապ՝

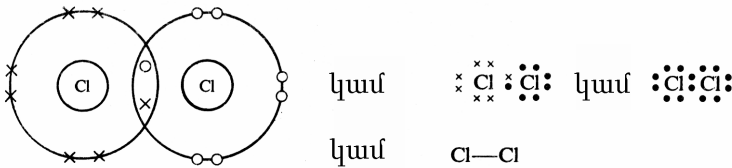


Որպես արդյունք՝ քլորի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է լինում էլեկտրոնների ութնյակով (օկտետով)՝



Կովալենտ կապ առաջացնում է միայն ատոմների միջև պատկերված ընդհանրացված էլեկտրոնային գույգը: Մնացած էլեկտրոնային գույգերը չեն մասնակցում կապի առաջացմանը և կոչվում են ոչ ընդհանրացված:

Քլորի մոլեկուլի գոյացումը հաճախ պատկերում են նաև ստորև ներկայացված եղանակով: Էլեկտրոնների հաշվարկը հեշտ է իրականացնել, եթե փոխադրող ատոմներից մեկի էլեկտրոնները պատկերենք խաչերով, իսկ մյուսինը՝ կետերով կամ օղակներով՝ իհարկե չմոռանալով, որ տարբեր տեսակների էլեկտրոններ չկան. նրանք նույնական են: Փոխադրեցության հետևանքով քլորի ատոմներից յուրաքանչյուրը ձեռք է բերում լրացված էլեկտրոնային թաղանթ:

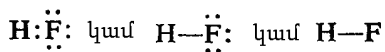


Այսպիսով, ըստ Լյուիսի,

ատոմները քիմիական կապ են գոյացնում այնպիսի քանակի էլեկտրոնների ընդհանրացման միջոցով, որն անհրաժեշտ է ազնիվ տարրերի լրացված էլեկտրոնային թաղանթ ձեռք բերելու համար:

Սովորաբար բանաձևերում ցույց են տալիս կապակցող էլեկտրոնների գույգերը՝ դրանք պատկերելով ատոմները միացնող գծիկով: Դա ***միակի (եզակի)*** կապն է: Ատոմների միջև երկու գծիկների առկայությունը նշանակում է, որ ընդհանրացված է էլեկտրոնների երկու գույգ, այսինքն՝ ***կապի կարգը*** հավասար է երկուսի, և կապն էլ կոչվում է ***կրկնակի***: Երեք էլեկտրոնային գույգ ընդհանրացնելու դեպքում ատոմները միացվում են երեք գծիկով, և կապը կոչվում է ***եռակի***:

Նույն սկզբունքով է կովալենտ կապը գոյանում նաև տարաբնույթ ատոմների միջև: Ստորև պատկերված է ֆտորաջրածնի առաջացման սխեման՝

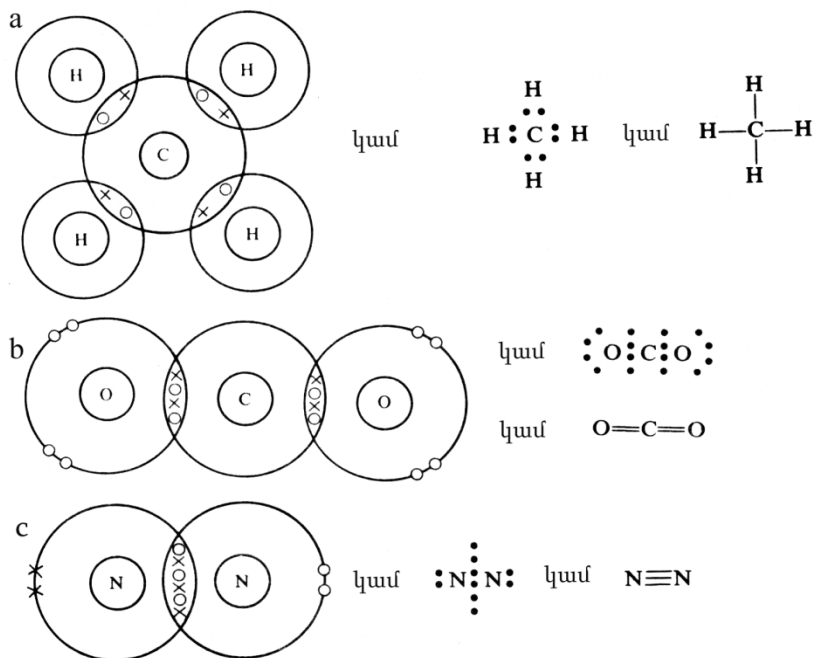


Ֆտորաջրածնի առաջացումը տեղի է ունենում այն պատճառով, որ ջրածնի ատոմը ձգտում է ձեռք բերելու հելիումի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, իսկ ֆտորինը՝ նեոնի:

Ինչպես տեսնում ենք, էլեկտրոն-կետեր պարունակող բանաձևերը ենթարկվում են մեր առաջադրած սկզբունքներին: Կետերով նշանակված են այն էլեկտրոնները, որոնք միաժամանակ գտնվում են երկու միջուկների մոտակայքում՝ երկու ատոմն էլ ընդգրկող օրբիտալում, ընդ որում՝ դրանք ենթարկվում են Պաուլիի սկզբունքին, այն է՝ յուրաքանչյուր օրբիտալում կան երկու հակազուգահեռ սպիններով էլեկտրոններ:

Կովալենտ կապերը շատ կարևոր են ածխածնի միացություններում: Ունենալով 4 չգույգավորված էլեկտրոններ՝ ածխածինը ձեռք է բերում ազնիվ գազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, եթե կովալենտ կապ է գոյացնում ջրածնի 4 ատոմների հետ. առաջանում է մեթան (նկար 2.5 a): Որպես արդյունք՝ ածխածնի ատոմում էլեկտրոնների լրացված օկտետ է, իսկ ջրածնի ատոմները ձեռք են բերում իրենց մոտակա ազնիվ գազի՝ հելիումի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան:

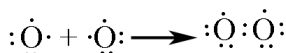
Ածխածնի դիօքսիդի մոլեկուլում ածխածնի ատոմն ընդհանրացնում է երկուսական էլեկտրոններ թթվածնի երկու ատոմների հետ, այնպես որ փոխազդող երեք ատոմներից յուրաքանչյուրն ստանում է էլեկտրոնների լրացված օկտետ (նկար 2.5 b): Ազոտի մոլեկուլի գոյացումը ազոտի ատոմներից եռակի կապի միջոցով պատկերված է նկար 2.5 c-ում: Քանի որ ընդհանրացված յուրաքանչյուր էլեկտրոնային զույգ համապատասխանում է կովալենտ կապի, ուստի երկու ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգերը ածխածնի և թթվածնի միջև գոյացնում են կրկնակի կապ:



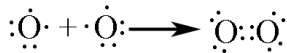
2.5. Մեթանի, ածխածնի դիօքսիդի և ազոտի մոլեկուլների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաները

Ընդհանրապես կապի կարգը ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգերի թիվն է երկու կապված ատոմների միջև: Հայտնի միացություններում կապի կարգի առավելագույն արժեքը երեքն է:

Թթվածնի առաջացումը կարող ենք պատկերել հետևյալ կերպ՝



Աջակողմյան բանաձևը ցույց է տալիս, որ առաջացել է միակի կապ, սակայն թթվածնի ատոմներից ոչ մեկն ազնիվ զազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա ձեռք չի բերել: Ուստի ատոմներն ընդհանրացնում են էլեկտրոնների մեկ զույգ ևս՝

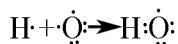


Այժմ արդեն թթվածիններից յուրաքանչյուրի վալենտային օրբիտալներում կան ութական էլեկտրոններ, ընդհանրացվել է էլեկտրոնների երկու զույգ, և **գոյացել է կրկնակի կապ**:

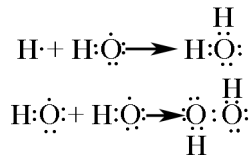
Այս սխեմայի համաձայն՝ թթվածնի մոլեկուլը պետք է ունենա **դիսամագնիսական** հատկություններ, այնինչ այն ունի **պարամագնիսական** հատկություններ: Իրականում դիտվող պարամագնիսականությունը, որը պահանջում է միակի կապի առկայություն, վկայում է Լյուիսի առաջարկած սխեմայի թերության մասին: Այդ թերությունը վերանում է միայն **մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդի** կիրառման դեպքում:

(Չգույգավորված էլեկտրոններն ապահովում են տվյալ ատոմի քիմիական կապը այլ ատոմների հետ: Դրանց առկայությունը որոշվում է փորձով՝ մագնիսական հատկությունների հետազոտման միջոցով: Չգույգավորված էլեկտրոններով նյութերը պարամագնետիկներ են. ներքաշվում են մագնիսական դաշտ այն հանգամանքի շնորհիվ, որ էլեկտրոնների սպինները՝ որպես տարրական մագնիսներ, փոխազդում են արտաքին մագնիսական դաշտի հետ: Միայն գույգավորված էլեկտրոններ ունեցող նյութերը դիսամագնետիկներ են. արտաքին մագնիսական դաշտը չի ազդում նրանց վրա: Չգույգավորված էլեկտրոնները տեղակայված են միայն ատոմի արտաքին էներգետիկ մակարդակում, և նրանց թիվը որոշվում է ատոմի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիայի օգնությամբ:)

Քննարկենք ջրածնի փոխազդեցությունը թթվածնի հետ: Ջրածնի մի ատոմը, փոխազդելով թթվածնի հետ, ձեռք է բերում հելիումի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, սակայն թթվածինը նեոնի կոնֆիգուրացիա ձեռք չի բերում:

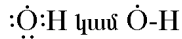


Ուստի փոխազդեցությունը շարունակվում է: OH -ը փոխազդում է կա՛մ ջրածնի երկրորդ ատոմի հետ, կա՛մ ուրիշ OH մոլեկուլի հետ՝



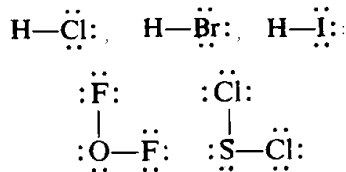
Վալենտականությունները լրիվ հագեցված են, երկու դեպքում էլ ստացվում են միանգամայն կայուն միացություններ՝ ջուր և ջրածնի գերօքսիդ:

Հիշատակենք մի նշանակման մասին ևս՝



Թթվածնի ատոմը ջրածնի հետ մի գծիկով է միացած, իսկ թթվածնի նշանի վրա դրված կետը նշանակում է, որ այն ունակ է ընդհանրացնելու մի էլեկտրոնային զույգ ևս. այն նշում է մոլեկուլի բարձր ռեակցիոնակալությունը: Այն մոլեկուլը, որն ունի չզույգավորված էլեկտրոն կամ չհագեցած վալենտականություն, կոչվում է **ազատ ռադիկալ**:

Ստորև ներկայացված են որոշ ոչ մետաղական ատոմների միացությունների մոլեկուլների կառուցվածքները՝ քլորաջրածին, բրոմաջրածին, յոդաջրածին, թթվածնի դիֆտորիդ, ծծումբի դիքլորիդ՝



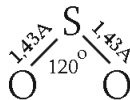
Ինչպես տեսնում ենք, քիմիական բանաձևերի մեկնաբանության առումով այս սխեման բավականին արդյունավետ է: Սակայն գոյություն ունեն լայնորեն տարածված բավականին շատ միացություններ, որոնց կառուցվածքը համաձայնության մեջ է ազնիվ գազերի ոչ թե մեկ, այլ մի քանի ընդունելի էլեկտրոնային կառուցվածքների

հետ: Նման դեպքերում սպասվում են ոչ համարժեք կապեր, որոնք, սակայն, գործնականում չեն առաջանում:

Դիտարկենք, օրինակ, ծծմբի երկօքսիդը: Կարելի է ներկայացնել երկու էլեկտրոնային բաշխումներ, որոնց դեպքում ատոմներից յուրաքանչյուրն ունի համապատասխան ազնիվ գազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա: Այդ կապերից յուրաքանչյուրը պետք է ունենա մեկ հատ միակի, մեկ հատ էլ կրկնակի կապ: Այսինքն՝ կապերից մեկը պետք է լինի կարճ, մյուսը՝ երկար (տե՛ս ստորև բերված կառուցվածքները):



Այնինչ հայտնի է, որ ծծմբի երկօքսիդում ծծումբ-թթվածին երկու կապերի երկարությունները ճշտորեն հավասար են իրար և համապատասխանում են հետևյալ կառուցվածքին՝



Այս հակասության վերացումն առանձնապես դժվար չէր: Ենթադրվեց, որ էլեկտրոնների չափազանց շարժունակության պատճառով այդ երկու համարժեք կառուցվածքները միաժամանակ են իրագործվում: Շրջանառության մեջ դրվեց ***ռեզոնանս*** տերմինը, որը նշանակում է, որ ***էլեկտրոնները ետ ու առաջ են շարժվում այդ երկու կառուցվածքների միջև:***

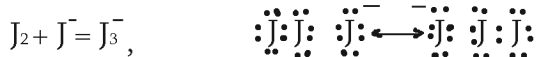
Այժմ արդեն ծծումբ-թթվածին երկու կապերն էլ ձեռք են բերում որոշակի միջինացված բնույթ: Իրականում մոլեկուլը նման չի լինի այդ ռեզոնանսային կառուցվածքներից և ոչ մեկին, այլ կհանդիսանա դրանց փոխվերադրման արգասիք: Մեկ կրկնակի և մեկ միակի կապի փոխարեն մոլեկուլը կունենա 1, 5 կարգ ունեցող երկու կապ:

Ռեզոնանսի գաղափարը անհրաժեշտություն է դառնում այն հիմնական թերության պատճառով, որն ունի էլեկտրոնների ընդհանրացման միջոցով կապեր նկարագրելու եղանակը: Քվանտային

մեխանիկայի տեսանկյունից նայելիս տեսնում ենք, որ կառուցվածքները հաշվի չեն առնում էլեկտրոնների շարժումը ողջ մոլեկուլում, այլ խոսքով՝ հաշվի չեն առնում մոլեկուլային օրբիտալների գոյությունը: Այս թերությունը վերացնելու համար է հենց մտցվում մի քանի կառույցների փոխվերադրման գաղափարը: Ըստ քվանտային մեխանիկայի՝ ռեզոնանսային առանձին կառուցվածքներ իրականում գոյություն չունեն: Այնուամենայնիվ, մենք համոզվեցինք, որ ռեզոնանսային կառուցվածքների փոխվերադրման գաղափարը իրոք հնարավորություն է տալիս ներկայացնելու մեր հետազոտման առարկան՝ մոլեկուլների իրական կառուցվածքը:

Երբեմն ենթադրվող մոլեկուլի համար հնարավոր է լինում կառուցել միանգամայն խելամիտ էլեկտրոնային կառուցվածք, չնայած նման մոլեկուլ գործնականում հայտնաբերված չէ: Նման ակնառու օրինակ էր *HOF* մոլեկուլը, որի գոյությունը կանխագուշակված էր բավականին վաղուց, սակայն այն հայտնաբերվեց միայն 1967 թվականին: Կարելի է բերել մի շարք այլ օրինակներ, երբ էլեկտրոնային կառուցվածքի հիման վրա կանխագուշակվել են մոլեկուլներ, որոնց սինթեզն առայժմ հաջողությամբ չի պսակվել: Օրինակ՝ O_4 , H_2O_4 , NO_3^{3-} , FO_3^{3-} և այլն: Բոլոր դեպքերում, երբ Լյուիսի մոդելը կանխագուշակում է որևէ մոլեկուլի գոյությունը, որը դեռևս հայտնաբերված չէ, պետք է ենթադրել, որ պատճառն այն է, որ չեն ապահովվել այնպիսի պայմաններ, որոնց դեպքում հնարավոր կլինի տվյալ մոլեկուլի սինթեզը:

Ավելի լուրջ դժվարություններ են ծագում մի շարք հանրահայտ մոլեկուլների դեպքում, որոնց կառուցվածքը հնարավոր չէ մեկնաբանել Լյուիսի սխեմայի շրջանակներում: Օրինակ՝ դիտարկենք բավականին տարածված J_3^- իոնը: Եթե փորձենք էլեկտրոններ դասավորել ատոմների շուրջ, ապա կտեսնենք, որ ազնիվ գազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիայի ձգտելը չի նպաստում այդ իոնի առաջացմանը:



Էլեկտրոնների աննպաստ դասավորությունը բացառում է նաև այս մոլեկուլի կառուցվածքը նկարագրելու համար ռեզոնանսային սխեմայի կիրառումը:

Ներկայացնենք HF_2^- իոնի դեպքը: Լյուիսի սխեմայի կիրառումն այս մոլեկուլի նկատմամբ միանգամայն անհասկանալի արդյունքի է հանգեցնում: Անհասկանալի է, թե ինչու է այս ռեակցիան ընթանում, երբ էլանյութերն արդեն իսկ ունեն ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա:



Այս և նման դեպքերում մոլեկուլի գոյությունը և նրա հատկությունները հասկանալ հնարավոր է միայն ու միայն **մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդի** օգնությամբ:

2.6. Կովալենտ կապի գոյացումը դոնորա-ակցեպտորային մեխանիզմով

Մենք տեսանք, որ ընդհանուր դեպքում կովալենտ կապ գոյանում է այն դեպքում, երբ փոխազդող ատոմներից երկուսն էլ ունենում են մեկ էլեկտրոն պարունակող, այսպես կոչված, կիսալրացված օրբիտալ, որովհետև, ինչպես գիտենք, յուրաքանչյուր օրբիտալում, լինի դա ատոմական թե մոլեկուլային, հագեցման դեպքում պետք է լինեն երկու հակազուգահեռ սպիններով էլեկտրոններ: Դա, այսպես կոչված, կապի գոյացումն է փոխանակային մեխանիզմով:

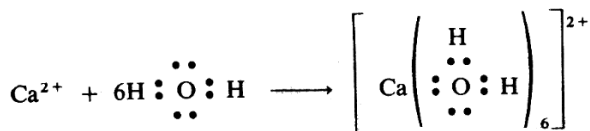
Հաճախ տարրի վալենտականությունը գերազանցում է հիմնական վիճակում նրա ատոմում առկա չզույգավորված էլեկտրոնների թիվը: Դա տեղի է ունենում այն պատճառով, որ կովալենտ կապի գոյացման փոխանակային մեխանիզմի հետ գոյություն ունի այլ մե-

խանիզմ, որի էությունն այն է, որ ատոմներից մեկը ընդհանուր օգտագործման համար տրամադրում է էլեկտրոնային գույգ, իսկ մյուսը՝ ազատ էլեկտրոնային օրբիտալ: Առաջինը կոչվում է **դոնոր** (նվիրող, տրամադրող), մյուսը՝ **ակցեպտոր** (ընդունող): Դոնորի կողմից տրամադրված էլեկտրոնային գույգի և ակցեպտորի կողմից տրամադրված էլեկտրոնային օրբիտալի միջոցով գոյացած կովալենտ կապը կոչվում է **դոնորա-ակցեպտորային** կամ **դատիվ**: Դոնորա-ակցեպտորային կապը տարբերվում է միայն առաջացման մեխանիզմով: Քանի որ էլեկտրոնները նույնական են, ուստի գոյացումից հետո այն ոչնչով չի տարբերվում սովորական կովալենտ կապից:

Ջրի մոլեկուլում թթվածնի ատոմն ունի երկու գույգ չընդհանրացված վալենտային էլեկտրոններ: Դրանք կարող են տրամադրվել այնպիսի ատոմի, որին դրանք անհրաժեշտ են լրացված էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա ձեռք բերելու համար: Դատարկ օրբիտալ ունի, օրինակ, ջրածնի դրական իոնը: Թթվածնից էլեկտրոնային գույգ ընդունելով՝ այն լրացնում է իր 1s էլեկտրոնային թաղանթը, և գոյանում է բավականին կայուն օքսոնիումի իոնը՝

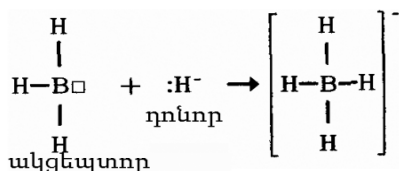


Ջուրը շատ հաճախ կոորդինացվում է նաև մետաղների իոններով: Աղերից շատերի լուծելիությունը ջրում պայմանավորված է մետաղի իոնի և ջրի մոլեկուլների միջև գոյացող կապերով: Եթե մետաղի իոնների և ջրի միջև կապերի գոյացումն ուղեկցվում է էներգիայի անջատմամբ, ապա հավասարակշռությունը խախտվում է լուծելիության աճի ուղղությամբ: Մետաղների իոնները հիդրատացված են, օրինակ՝

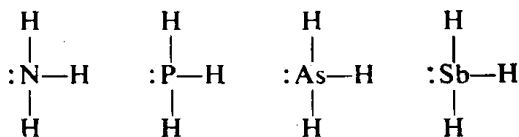


Բորի, ածխածնի և ազոտի ատոմները, ունենալով համապատասխանաբար երեք, չորս և երեք չզույգավորված էլեկտրոններ, կարող են առաջացնել երեք, չորս և երեք կովալենտ կապեր: Բորի ատոմն ունի ազատ օրբիտալ, ուստի BH_3 -ի մոլեկուլում էլեկտրոնների պակասորդ կա: Իսկ NH_3 -ի մոլեկուլում կա չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգ: Ուստի NH_3 -ը հանդես է գալիս որպես դոնոր, իսկ BH_3 -ը որպես ակցեպտոր: Այսինքն՝ այդ մոլեկուլների երկու կենտրոնական ատոմներն էլ ի վիճակի են դոնորա-ակցեպտորային մեխանիզմով գոյացնելու չորրորդ կովալենտ կապը:

Էլեկտրոնային զույգի պարզագույն դոնոր է H^- հիդրիդ իոնը: BH_3 մոլեկուլին բացասական լիցքավորված հիդրիդ իոնի միացման հետևանքով գոյանում է բացասական լիցք կրող BH_4^- կոմպլեքս իոնը՝

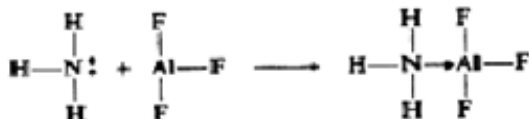
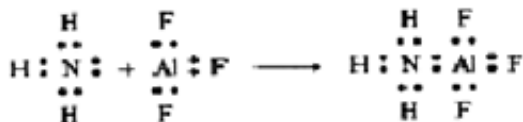
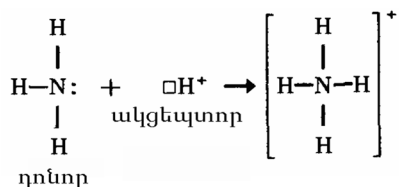


Ամոնիակի և նրա նմանակների առաջացումը կարող ենք պատկերել հետևյալ կերպ՝

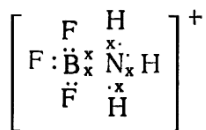


Էլեկտրոնային զույգի պարզագույն ակցեպտոր է H^+ իոնը: Նրա միացումը ամոնիակի մոլեկուլին ևս հանգեցնում է կոմպլեքս իոնի գոյացման՝ այս անգամ արդեն դրական լիցքով (ամոնիումի իոն): Բանն այն է, որ NH_3 - ում ազոտի ատոմում առկա է չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգ, որն այն կարող է տրամադրել իր էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան լրացնելու համար էլեկտրոնների կարիք ունեցող ատոմի, օրինակ՝ հենց ջրածնի դրական իոնին կամ

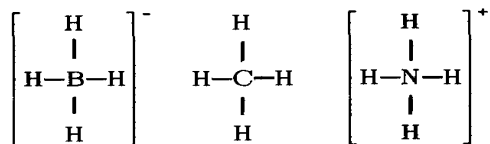
ալյումինի ֆտորիդի կազմում գտնվող ալյումինի ատոմին: Առաջին դեպքում գոյանում է ամոնիումի հանրահայտ իոնը, իսկ երկրորդ դեպքում՝ NH_3AlF_3 միացությունը՝



Ամոնիակը կարող է ազոտի ատոմի մոտ առկա կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգը տրամադրել նաև BH_3 մոլեկուլին՝ բորի ատոմի չհամալրված վալենտային օրբիտալին, ինչի հետևանքով կգոյանա հետևյալ իոնը՝

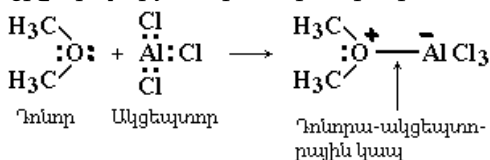


Ամոնիակի մոլեկուլի և կոմպլեքս իոնների կառուցվածքների համեմատումից հետևում է, որ բորի, ածխածնի և ազոտի ատոմների վալենտականությունը ստորև ներկայացված միացություններում հավասար է չորսի: Հարկ է նշել, որ այդ կոմպլեքս իոններում բոլոր չորս կապերն էլ համարժեք են, հետևաբար իոններում լիցքը ապատեղակայված է ողջ կոմպլեքս մոլեկուլով:

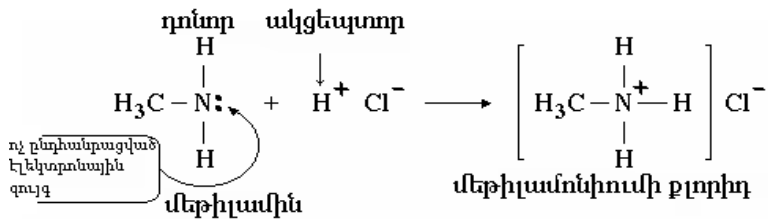


Բերված օրինակները վկայում են այն մասին, որ ատոմների կովալենտ կապ գոյացնելու հատկությունը պայմանավորված է ոչ միայն չզույգավորված էլեկտրոնների, այլ նաև չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգերի և համապատասխան ազատ օրբիտալների առկայությամբ:

Դոնորա-ակցեպտորային կապի տարատեսակ է ***սեմիպոլյար կապը***, որն իոնական և կովալենտ կապերի համատեղություն է: Այս կապը գոյանում է ի սկզբանե լիցք չունեցող դոնոր ատոմի էլեկտրոնային զույգի և ակցեպտորի ատոմի փոխազդեցության հետևանքով: Որպես արդյունք՝ դոնորի ատոմի վրա գոյանում է դրական լիցք, իսկ ակցեպտորի ատոմի վրա՝ բացասական: Օրինակ՝ դիմեթիլային եթերի կազմում գտնվող թթվածնի ատոմն իր չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը տրամադրում է արտաքին թաղանթում միայն 6 էլեկտրոն ունեցող ալյումինի ատոմին՝ էլեկտրոնների թիվը հասցնելով 8-ի: Դրա հետևանքով թթվածնի ատոմի վրա գոյանում են դրական, իսկ ալյումինի ատոմի վրա՝ բացասական լիցքեր: Կովալենտ կապով կապված ատոմների տարանուն լիցքերի միջև գոյանում է լրացուցիչ ձգողություն՝ իոնական կապ:

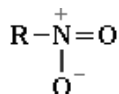


Նման կապ գոյանում է նաև մեթիլամինի կազմում գտնվող ազոտի ատոմի և քլորաջրածնի կազմում գտնվող պրոտոնի միջև՝



Ազոտի ատոմը տրամադրում է իր էլեկտրոնային զույգը՝ հանդես գալով որպես դոնոր, իսկ պրոտոնը տրամադրում է իր ազատ օրբիտալը՝ հանդես գալով որպես ակցեպտոր: Որպես արդյունք՝ դոնոր ատոմը լիցքավորվում է դրական լիցքով, իսկ ակցեպտորը՝ բացասական:

Մեմիպոլյար կապ է նաև ազոտական թթվի, նրա աղերի և այլ միացությունների մեջ մտնող նիտրոխմբի ազոտ-թթվածին կապը՝



Ներկայումս օգտագործվում են կապերի տեսակների տարբեր անվանումներ, որոնք հաճախ թյուրիմացությունների պատճառ են դառնում: Ստորև ներկայացնում ենք քիմիական կապերի տարբեր տեսակների համարժեք անվանումները, որոնք գրեթե հավասար հաճախականությամբ հանդիպում են ժամանակակից և՛ ուսումնական, և՛ գիտական գրականության մեջ:

Իոնական կապի համար՝

իոնական = բևեռային = հետերոպոլյար = էլեկտրավալենտ:

Կովալենտ կապի համար՝

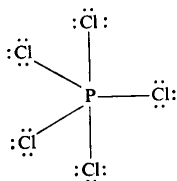
կովալենտ = ոչ բևեռային = հոմոէտպոլյար:

Դոնորա-ակցեպտորային կապի համար՝

դոնորա-ակցեպտորային = սեմիպոլյար = կոորդինացիոն = դատիվ = կոիոնական:

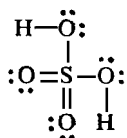
2.7. Լյուիսի սխեմայի թերությունները

Երբեմն ատոմը գոյացնում է այնքան կովալենտ կապեր, որ թվում է, թե այն շրջապատված է 4-ից ավելի էլեկտրոնային զույգերով: Կենտրոնական ատոմի շուրջ 4-ից ավելի էլեկտրոնային զույգեր ունեցող միացություններ ունեն միայն երկրորդ կարճ և հետագա պարբերությունների տարրերը: Օրինակ՝ ֆոսֆորի քլորիդը (PCl_4), ծծմբի ֆտորիդը (SF_4) և այլն: Այս դեպքում խոսում են օկտետի ընդլայնման մասին: Նման միացություններն ունեն, այսպես կոչված, **տրանսարգոնոիդային** կառուցվածք: Օրինակ կարող է ծառայել ֆոսֆորի պենտաքլորիդը, որում ֆոսֆորն ունի տրանսարգոնոիդային կառուցվածք:



Այս մոլեկուլում ֆոսֆորի ատոմը շրջապատված է քլորի 5 ատոմներով, որոնցից յուրաքանչյուրի հետ գոյացնում է 5 կովալենտ կապեր: Կարելի է ենթադրել, որ ֆոսֆորը գոյացնում է 4 կովալենտ կապեր 4 քլորների հետ, իսկ 5-րդ քլորին տրամադրում է 1 էլեկտրոն և նրա հետ գոյացնում իոնական կապ, ընդ որում՝ 4 կովալենտ կապերը ռեզոնանսի մեջ են մտնում 5-րդի հետ այնպես, որ քլորի յուրաքանչյուր ատոմ պահվում է 80 % կովալենտ բնույթ և 20% իոնական բնույթ ունեցող կապերով:

Թթվածնային թթուներին, օրինակ՝ H_2SO_4 -ին, ևս կարելի է վերագրել տրանսարգոնոիդային կառուցվածքներ:



$$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot\text{O}^{-1}-\text{Cl}^{+3}-\text{Cl}^{+3}-\text{O}^{-1}\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\quad\quad\quad\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\text{O}^{-1}\quad\quad\quad\text{O}^{-1}\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\quad\quad\quad\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\text{O}^{-1}\quad\quad\quad\text{O}^{-1}\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\quad\quad\quad\cdot\cdot \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ :\ddot{\text{O}}=\text{Cl}-\text{Cl}=\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ :\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}: \end{array}$$

ճանաչում ունի և նպաստել է շատ ու շատ միացությունների կառուցվածքի և հատկությունների մեկնաբանմանը: Վերջերս ստեղծվել են նոր, ավելի ընդհանուր տեսություններ, որոնցից է, օրինակ, **Լիննետի էլեկտրոնային քառյակների վարկածը**: Մենք այն չենք քննարկի:

Թեստային հարցեր և վարժություններ 2-րդ գլխի վերաբերյալ

1. Մոլեկուլի սահմանումը:
2. Հարաբերական ատոմային զանգված: Օրինակներ:
3. Հարաբերական մոլեկուլային զանգված: Օրինակներ:
4. Նյութի քանակի չափման միավորը: Ավոգադրոյի թիվ: Մոլ: Մոլային զանգված: Օրինակներ:
5. Ջրածնի, թթվածնի և ազոտի հարաբերական ատոմային և մոլեկուլային զանգվածները:
6. Ջրի մոլեկուլների մեկ մոլը քանի՞ մոլ թթվածին է պարունակում:
7. Ջրի մոլեկուլների մեկ մոլը քանի՞ մոլ ջրածին է պարունակում:
8. Քանի՞ մոլեկուլ է պարունակվում 1գրամ ջրում:
9. Քանի՞ մոլեկուլ է պարունակվում 10 լիտր ջրում:
10. Քանի՞ թթվածնի ատոմ է պարունակվում 2 լիտր ջրում:
11. Քանի՞ ջրածնի ատոմ է պարունակվում 20 լիտր ջրում:
12. Քանի՞ մոլ ջուր է պարունակվում 10 լիտրանոց ջրով լի անոթում:
13. Քանի՞ հատ թթվածնի և ջրածնի ատոմներ կան 100 գ. ջրում:
14. Հաշվել հետևյալ միացությունների մոլեկուլային զանգվածները՝
 $NH_4Fe(SO_4)_2 \times 12H_2O$; $Al_2(SO_4)_3$; $K_4Fe(CN)_6$:
15. Ուշադրություն դարձնելով միայն վալենտային էլեկտրոնների վրա՝ նկարե՛ք Լյուիսի կառուցվածքները հետևյալ մոլեկուլների համար. ա) քացախաթթու (CH_3COOH), բ) էթան(C_2H_6), գ) էթանոլ(C_2H_5OH), դ) ացետիլեն (C_2H_2):
16. $NaCl$ -ի հալման ջերմաստիճանը է: Տետրաքլոր մեթանը՝ CCl_4 , սենյակային ջերմաստիճանում հեղուկ է: Մեկնաբանե՛ք այդ միացությունների հատկությունների տարբերությունը:
17. Մեկնաբանե՛ք կապի բնույթը NH_3BF_3 միացությունում:
18. Ո՞ր կապն է ավելի ուժեղ, σ -ն թե՞ π -ն:

19. Որ Մոլեկուլում է կապը դոնորա-ակցեպտորային բնույթի՝

1. KCl
2. CCl_4
3. NH_4Cl
4. $CaCl_2$

20. Ո՞ր շարքում են ներկայացված միայն բևեռային կովալենտ կապով կապված մոլեկուլներ:

1. Cl_2 , NH_3 , HCl
2. HBr , NO , Br_2
3. H_2S , H_2O , S_8
4. HI , H_2O , PH_3

21. Նշեք ամենաուժեղ քիմիական կապ պարունակող մոլեկուլը՝ 1) HF ; 2) F_2 ; 3) H_2S ; 4) O_2 .

22. Որոշեք քիմիական կապի տեսակները հետևյալ մոլեկուլներում՝ $NaBr$, HBr , Br_2 .

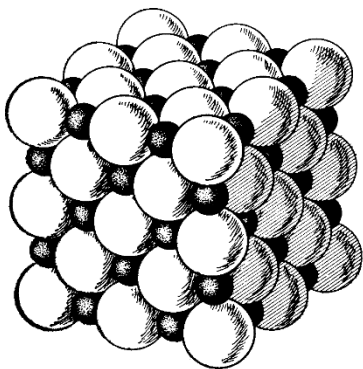
23. Նշեք քիմիական կապերի տեսակները $NaCl$, $AlCl_3$, CCl_4 , KCl , HCl , Cl_2 , H_2O , NH_3 , H_2KBr , HBr , Br_2 մոլեկուլներում:

24. Մեկնաբանեք դոնորա-ակցեպտորային կապի գոյացման մեխանիզմը NH_4^+ -ի օրինակով:

ԳԼՈՒԽ 3. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ

3.1. Իոնական կապի էներգիայի փորձական որոշումը: Բորնի-Հեբերի ցիկլը

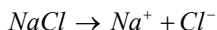
Մենք գիտենք, որ Կոսելի տեսությունը քիմիական փոխազդեցությունը մեկնաբանում է որպես էլեկտրաստատիկական փոխազդեցության արդյունք: Նման փոխազդեցության բնորոշ տեսակ է իոնական կապը: Տեսնենք, թե ինչպես կարելի է փորձականորեն որոշել իոնական կապի էներգիան:



3.1. Նատրիումի քլորիդի կառուցվածքը

Իոնական կապը հիմնականում տարածված է բյուրեղներում: Օրինակ՝ $NaCl$ -ը բյուրեղանում է խորանարդային ցանցի ձևով, որի հանգույցներում դասավորված են Na^+ և Cl^- իոնները (նկ. 3.1):

Բյուրեղային ցանցի էներգիան հավասար է այն աշխատանքին, որն անհրաժեշտ է ծախսել բյուրեղային աղն ազատ իոնների վերածելու համար: Տվյալ դեպքում՝



Այդ աշխատանքը կարելի է որոշել էներգիայի պահպանման օրենքի օգնությամբ:

Դիցուք ունենք մեկ գրամ ատոմ մետաղական նատրիում և կես գրամ մոլեկուլ (կամ մեկ գրամ ատոմ) գազային քլոր:

Na -ը և Cl -ը բերենք ատոմար վիճակի: Դրա համար անհրաժեշտ է ծախսել հետևյալ էներգիաները՝ ա) Na -ը **գազային փուլի բերելու համար անհրաժեշտ էներգիան**, որը մեկ գրամ ատոմ նատրիումի համար նշանակենք S_{Na} -ով, և բ) Cl_2 **մոլեկուլը ատոմների**

Ճեղքելու համար անհրաժեշտ էներգիան (Cl_2 մոլեկուլի դիսոցման էներգիան), որը հավասար է $Cl - Cl$ կապի էներգիային: Եթե մեկ մոլ քլորի համար այն D_{Cl_2} է, ապա մեկ գրամ ատոմ Cl –ի համար այն կկազմի $1/2 D_{Cl_2}$:

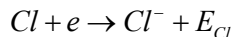
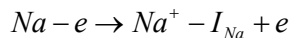
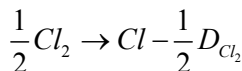
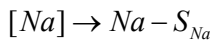
Այնուհետև Na –ը և Cl –ը ազատ իոնների վերածելու համար պետք է ծախսել հետևյալ էներգիաները:

Na–ից էլեկտրոն պոկելու համար պետք է ծախսել նրա իոնացման էներգիային հավասար էներգիա՝ I_{Na} , իսկ պոկված էլեկտրոնը քլորին միացնելիս կանջատվի էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիան՝ E_{Cl} –ը:

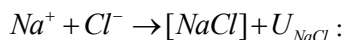
Վերհիշենք, որ դա համապատասխան բացասական իոնի իոնացման էներգիան է՝ հակառակ նշանով:

Վերջապես ստիպենք, որ Na^+ և Cl^- իոնները միանան իոնական բյուրեղի ձևով: Այդ դեպքում կանջատվի **բյուրեղի գոյացման էներգիան՝ U_{NaCl} –ը:**

Այսպիսով՝ պետք է կատարենք հետևյալ քայլերը (քառակուսի փակագծերով ներկայացվելու են պինդ փուլում գտնվող նյութերը)՝



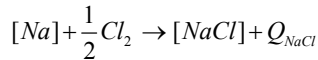
Եվ այսպես, գումարելով կստանանք՝



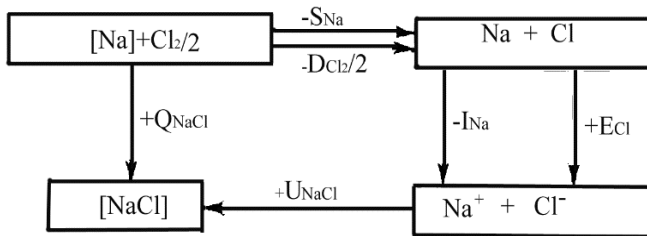
Սակայն, գործնականում, իհարկե, բյուրեղ ստանալու համար չեն կատարվում վերոհիշյալ քայլերը, պարզապես մետաղական նատ-

րիումը փոխադեցության մեջ են դնում գազային քլորի հետ, որի հետևանքով անջատվում է բյուրեղի գոյացման ջերմությունը՝

Q_{NaCl} -ը:



Շարադրվածն ակնառու դարձնելու համար պատկերենք այն **Բորնի-Հեբերի** ցիկլի տեսքով:



Քանի որ, էներգիայի պահպանման օրենքի համաձայն համակարգի ելավիճակի և վերջնավիճակի էներգիաները կախված չեն այդ վիճակներից մեկից մյուսին անցնելու ուղուց, ուստի նկարագրված պրոցեսի էներգետիկ հաշվեկշռի համար կարող ենք գրել՝

$$Q_{NaCl} = -S_{Na} - \frac{1}{2} D_{Cl_2} - I_{Na} + E_{Cl} + U_{NaCl}$$

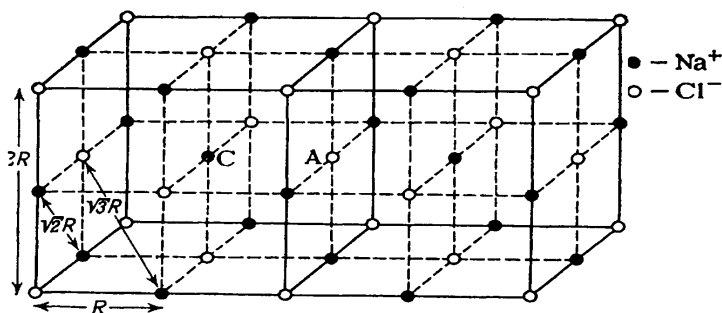
Մեզ հետաքրքրող մեծությունը՝ բյուրեղային ցանցի էներգիան՝ U_{NaCl} -ը, անմիջականորեն հնարավոր չէ որոշել: Այն կորոշենք զարտուղի ճանապարհով: S_{Na} և Q_{NaCl} մեծությունները կորոշվեն կալորիմետրիայով: I_{Na} և D_{Cl_2} մեծությունները կորոշվեն սպեկտրոսկոպիկ հետազոտություններով: Ելնելով այդ տվյալներից՝ կհաշվարկենք բյուրեղային ցանցի էներգիան՝ U_{NaCl} -ը:

3.2. Բորնի և Հայզենբերգի տեսությունը իոնական կապի վերաբերյալ

Իոնական կապի քանակական տեսությունը մշակվել է **Բորնի** և **Հայզենբերգի** կողմից 1925 թվականին: Այն հիմնված է բյուրեղային ցանցերի վերաբերյալ Բորնի տեսության վրա: Նշենք, որ իոնական բյուրեղի գոյությունը պայմանավորված է բյուրեղացանցի հանգույցներում դասավորված տարանուն լիցքերի էլեկտրաստատիկական ձգողական ուժերով և այն վանողական ուժերով, որոնք առաջանում են այդ իոնների էլեկտրոնային թաղանթների փոխադարձ ներթափանցման ժամանակ:

Նախ քննարկենք բյուրեղային իոնական ցանցի էներգիան, այնուհետև կանցնենք երկատոմ իոնական մոլեկուլներին:

$NaCl$ -ի խորանարդային ցանցում ամեն մի տվյալ նշանի իոն ունի 6 մոտիկ հարևան՝ հակառակ նշանի իոններ, որոնք գտնվում են ընտրված իոնից r հեռավորության վրա: Այնուհետև առկա են



3.2. $NaCl$ -ի բյուրեղային ցանցը:

նույն նշանի 8 իոններ, որոնք գտնվում են ընտրվածից $r\sqrt{2}$ հեռավորության վրա, ապա՝ դարձյալ հակառակ նշանի 12 իոններ, որոնք գտնվում են ընտրվածից $r\sqrt{3}$ հեռավորության վրա և այլն (տես նկ. 3.2):

Նման դատողություններով իոնի փոխազդեցության էներգիան իր հարևանների հետ կարելի է ներկայացնել այսպես՝

$$-\frac{6e^2}{r} + \frac{8e^2}{r\sqrt{2}} - \frac{12e^2}{r\sqrt{3}} + \dots = -\frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{8}{\sqrt{2}} + \frac{12}{\sqrt{3}} - \dots \right):$$

Մրանք, փաստորեն, կոլոնյան փոխազդեցության էներգիաներն են որոշակի հեռավորության վրա գտնվող լիցքերի միջև:

Ամբողջ ցանցի էներգիան որոշելու համար պետք է գումարում կատարել բոլոր իոնական զույգերի համար: Այդ գումարը կարելի է ներկայացնել այսպես՝ $-\frac{Ae^2}{r}$, որտեղ A -ն կոչվում է **Մոդելունգի** հաստատուն, որոշվում է երկրաչափական պատկերացումներից, և $NaCl$ -ի համար $A = 1,748$:

Ստորև բերված են Մոդելունգի հաստատունի արժեքները որոշ իոնական կառուցվածքների համար:

Նատրիումի քլորիդ	1,748	Վյուրցիտ	1,641
Ցեզիումի քլորիդ	1,763	Ռուտիլ	2,408
Ցինկի քլորիդ	1,638	Ֆլուորիտ	2,519

Վանման էներգիան ևս կարելի է ներկայացնել որպես ֆունկցիա մոտիկ հարևանների միջև եղած հեռավորությունից: Քանի որ վանդական ուժերը գործում են փոքր հեռավորությունների վրա և հեռավորության մեծացմանը զուգընթաց արագորեն նվազում են, ուստի վանդական էներգիայի համար գրենք այսպիսի արտահայտություն՝ Be^2/r^n , որտեղ B -ն և n -ը հաստատուններ են, ընդ որում ըստ քվանտային մեխանիկայի, $n > 1$:

Այսպիսով՝ ցանցի լրիվ էներգիան կլինի՝

$$U = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{Be^2}{r^n}: \quad (1)$$

Բնականաբար պետք է որոշենք B և n անհայտ մեծությունները, որպեսզի կարողանանք հաշվել բյուրեղային ցանցի էներգիան: Եթե Մոդելունգի հաստատունը չի որոշվում երկրաչափական պատկերացումներից, ապա պետք է իմանանք նաև այն որոշելու մեթոդները:

Եվ այսպես, որոշենք այդ մեծությունները:

Ինչպես գիտենք, կապ առաջանալու դեպքում հավասարակշռություն հաստատվելիս պոտենցիալ էներգիան ընդունում է նվազագույն արժեք, որի դեպքում $r = r_0$:

U -ի մինիմումի պայմանից՝

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0:$$

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{Ae^2}{r_0^2} - \frac{nBe^2}{r_0^{n+1}} = 0:$$

Այստեղից՝
$$Ae^2 - \frac{nBe^2}{r_0^{n-1}} = 0:$$

Հետևաբար՝

$$B = \frac{A}{n} r_0^{n-1}: \quad (3)$$

Ուստի $r = r_0$ դեպքում կարող ենք գրել՝

$$U_{r=r_0} = -\frac{Ae^2}{r_0} + \frac{Be^2}{r_0^n} = -\frac{Ae^2}{r_0} + -\frac{Ae^2}{nr_0^n} r_0^{n-1} = -\frac{Ae^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right):$$

Այսինքն՝ ցանցի հավասարակշռությանը համապատասխանող էներգիան կլինի՝

$$U_0 = -\frac{Ae^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right): \quad (4)$$

r_0 -ն հեշտ է որոշել ռենտգենոգրաֆիայով կամ էլեկտրոնագրաֆիայով: Մոդելունգի հաստատունը երկրաչափորեն հաշվելիս կհաշվենք նաև B -ն (3)-ից, եթե հայտնի է n -ը: Սակայն դիտարկենք ընդհանուր դեպքը, երբ հայտնի չեն n ՝ A -ն, n ՝ B -ն, n ՝ էլ n -ը:

Այդ մեծությունները որոշենք բյուրեղի սեղմելիության պայմանից: Գրենք բյուրեղի **ծավալային սեղմելիության գործակիցը**, հաշվի առնելով, որ $dU = -PdV \Rightarrow P = -\frac{dU}{dV}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi} &= -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d}{dV} \left(\frac{dU}{dV} \right) = \\ &= V \frac{d}{dV} \left(\frac{dU}{dr} \frac{dr}{dV} \right) = V \left[\frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dV} \frac{d^2 V}{dV^2} \right]: \end{aligned} \quad (5)$$

B -ի արժեքը (3)-ից տեղադրելով (5)-ում՝ ցանցի էներգիայի համար կստանանք՝

$$U = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{Ae^2}{r^n} \frac{r_0^{n-1}}{n} = -\frac{Ae^2}{r} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right]: \quad (6)$$

(6)-ը տեղադրենք (5)-ում և, հաշվի առնելով, որ բյուրեղի ծավալը համեմատական է միջատոմային հեռավորության խորանարդին՝ $V \sim Nr^3$ (N -ը միավոր ծավալում գտնվող մոլեկուլների թիվն է), կունենանք՝

$$\frac{1}{\chi_0} = \frac{n^2}{9} U_0:$$

Իմանալով χ_0 -ն, r_0 -ն և U_0 -ն՝ վերջին արտահայտությունից և (4)-ից կորոշենք A -ն և n -ը: B -ն կորոշվի (3) արտահայտությունից:

Հայտնի բյուրեղային ցանցերի համար n -ի արժեքը փոխվում է 6-ից մինչև 10-ի սահմաններում: Այն կախված է ատոմում առկա էլեկտրոնների թվից և վերջինիս աճի հետ աճում է:

$NaCl$ -ի համար ստացվում է $n=9$:

3.3. Երկատոմ իոնական մոլեկուլների կապի էներգիան

Բորնը և **Հայզենբերգը** երկատոմ իոնական մոլեկուլների կապի էներգիան հաշվում են՝ նկատի ունենալով հետևյալ փոխազդեցությունները.

- **Իոնների ազատ լիցքերի կուլանյան ձգումը**՝ $-\frac{e^2}{r}$:
- **Իոնների փոխադարձ վանումը**: Ենթադրվում է, որ NaCl տիպի մոլեկուլների համար այդ պոտենցիալը հավասար է՝ $+\frac{Be^2}{r^9}$:
- **Իոնների ազատ լիցքերի ձգումը** P_1 և P_2 դիպոլների կողմից, որոնք գոյացել են իոնների էլեկտրոնային թաղանթների դեֆորմացման հետևանքով՝ $-\frac{eP_1}{r^2}$; $-\frac{eP_2}{r^2}$:
- **Դիպոլների փոխազդեցությունը միմյանց հետ**՝ $-\frac{2P_1P_2}{r^3}$:
- **Դիպոլների էներգիան**՝ $\frac{P_1^2}{2\alpha_1}$, $\frac{P_2^2}{2\alpha_2}$, որտեղ α_1 -ը և α_2 -ը իոնների բևեռացման գործակիցներն են:

Այսպիսով՝ իոնական մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի համար ունենք՝

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{Be^2}{r^9} - \frac{eP_1}{r^2} - \frac{eP_2}{r^2} - \frac{2P_1P_2}{r^3} + \frac{P_1^2}{2\alpha_1} + \frac{P_2^2}{2\alpha_2} :$$

Հավասարակշռության պայմանից՝ $\frac{dU}{dP_1} = 0$ և $\frac{dU}{dP_2} = 0$, կստանանք՝

$$\frac{dU}{dP_1} = -\frac{e}{r^2} - \frac{2P_2}{r^3} + \frac{2P_1}{2\alpha_1} = 0, \quad \frac{dU}{dP_2} = -\frac{e}{r^2} - \frac{2P_1}{r^3} + \frac{2P_2}{2\alpha_2} = 0,$$

որտեղից՝

$$P_1 = \frac{\alpha_1 e}{r^2} + \frac{2\alpha_1}{r^3} P_2 \quad \text{և} \quad P_2 = \frac{\alpha_2 e}{r^2} + \frac{2\alpha_2}{r^3} P_1 :$$

P_2 -ի արժեքը տեղադրելով P_1 -ում և շարքի վերածելով ըստ $1/r$ -ի՝ կգտնենք՝

$$P_1 = \frac{\alpha_1 e}{r^2} + \frac{2\alpha_1 \alpha_2 e}{r^5} + \frac{4\alpha_1^2 \alpha_2 e}{r^8} + \dots$$

$$P_2 = \frac{\alpha_2 e}{r^2} + \frac{2\alpha_1 \alpha_2 e}{r^5} + \frac{4\alpha_1 \alpha_2^2 e}{r^8} + \dots$$

P_1 -ի և P_2 -ի արժեքները տեղադրելով U -ի համար ստացված արտահայտության մեջ և 9-ից բարձր աստիճանով r -ի արժեքներով անդամներն անտեսելով՝ կստանանք՝

$$U = -\frac{e^2}{r} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)e^2}{2r^4} - \frac{2\alpha_1 \alpha_2 e^2}{r^7} + \frac{Be^2}{r^9} :$$

Ինչպես տեսնում ենք, մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան գումարվում է երկու մասից՝ $U = U_1 + U_2$:

U_1 -ը համապատասխանում է ձգման ուժերին՝

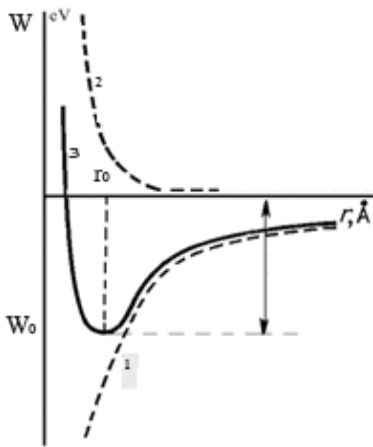
$$U_1 = -\frac{e^2}{r} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)e^2}{2r^4} - \frac{2\alpha_1 \alpha_2 e^2}{r^7} < 0$$

U_2 -ը համապատասխանում է վանման ուժերին՝ $U_2 > 0$:

Կառուցենք պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը հեռավորությունից (նկ. 3.3):

Քանի որ U_1 -ի համար II և III անդամները նկատելի են դառնում միայն r -ի փոքր արժեքների դեպքում, ուստի մեծ հեռավորությունների վրա U_1 -ի արժեքը գործնականում որոշվում է e^2/r անդամով:

Ուստի $U_1(r)$ կորի համապատասխան մասը կլինի առաջին կարգի հիպերբոլ: Այդ հեռավորությունների վրա մոլեկուլի էներգիան լրիվ որոշվում է U_1 -ի արժեքով, քանի որ U_2 -ն այդ տիրույթում գործնականում զրո է:



3.3. Բոնական կապի պոտենցիալային ֆունկցիան

Փոքր հեռավորությունների վրա կորը դառնում է ավելի բարձր կարգի հիպերբոլ՝ շեղվելով սկզբնական հիպերբոլի ուղղությունից (կետագծվածից): Այսինքն՝ կետագծված կլինե՞ր այն դեպքում, եթե II և III անդամները չլինի U_1 -ում:

Այս տիրույթում U_2 -ը ևս զգալի արժեք է ընդունում և արագորեն աճում է հեռավորության նվազմանը գուցենթաց (9-րդ կարգի հիպերբոլ է):

U_1 և U_2 կորերի գումարը U

կորն է, որը համապատասխանում է **մոլեկուլի լրիվ պոտենցիալ էներգիային**: Այդ կորն ունի մինիմում r -ի որոշակի արժեքի դեպքում ($r = r_0$): Դա հավասարակշռված հեռավորությունն է, այսինքն՝ **քիմիական կապի երկարությունը**:

$r < r_0$ դեպքում U -ի արժեքը կտրուկ աճում է և, անցնելով 0 արժեքի վրայով, մտնում է դրական արժեքների տիրույթ, որը համապատասխանում է վանման ուժերին:

r_0 -ի արժեքը կորոշվի հավասարակշռության պայմանից՝

$$\frac{dU}{dr} = 0:$$

Այս պայմանը հաշվի առնելով՝ կստանանք՝

$$\frac{e^2}{r_0^2} \left(1 + \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{r_0^3} + \frac{14\alpha_1\alpha_2}{r_0^6} \right) = \frac{9B}{r_0^8}:$$

B -ի համար մեր ստացած արժեքը տեղադրելով U -ի արտահայտության մեջ՝ հավասարակշռության մեջ գտնվող մոլեկուլի էներգիայի համար կստանանք հետևյալ արտահայտությունը՝

$$U_0 = -\frac{e^2}{r_0} \left(\frac{8}{9} + \frac{5(\alpha_1 + \alpha_2)}{18r_0^3} + \frac{4\alpha_1\alpha_2}{9r_0^6} \right):$$

U_0 -ի մեծությունը կապված է մոլեկուլը երկու իոնի դիսոցիլու էներգիայի հետ հետևյալ առնչությամբ՝ $D = -U_0$:

Այսպիսով, U_0 -ի արժեքը որոշելով, մենք փաստորեն որոշում ենք մոլեկուլի դիսոցման էներգիան:

Դարձյալ անդրադառնանք նկարին: Որքան պոտենցիալ փոսի խորությունը մեծ լինի, այսինքն՝ որքան մեծ լինի տվյալ մոլեկուլի դիսոցման էներգիան, այնքան ավելի փոքր կլինի քիմիական կապի երկարությունը: Իրոք անտեսելով r -ի՝ մեծ աստիճանով անդամները՝ կարող ենք գրել՝ $D = -U_0 = \frac{e^2}{r_0}$, և քանի որ $D = -U_0$, ուս-

տի $r_0 = \frac{e^2}{D}$, այսինքն՝ կապի ամրության աճին զուգընթաց կապի երկարությունը նվազում է:

Կարող ենք հաշվել նաև մոլեկուլի դիպոլային մոմենտը:

$NaCl$ տիպի մոլեկուլի դիպոլային մոմենտը կարելի է ընդունել հավասար՝ $P = er_0 - P_1 - P_2$:

Տեղադրելով այստեղ P_1 -ի և P_2 -ի՝ մեր ստացած արժեքները՝ կստանանք տվյալ մոլեկուլի դիպոլային մոմենտը:

Այսպիսով՝ իոնական մոլեկուլների համար մենք սովորեցինք հաշվել մոլեկուլի **կապի** կամ **դիսոցման էներգիան**, **իոնական կապի երկարությունը** և մոլեկուլի **դիպոլային մոմենտը**:

Հարկ է նշել, որ, ժամանակակից պատկերացումների համաձայն իդեալական իոնական կապով կապված միացություններ գոյություն չունեն: Իոնական կապի գաղափարը պարզապես դիտարկվում է

որպես մոդել և համարվում է, որ այն գոյանում է կովալենտ կապի առավելագույն բևեռացման հետևանքով: Այսինքն՝ համարվում է, որ լիցքավորման հետևանքով գոյացող իոնների էֆեկտիվ լիցքը երբեք չի հավասարվում մեկի: Քվանտային մեխանիկայից հետևում է, որ լիցքերի լրիվ վերաբաշխումով իդեալական իոնական կապ երբեք չի կարող առաջանալ, քանի որ էլեկտրոնների ալիքային հատկությունների առկայության պատճառով նրա հայտնաբերման հավանականությունը այն աստմի միջուկի մոտակայքում, որից նա անցել է բացասական լիցք ձեռք բերող իոնին, փոքր է, սակայն տարբեր է զրոյից: Ուստի ներկայումս իոնական կապն ընդունված է անվանել ***առավելագույնս բևեռացված կովալենտ*** կապ:

3.4. Հեյտլերի և Լոնդոնի տեսությունը կովալենտ կապի վերաբերյալ

Քիմիական կապի բնույթի վերաբերյալ խնդիրն իր վերջնական լուծումն ստացավ միայն քվանտային մեխանիկայի օգնությամբ:

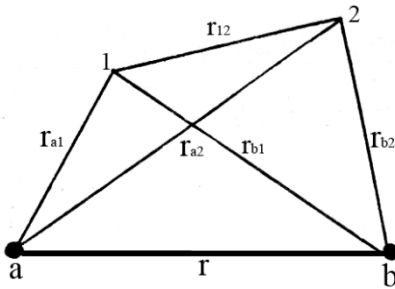
Սակայն Շրեդինգերի հավասարումը գործնականում ճիշտ լուծում չունի նույնիսկ ատոմների համար, և նրա լուծումն էլ ավելի է բարդանում մոլեկուլների նկատմամբ կիրառելու դեպքում: Ուստի կովալենտ կապի բնույթը քվանտամեխանիկական օրենքների օգնությամբ պարզելու համար օգտվում են որոշակի մոտավորություններից: Դրանք երկուսն են՝

- ***էլեկտրոնային գույգերի մոտավորություն,***
- ***մոլեկուլային օրբիտալների մոտավորություն:***

Դրանցից առաջինն առաջարկվել է ***Հեյտլերի*** և ***Լոնդոնի*** կողմից 1927 թվականին: Այս տեսությունը հիմնվում է այն սկզբունքի վրա, որ քիմիական կապը գոյանում է էլեկտրոնային գույգերի ընդհանրացման միջոցով: Ընդ որում՝ ենթադրվում է, որ յուրաքանչյուր

Էլեկտրոնային զույգ կարող է միմյանց կապել միայն երկու միջուկներ: Այս մոտավորության դեպքում մոլեկուլը դիտարկվում է որպես առանձին ատոմներից բաղկացած համակարգ, որում ատոմները որոշ չափով պահպանում են իրենց անհատական հատկությունները նույնիսկ քիմիական կապով իրար միանալու ժամանակ: Նշենք, որ այս տեսությունը հիբրիդացման հասկացողությամբ լրացվելուց հետո շատ օգտակար է մոլեկուլների ձևին առնչվող հարցերի մեկնաբանման համար:

Տեսությունը քննարկենք ամենապարզ մոլեկուլի՝ ջրածնի մոլեկուլի օրինակով: Պարզ է, որ կապը H_2 -ում ոչ մի կերպ չի կարող իոնական համարվել, քանի որ ջրածնի ատոմների էլեկտրոնները բացարձակապես նույնական են և պատկանում են համակարգի միջուկներին հավասարազոր պայմաններով:



3.1. Ջրածնի մոլեկուլի սխեման

Բնչպես գիտենք, ջրածնի մոլեկուլում առկա են երկու պրոտոններ և երկու էլեկտրոններ, որոնց միջև գործում են էլեկտրաստատիկական բնույթի վանողական և ձգողական ուժեր: a -ով և b -ով նշանակենք A և B ատոմների միջուկները, իսկ 1 և 2 թվերով՝ համապատասխանաբար նրանց էլեկտրոնները:

Հեռավորությունները համապատասխան մասնիկների միջև նշված են 3.1 նկարում:

Ջրածնի մոլեկուլում առկա մասնիկների միջև գործող ուժերին համապատասխանում է հետևյալ պոտենցիալ էներգիան՝

$$U = U_1 + U_2 + U',$$

որտեղ $U_1 = -e^2/r_{a1}$ -ն ու $U_2 = -e^2/r_{b2}$ -ն առաջին և երկրորդ էլեկտրոնների պոտենցիալ էներգիաներն են համապատասխանաբար a և b միջուկների դաշտում, այսինքն՝ առանձնացված

(միմյանց հետ չփոխազդող) ատոմների էներգիաներն են, U' -ը ատոմների փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիան է՝

$$U' = -\frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e_2}{r}.$$

Այս հավասարման մեջ (-) նշանով անդամներն արտահայտում են էլեկտրոնների և պրոտոնների միջև գործող ձգողական ուժերին համապատասխանող էներգիաները, իսկ (+) նշանով անդամները՝ 1 ու 2 էլեկտրոնների և a ու b միջուկների փոխադարձ վանման էներգիաները: r' -ը հեռավորությունն է միջուկների միջև: Մյուս հեռավորությունների իմաստը ակնհայտ է 5.1 նկարից:

Ինչպես հայտնի է, քիմիական կապի չափանիշը համակարգի ոչ թե պոտենցիալ էներգիան է, այլ լրիվ էներգիան:

Գտնենք ջրածնի երկու ատոմներից բաղկացած համակարգի լրիվ էներգիան, որի համար կօգտվենք որոշակի մոտավորություններից:

I մոտավորություն: Ենթադրենք, որ զրոյական մոտավորությամբ ջրածնի մոլեկուլը բաղկացած է երկու միմյանց հետ չփոխազդող ատոմներից: Այսինքն՝ ջրածնի երկու ատոմները պատկանում են նույն մոլեկուլային համակարգին՝ ջրածնի մոլեկուլին, սակայն իրար հետ չեն փոխազդում:

Առաջին և երկրորդ էլեկտրոնների պոտենցիալ էներգիաները նշանակելով համապատասխանաբար U_1 -ով և U_2 -ով՝ նման համակարգի պոտենցիալ էներգիան կարող ենք ներկայացնել այսպես՝

$$U^{(0)} = U_1 + U_2:$$

Առաջին և երկրորդ ատոմների ալիքային ֆունկցիաներն են՝

$$\varphi_a(1) = e^{-\alpha r_{a1}}, \quad \varphi_b(2) = e^{-\alpha r_{b2}}$$

Ինչպես գիտենք, ըստ հավանականությունների բազմապատկման թեորեմի, երկու միմյանցից անկախ պատահարների տեղի ունենալու հավանականությունը հավասար է առանձին պատահարների տեղի ունենալու հավանականությունների արտադրյալին, ուս-

տի տվյալ դեպքում չկապված ատոմներով համակարգի ալիքային ֆունկցիան հավասար է նրանց ալիքային ֆունկցիաների արտադրյալին՝

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2) = e^{-\alpha(r_{a1}+r_{b2})} :$$

Նման համակարգի լրիվ էներգիան հավասար է ջրածնի ատոմների լրիվ էներգիաների գումարին՝

$$E = 2E_0 = E_1 + E_2 = \frac{4\pi m_e e^4}{h^2} :$$

Սա $1s$ վիճակի համար է՝ $n = 1$:

Բայց ψ_1 -ը երկու չփոխազդող ատոմներից բաղկացած համակարգի միակ ալիքային ֆունկցիան չէ, նրա քառակուսին՝

$$\Psi_1^2 = e^{-2\alpha(r_{a1}+r_{b2})}$$

-ն,

հավանականության խտությունն է այն բանի, որ առաջին և երկրորդ էլեկտրոնները գտնվում են համապատասխանաբար a և b միջուկների դաշտում:

Մենք, փաստորեն, էլեկտրոնները համարակալեցինք, այնինչ նրանք նույնական են և չեն տարբերվում միմյանցից: Եթե մտովի փոխենք էլեկտրոնների տեղերը, ապա համակարգի լրիվ էներգիան չի փոխվի: Այսինքն՝

$$\Psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1) = e^{-\alpha(r_{a2}+r_{b1})}$$

ֆունկցիան ևս մեր խնդրի լուծումը կլինի. սրան ևս կահամապատասխանի $2E_0$ էներգիա:

Ստացվում է, որ էներգիայի նույն $2E_0$ արժեքին համապատասխանում են երկու վիճակներ կամ երկու սեփական ֆունկցիաներ: Նման վիճակները կոչվում են **«այլասերված»**: Տվյալ դեպքում փոխանակային այլասերում է, քանի որ այդ վիճակները տարբերվում են միմյանցից միայն այն բանով, որ փոխանակված են էլեկտրոնների տեղերը: Նման դեպքերում, ըստ քվանտային մեխանիկայում

հայտնի սուպերպոզիցիայի սկզբունքի, ψ_1 և ψ_2 ֆունկցիաների ցանկացած գծային կոմբինացիա ևս ալիքային հավասարման լուծում է (եթե էներգիայի նույն արժեքին համապատասխանում են տարբեր վիճակի ֆունկցիաներ, ապա նրանց գծային կոմբինացիան ևս Շրեդինգերի հավասարման լուծում է տվյալ համակարգի համար): Այսինքն՝ Շրեդինգերի հավասարման լուծումը քննարկվող համակարգի համար կարող ենք ներկայացնել այսպես՝

$$\Psi(1,2) = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 = C_1 \varphi_a(1) \varphi_b(2) + C_2 \varphi_a(2) \varphi_b(1),$$

որտեղ C_1 -ը և C_2 -ը կամայական գործակիցներ են:

$\psi(1,2)$ ֆունկցիայի քառակուսին հավանականության խտությունն է այն բանի, որ առաջին և երկրորդ էլեկտրոնները միաժամանակ կգտնվեն միջուկներից այս կամ այն հեռավորության վրա: Կամ կարող ենք ասել, որ էլեկտրոնների փոխանակումից հետո համակարգն ամբողջությամբ մնացել է նույնը, ինչպես փոխանակումից առաջ էր, քանի որ էլեկտրոնները հնարավոր չէ տարբերել միմյանցից: Ուստի պետք է տեղի ունենա հետևյալ հավասարությունը՝

$$\Psi^2(1,2) = \Psi^2(2,1): \quad (1)$$

Այսինքն՝ $\psi(1,2)$ ֆունկցիայի քառակուսին չպետք է փոխի նշանը էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս: Դա կլինի միայն այն դեպքում, երբ $C_1 = \pm C_2$:

Այսինքն՝ ալիքային ֆունկցիան կունենա միայն երկու արժեք՝

$$\Psi_+(1,2) = C(\Psi_1 + \Psi_2) = C[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

$$\Psi_-(1,2) = C'(\Psi_1 - \Psi_2) = C'[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \quad (2)$$

Հեշտ է տեսնել, որ C_1 -ի և C_2 -ի ցանկացած այլ արժեքների դեպքում (1) պայմանը չի կատարվի: Իրոք կունենանք

$$\Psi(1,2) = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 = C_1 e^{-\alpha(r_{a1} + r_{b2})} + C_2 e^{-\alpha(r_{a2} + r_{b1})}:$$

Քանի որ $r_{a_1} + r_{b_2} \neq r_{a_2} + r_{b_1}$, (տե՛ս 3.1 նկարը) ուստի այս ֆունկցիայի քառակուսիները տարբեր կլինեն:

C և C' գործակիցները որոշվում են **նորմավորման պայմաններից**: Գիտենք, որ $\psi^2(1,2)$ մեծությունը հավանականության խտությունն է այն բանի, որ էլեկտրոնները կգտնվեն տարածության որևէ կետում: Քանի որ դա ստույգ պատահար է, ուստի այդ ֆունկցիայի ինտեգրալն ամբողջ տարածությամբ հավասար կլինի մեկի՝

$$\iint \Psi_+^2(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 1; \quad \iint \Psi_-^2(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 1;$$

$$d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1; \quad d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2 :$$

Այս պայմաններից կարելի է որոշել C և C' հաստատունները: Իրոք՝

$$\begin{aligned} & \iint C^2 [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = C^2 \left[\int \varphi_a(1)^2 d\tau_1 \int \varphi_b(2)^2 d\tau_2 + \int \varphi_a(2)^2 d\tau_2 \int \varphi_b(1) d\tau_1 + \right. \\ & \quad \left. + 2 \int \varphi_a(1)\varphi_b(1) d\tau_1 \int \varphi_a(2)\varphi_b(2) d\tau_2 \right] = \\ & = C^2 (1 + 1 + 2S^2) = 1 : \end{aligned}$$

(Հաշվի է առնվել, որ

$$\begin{aligned} \int \varphi_a(1)^2 d\tau_1 &= \int \varphi_b(2)^2 d\tau_2 = \int \varphi_a(2)^2 d\tau_2 = \int \varphi_b(1) d\tau_1 = 1, \\ \int \varphi_a(1)\varphi_b(1) d\tau_1 &= \int \varphi_a(2)\varphi_b(2) d\tau_2 = S \end{aligned}$$

Իսկ S -ը կոչվում է ծածկման ինտեգրալ:)

Այստեղից՝ $C = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} :$

Նույն կերպ՝ $C' = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} :$

Հաշվարկները ցույց են տվել, որ հավասարակշռված հեռավորության վրա, երբ էներգիան նվազագույնն է, $S=0,56$:

$\psi_+(1,2)$ ֆունկցիան սիմետրիկ է, այսինքն՝ պահպանում է նշանը էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս՝ $\Psi_+(1,2) = \Psi_+(2,1)$, իսկ $\psi_-(1,2)$ ֆունկցիան հակասիմետրիկ է, այսինքն՝ էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս այն փոխում է նշանը՝ $\Psi_-(1,2) = -\Psi_-(2,1)$: Սակայն այս երկու ֆունկցիաների քառակուսիներն էլ բավարարում են (1) պայմանին:

Այսպիսով՝ սկզբնական Ψ_1 և Ψ_2 ալիքային ֆունկցիաների փոխարեն ստացանք Ψ_+ և Ψ_- ֆունկցիաները:

Մինչև այժմ մենք դիտարկում էինք միմյանց հետ չփոխազդող երկու ատոմներից բաղկացած համակարգ: Այժմ հաշվի առնենք ատոմների փոխազդեցությունը մոլեկուլ գոյանալիս: Այսինքն՝ ենթադրում ենք, որ ատոմները մոտեցել են այնպիսի r հեռավորության վրա, որ նրանց բաղադրիչ մասնիկների միջև առկա են որոշակի փոխազդեցություններ:

II մոտավորություն: Երկու չփոխազդող ատոմներից բաղկացած համակարգի համար ստացել էինք $E^{(0)} = 2E_0$ էներգիա: Հաշվի առնելով ատոմների փոխազդեցության էներգիան ևս՝ ջրածնի մոլեկուլի էներգիայի համար կստանանք $2E^{(0)} + E$, որտեղ E –ն ատոմների փոխազդեցությամբ պայմանավորված էներգիան է: Մեր նպատակն է հաշվարկել էներգիայի այդ փոփոխությունը:

Հաշվարկները կատարենք վարիացիոն մեթոդով:

Շրեդինգերի հավասարումը գրենք հետևյալ տեսքով՝ $\hat{H}\Psi = E\Psi$, որտեղ $\hat{H}$ –ը Համիլտոնի օպերատորն է՝

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right):$$

Ինչպես տեսնում ենք, չորս բացասական անդամները համապատասխանում են a և b պրոտոնների կողմից 1 և 2 էլեկտրոնների

ձգողությանը, իսկ երկու դրական անդամները համապատասխանում են պրոտոն-պրոտոն և էլեկտրոն-էլեկտրոն վանողությանը:

Ելնելով Շրեդինգերի հավասարումից՝ կարող ենք գրել՝

$$\iint \Psi \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2 = E \iint \Psi^2 d\tau_1 d\tau_2,$$

որտեղից՝
$$E = \frac{\iint \Psi \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2}{\iint \Psi^2 d\tau_1 d\tau_2}:$$

Ψ_+ և Ψ_- ալիքային ֆունկցիաների համար Շրեդինգերի հավասարումը կգրենք այսպես՝

$$\hat{H} \Psi_+ = (2E_0 + E_+) \Psi_+ \quad \Rightarrow$$

$$\iint \Psi_+ \hat{H} \Psi_+ d\tau_1 d\tau_2 = (2E_0 + E_+) \iint \Psi_+^2 d\tau_1 d\tau_2:$$

Հաշվարկները կատարենք Ψ_+ -ի համար և որոշենք E_+ -ը: E_- -ի արժեքը կգրենք անալոգիայով:

$$\iint (\Psi_1 + \Psi_2) \hat{H} (\Psi_1 + \Psi_2) d\tau_1 d\tau_2 = (2E_0 + E_+) \iint (\Psi_1 + \Psi_2)^2 d\tau_1 d\tau_2:$$

Սա գրելիս օգտվեցինք այն հանգամանքից, որ $\Psi_+(1,2) = C(\Psi_1 + \Psi_2)$: Տեղադրենք Համիլտոնի օպերատորը՝

$$\begin{aligned} \iint (\Psi_1 + \Psi_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right) \right] (\Psi_1 + \Psi_2) d\tau_1 d\tau_2 = (2E_0 + E_+) \iint (\Psi_1 + \Psi_2)^2 d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Կատարենք ձևափոխություններ՝

$$\begin{aligned}
& \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right) \right] \times [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 = \\
& = (2E_0 + E_+) \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \right] \times \\
& \times \varphi_{a_1} \varphi_{b_2} + [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b_1}} \right) + \right. \\
& \left. + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) \right] \varphi_{a_2} \varphi_{b_1} + [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \\
& \times \left[-e^2 \left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right) \right] \varphi_{a_1} \varphi_{b_2} + [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \\
& \times \left[-e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r} \right) \right] \varphi_{a_2} \varphi_{b_1} \} d\tau_1 d\tau_2 = \\
& = (2E_0 + E_+) \iint [(\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1))]^2 d\tau_1 d\tau_2 :
\end{aligned}$$

Հաշվի առնենք, որ

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right) \varphi_{a_1} = E_0 \varphi_{a_1}, \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \varphi_{b_2} = E_0 \varphi_{b_2},$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b_1}}\right)\varphi_{b_1} = E_0\varphi_{b_1}; \quad , \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a_2}}\right)\varphi_{a_2} = E_0\varphi_{a_2}$$

$$\begin{aligned} & \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = \int \varphi_a(1)^2 d\tau_1 \int \varphi_b(2)^2 d\tau_2 + \int \varphi_a(2)^2 d\tau_2 \int \varphi_b(1)^2 d\tau_1 + \\ & + 2 \int \varphi_a(1)\varphi_b(1) d\tau_1 \int \varphi_a(2)\varphi_b(2) d\tau_2 = \\ & = (1+1+2S^2) = 2(1+S^2) : \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \{ 2E_0 [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] [-e^2 \left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r}\right)] \varphi_{a_1}\varphi_{b_2} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] [-e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r}\right)] \varphi_{a_2}\varphi_{b_1} d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = (2E_0 + E_+) 2(1+S^2) \end{aligned}$$

Վերջին ինտեգրալում կարելի է օգտվել էլեկտրոնների նույնության սկզբունքից, այսինքն՝ փոխել էլեկտրոնների համարակալումը: Այդ դեպքում վերջին երկու ինտեգրալները լրիվ կհամընկնեն: Հետևաբար՝

$$\begin{aligned} & 2E_0 \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2 + \\ & + 2 \iint \left(-\frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r}\right) (\varphi_{a_1}^2 \varphi_{b_2}^2 + \varphi_{a_1} \varphi_{b_2} \varphi_{a_2} \varphi_{b_1}) d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = (2E_0 + E_+) 2(1+S^2) : \end{aligned}$$

Նշանակենք՝

$$K = \iint \left(-\frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r} \right) \varphi_{a_1}^2 \varphi_{b_2}^2 d\tau_1 d\tau_2$$

$$A = \iint \left(-\frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r} \right) \varphi_{a_1} \varphi_{b_2} \varphi_{a_2} \varphi_{b_1} d\tau_1 d\tau_2$$

Արդյունքում կունենանք՝

$$2E_0 \times 2(1 + S^2) + 2(K + A) = (2E_0 + E_+)2(1 + S^2) \Rightarrow$$

$$2E_0 \times 2(1 + S^2) + 2(K + A) = 2E_0 \times 2(1 + S^2) + E_+ \times 2(1 + S^2) :$$

Պարզեցումից հետո՝

$$K + A = E_+(1 + S^2) :$$

$$\text{Այստեղից՝ } E_+ = \frac{K + A}{1 + S^2},$$

A -ն կոչվում է փոխանակային ինտեգրալ, իսկ K -ն՝ կուլոնյան։ Վերջինիս ֆիզիկական իմաստը պարզելու համար այն պատկերենք այսպես՝

$$K = \frac{e^2}{r} + \iint \frac{e\varphi_{a_1}^2 e\varphi_{b_2}^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - e \int \frac{e\varphi_{a_1}^2}{r_{b_1}} d\tau_1 \int \varphi_{b_2}^2 d\tau_2 - e \int \frac{e\varphi_{b_2}^2}{r_{a_2}} d\tau_2 \int e\varphi_{a_1}^2 d\tau_1$$

Այստեղից երևում է, որ

$$K = \frac{e^2}{r} + \iint \frac{e\varphi_{a_1}^2 e\varphi_{b_2}^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - e \int \frac{e\varphi_{a_1}^2}{r_{b_1}} d\tau_1 - e \int \frac{e\varphi_{b_2}^2}{r_{a_2}} d\tau_2 :$$

I անդամը միջուկների վանողական էներգիան է։

II անդամն էլեկտրոնների կուլոնյան վանումն է՝ միջինացված ըստ էլեկտրոնային ամպի։

III անդամը a միջուկի մոտ գտնվող էլեկտրոնի ձգման էներգիան է b միջուկի կողմից։

*IV անդամը b միջուկի մոտ գտնվող էլեկտրոնի ձգման էներգիան
է a միջուկի կողմից:*

Փոխանակային ինտեգրալի ֆիզիկական իմաստն այնպիսի ակնառու մեկնաբանություն չունի, ինչպիսին ունի K -ն: Այս դեպքում ինտեգրալի տակ φ_a^2 -ու և φ_b^2 -ու փոխարեն մտնում են $\varphi_a\varphi_b$ արտադրյալները, ուստի դրանք չեն կարող մեկնաբանվել որպես հավանականության խտություններ: A -ն առաջացավ, քանի, որ էլեկտրոնների նույնության պատճառով, համաձայն Պաուլիի սկզբունքի պահանջի, կազմեցինք ψ_+ և ψ_- ալիքային ֆունկցիաներ: Խիստ ասած՝ ատոմների կուլոնյան փոխազդեցության միջին արժեքը հավասար է A -ի ու K -ի գումարին, և նրանց բաժանումը մոտավոր մեթոդի կիրառման հետևանք է: Սակայն A -ի առանձնացման դրական կողմն այն է, որ ակնհայտորեն բաժանվում են քիմիական կապի մեկնաբանման քվանտամեխանիկական և դասական կողմերը: Հարկ է նշել, որ *փոխանակային* անվանումը շատ անհաջող է այս ինտեգրալի համար, քանի որ կարող է թյուր կարծիք ստեղծել այն մասին, որ կապ առաջանալիս էլեկտրոնների փոխանակում է տեղի ունենում փոխազդող ատոմների միջև: Իրականում, ինչպես տեսնում ենք, Շրեդինգերի հավասարման մեջ ևս հաշվի են առնվում միայն միջուկների և էլեկտրոնների էլեկտրաստատիկական փոխազդեցությունները, հետևաբար քվանտային տեսությունը ոչ մի նոր ուժ չի ներմուծում:

A -ի հաշվարկը բարդ է: Նրա մոտավոր հաշվարկը կատարել են Հեյտլերը և Լոնդոնը:

Այսպիսով, ինչպես և պայմանավորվել էինք, E_- -ի համար հանգումորեն կգրենք՝

$$E_- = \frac{K - A}{1 - S^2}:$$

Եվ այսպես՝

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2} :$$

Ինտեգրալների հաշվարկը ցույց է տալիս, որ հավասարակշռված հեռավորության վրա A -ն և K -ն բացասական են, ընդ որում, r -ի ցանկացած արժեքի դեպքում՝ $|A| > |K|$:

Այսպիսով՝ ջրածնի մոլեկուլի էներգիայի համար ստացանք երկու հնարավոր արժեքներ՝

$$\begin{aligned} E_+ &= 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2}; \quad E_+ < 2E_0; \\ E_- &= 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}; \quad E_- > 2E_0 \end{aligned} :$$

Մենք տեսնում ենք, որ առաջին դեպքում, այսինքն՝ ψ_+ ալիքային ֆունկցիայի դեպքում, հնարավոր է ջրածնի մոլեկուլի գոյացում ջրածնի ատոմներից. ջրածնի երկու ատոմներն այս դեպքում ձգվում են, քանի որ E_+ էներգիան փոքր է լինում առանձնացված ատոմ-

ների էներգիաների գումարից $\frac{K + A}{1 + S^2}$ չափով:

ψ_- դեպքը չի նպաստում մոլեկուլի գոյացմանը. այս դեպքում փոխազդող ատոմները վանվում են, քանի որ E_- էներգիան մեծ է

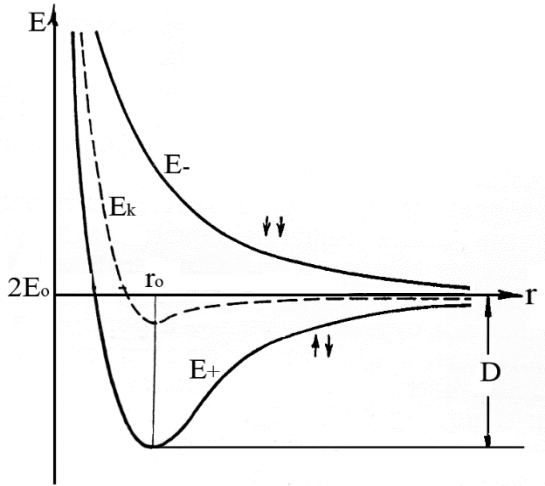
լինում առանձնացված ատոմների էներգիաների գումարից $\frac{K + A}{1 + S^2}$

չափով, որը հակասում է կայուն համակարգի առաջացմանն այսպիսին:

$E_+(r)$ և $E_-(r)$ կորերի տեսքը պատկերված է 3.2 նկարում:

$E_+(r)$ -ի նվազագույն արժեքը ստացվում է, երբ ատոմների միջուկների միջև հեռավորությունը r_0 է: Դա հենց քիմիական կապի երկարությունն է. կովալենտ կապ առաջացնելիս ջրածնի միջուկները տատանողական շարժումներ են կատարում այդ հեռավոր-

րության վրա: Այդ հեռավորության վրա $E_+(r)$ էներգիայի և առանձնացված ատոմների $2E_0$ էներգիաների տարբերությունը քիմիական կապի էներգիան է ջրածնի մոլեկուլում կամ այլ կերպ ասած, մոլեկուլի դիսոցման էներգիան է: Դա այն էներգիան է, որն անհրաժեշտ է հաղորդել մոլեկուլին՝ նրա բաղադրիչ ատոմները միմյանցից անսահմանորեն հեռացնելու համար:



3.2. Ջրածնի ատոմների փոխազդեցության էներգիայի կախումը միջմիջուկային հեռավորությունից

Այն հավասար է պոտենցիալ փոսի խորությանը՝ հակասիմետրիկ ալիքային ֆունկցիային, այսինքն՝ սպինների զուգահեռ կողմնորոշմանը համապատասխանող $E_-(r)$ կորի տեսքը r -ի ցանկացած արժեքի դեպքում վկայակոչում է ատոմների վանման մասին:

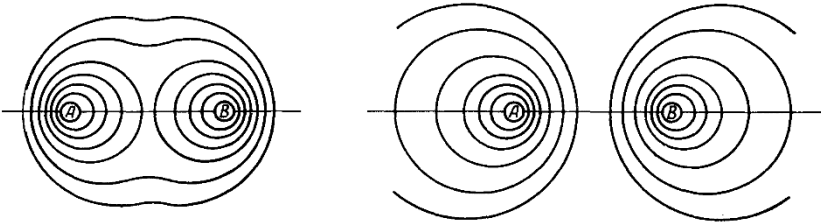
Այժմ տեսնենք, թե ինչպես են բաշխված էլեկտրոնները ջրածնի մոլեկուլում:

Ինչպես գիտենք, ջրածնի մոլեկուլի տվյալ ծավալում էլեկտրոնի գտնվելու հավանականությունը (էլեկտրոնային ամպի խտությունը) որոշվում է հետևյալ մեծությամբ՝ $\psi_{\pm}^2(1,2) = \psi_{\pm}^2(2,1)$: (2)

$$(2) \text{ պայմանից ունենք՝ } \begin{aligned} \psi_+^2 &= C^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2) \\ \psi_-^2 &= C^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2) \end{aligned}$$

Այսինքն՝ ջրածնի ատոմների փոխազդեցության ժամանակ էլեկտրոնային ամպի խտությունը, վիճակից կախված, մեծանում կամ փոքրանում է $2\psi_1\psi_2$ չափով: Հետևաբար կապ առաջանալիս միջուկների միջև ընկած տարածությունում էլեկտրոնային ամպի խտությունն աճում է, իսկ վանման դեպքում նվազում է այդ չափով:

3.3 նկարում մոլեկուլի այդ երկու վիճակների համար խտության բաշխումը ներկայացված է գրաֆիկորեն գեոդեզիական գծերի տեսքով, այսինքն՝ այնպիսի գծերի, որոնց համապատասխանում են էլեկտրոնային ամպի միներույն խտությունները:



3.3. Հավասար էլեկտրոնային խտության գծերը ջրածնի մոլեկուլի սիմետրիկ և հակասիմետրիկ վիճակների դեպքում

Ինչպես տեսնում ենք, կապ գոյանալիս միջուկների միջև էլեկտրոնային ամպի խտությունն աճում է. տեղի է ունենում, այսպես կոչված, էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկում:

E_+ կորի համար ստացված թվային արժեքները հետևյալներն են՝
 $r_0 = 0,87 \times 10^{-8}$ սմ, $D = -72,4$ կկալ/մոլ:

Մրանց համեմատումը փորձարարական տվյալների հետ՝ $r_0 = 0,74 \times 10^{-8}$ սմ, $D = 109,5$ կկալ/մոլ, վկայում է այն մասին, որ կապի երկարության տեսական արժեքը բավարար ճշտությամբ համապատասխանում է փորձարարական տվյալներին, իսկ կապի էներգիայի արժեքը՝ ոչ: Այս անհամապատասխանությունը սպասելի էր, որովհետև հաշվարկներում օգտագործվել են էլեկտրոնների ատոմային ֆունկցիաները, որոնք ճիշտ են միայն մեծ հեռավորությունների համար, իսկ կապի երկարության կարգի հեռավորությունների դեպքում մոտավորությունը չափազանց կոպիտ է: Քվանտամեխանիկական հաշվարկների հե-տագա ճշգրտումը վերացնում է այս թերությունը (ՄՕ մեթոդ), սակայն այդ ընթացքում անհետանում են Հեյտլեր-Լոնդոնի ավելի կոպիտ մեթոդին բնորոշ պարզությունը և պատկերավորությունը:

Հարկ է նշել, որ 1960 թվականին ճապոնացիներ Կուլսի և Ռուտանի կատարած՝ ջրածնի մոլեկուլի կապի էներգիայի և կապի երկարության ավելի ճշգրիտ հաշվարկները էլեկտրոնային զույգերի տեսությամբ թույլ տվեցին ստանալ գործնականում փորձարարական արդյունքներից չտարբերվող արժեքներ:

Եվ այսպես, կրկնենք Հեյտլերի և Լոնդոնի տեսության հիմնական դրույթները.

- *Զրոյական մոտավորությամբ երկէլեկտրոն համակարգի սեփական ֆունկցիան (ψ_1) արտահայտվում է ջրածնի ատոմի մեկ էլեկտրոնանոց ֆունկցիայի տեսքով:*
- *Քանի որ էլեկտրոնները նույնական են, ներմուծվում է երկրորդ ալիքային ֆունկցիան՝ ψ_2 -ը, որն ստացվում է ψ_1 -ից էլեկտրոնների տեղերը փոխելու հետևանքով:*
- *Ելնելով ֆիզիկական պատկերացումներից՝ ընտրվում են ψ_1 և ψ_2 ֆունկցիաների երկու կոմբինացիաներ՝ ψ_+ և ψ_- , որոնք*

Շրեդինգերի հավասարման իրարից անկախ լուծումներ են՝ զրոյական մոտավորությամբ, և որոնց համապատասխանում է էներգիայի միներուն $2E_0$ արժեքը:

- Հաջորդ մոտավորությամբ հաշվի է առնվում ատոմների փոխազդեցությունը: Այն վերացնում է ψ_+ և ψ_- ֆունկցիաների այլասերումը և հանգեցնում էներգիայի էլակետային մակարդակի՝ $2E_0$ -ի ձեռքման:*

Այսպիսով՝ ջրածնի երկու ատոմների մոտեցման ժամանակ փոխվում է էլեկտրոնային ամպի խտության բաշխումը, այլ կերպ՝ էլեկտրոնային ամպի ձևը: Համակարգի էներգիան փոքրանում է մինչև նվազագույն արժեքը, երբ միջուկների միջև հաստատվում է հավասարակշռված հեռավորություն: Էներգիայի փոքրացումը պայմանավորված է միջուկների և էլեկտրոնների ձգումով:

Վալենտային կապերի մեթոդը պատկերավոր է, լավ է մեկնաբանում կապերի հագեցվելիությունը և քիմիական կապերի ուղղվածությունը, բացահայտում է տարրերի վալենտականությունների ֆիզիկական իմաստը, սակայն նրան բնորոշ են որոշ թերություններ.

- Այն չի թույլատրում չզույգավորված էլեկտրոնների առկայություն մոլեկուլներում, սակայն թթվածինը, ազոտի օքսիդը և երկօքսիդը, ինչպես նաև մի շարք այլ մոլեկուլներ պարամագնետիկներ են, այսինքն՝ պարունակում են չզույգավորված էլեկտրոններ:*
- Այն չի մեկնաբանում մոլեկուլային կատիոնների առկայությունը, որոնցում քիմիական կապը գոյանում է ոչ թե էլեկտրոնային զույգով, այլ մեկ էլեկտրոնով:*
- Բազմատոմ մոլեկուլներից էլեկտրոն պոկելիս գոյացած կատիոնում առկա բոլոր կապերն ունենում են նույն երկարությունը և էներգիան: Օրինակ՝ CH_4^+ -ում բոլոր չորս կապերը*

համարժեք են, այն դեպքում, երբ թվում էր, թե էլեկտրոնը պետք է պոկվի այդ կապերից մեկից:

Այս փաստերի պարզաբանման նպատակով զուգահեռաբար մշակվել է մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդը, որը մենք կքննարկենք հետագայում:

3.5. Էլեկտրաբացասականություն

Հայտնի են բազմաթիվ կապեր, որոնք միջանկյալ դիրք են գրավում մաքուր իոնական և մաքուր կովալենտ կապերի միջև: Օրինակ՝ կովալենտ կապով կապված CH_4 , NH_3 , OH_2 , FH տիպի մոլեկուլների դեպքում ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը $C-H$, $N-H$, $O-H$, $F-H$ կապերում ավելի ու ավելի է հեռանում ջրածնի ատոմից, այսինքն՝ $C-H$ -ից $F-H$ -ին անցնելիս ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը ավելի ու ավելի է շեղվում դեպի ջրածնի հետ փոխազդող ատոմը, և դրանով իսկ ավելի ու ավելի է հայտնաբերվում կապի իոնական բնույթը: Դա նշանակում է, որ հիշյալ շարքում C , N , O , F ատոմների՝ դեպի իրենց էլեկտրոն ձգելու հատկությունը գնալով աճում է:

Ընդհանրապես ցանկացած մոլեկուլում, որում առկա են երկու տարբեր ատոմներ՝ A և B , կարելի է տեսնել ընդհանրացված էլեկտրոնների ոչ սիմետրիկ բաշխում: Եթե այդ ատոմների պահանջը էլեկտրոնների նկատմամբ բավականաչափ տարբեր է, ապա գոյանում է իոնական կապ՝ A^+B^- կամ A^-B^+ տեսքով:

Այս հանգամանքը հաշվի առնելով, նույնիսկ պարզագույն դեպքում՝ ջրածնի մոլեկուլ դիտարկելիս, հարկավոր է հաշվի առնել նաև $H^+ - H^-$ կամ $H^- - H^+$ հնարավոր սխեման: Այսինքն՝ $\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \pm \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ ալիքային ֆունկցիայի փոխարեն, պետք է վերցնել $\Psi = a\Psi_{ստ} + b\Psi_{իոն}$ ալիքային ֆունկցիան, որտեղ

առաջին գումարելիում հենց էլեկտրոնային զույգերի՝ զրոյական մոտավորությամբ ստացված ֆունկցիան է, իսկ երկրորդ գումարելիում՝ իոնական սխեմային համապատասխանող ալիքային ֆունկցիան:

Այստեղ հնարավոր են հետևյալ դեպքերը.

1. $a > b$. այս դեպքում մոլեկուլը հիմնականում բնորոշվում է $\Psi_{\text{ատ}}$ ալիքային ֆունկցիայով, ինչպես, օրինակ ջրածնի մոլեկուլի դեպքում:
2. $a < b$. այս դեպքում մոլեկուլն իոնական է:
3. a -ի և b -ի՝ նույն կարգի մեծություններ լինելու դեպքում մոլեկուլի էներգիան հաշվելիս ալիքային ֆունկցիան պետք է օգտագործել վերը ներկայացված տեսքով:

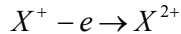
Քիմիական ռեակցիաներում ատոմների միջուկները փոփոխությունների չեն ենթարկվում, իսկ էլեկտրոնային թաղանթները էական փոփոխությունների են ենթարկվում, ընդ որում՝ ատոմներն ի վիճակի են ձևափոխվելու դրական և բացասական լիցքավորված իոններին: Այդ ունակությունը քանակապես գնահատվում է ատոմի իոնացման և էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիաներով:

Իոնացման էներգիա (կամ **իոնացման պոտենցիալ**, որովհետև իոնացման էներգիան հավասար է պոտենցիալների տարբերության և էլեկտրոնի լիցքի արտադրյալին) **կոչվում է էներգիայի այն քանակը, որն անհրաժեշտ է չգրգռված ատոմից էլեկտրոն պոկելու և դրանով իսկ այն կատիոնի վերածելու համար՝**

$$X - e \rightarrow X^{+}:$$

Այն չափվում է **կՋ/մոլ**-ով կամ **էլեկտրոնվոլտերով (էՎ)**: Երկրորդ և հաջորդ բոլոր էլեկտրոնները պոկելն ավելի դժվար է, քանի որ էլեկտրոնը պոկվում է ոչ թե չեզոք ատոմից, այլ դրական լիցք կրող

իոնից, որի լիցքի մեծությունը գնալով աճում է հաջորդական էլեկտրոններ պոկելուն զուգընթաց:



Ուստի երկրորդ իոնացման պոտենցիալն ավելի մեծ է, քան առաջինինը: Բնականաբար, յուրաքանչյուր հաջորդ էլեկտրոնի անջատումն ատոմից ավելի ու ավելի մեծ էներգիա կպահանջի: Ուստի տարրերի հատկությունները բնութագրելու նպատակով սովորաբար սահմանափակվում են առաջին էլեկտրոնն անջատելու համար անհրաժեշտ էներգիայի դիտարկմամբ:

Խմբերում իոնացման պոտենցիալի արժեքը նվազում է տարրի ատոմային համարի աճին զուգընթաց: Դա պայմանավորված է միջուկից վալենտային էլեկտրոնների ունեցած հեռավորության աճով: Էլեկտրոնային շերտերի աճին զուգընթաց՝ էլեկտրոններն ավելի ու ավելի հեշտ են պոկվում ատոմից: Իոնացման պոտենցիալի մեծությունը ծառայում է որպես տարրի «մետաղականության» չափանիշ. որքան այն փոքր է, այնքան ավելի հստակ են արտահայտված մետաղական հատկությունները:

Պարբերություններում ձախից աջ շարժվելիս միջուկի լիցքն աճում է, ուստի իոնացման պոտենցիալն աստիճանաբար աճում է, իսկ մետաղական հատկությունները թուլանում են:

Միջուկի՝ էլեկտրոններին պահող դաշտը ձգում է նաև այն ազատ էլեկտրոններին, որոնք հայտնվում են ատոմի մոտակայքում: Միաժամանակ այդ էլեկտրոնը նաև վանվում է ատոմի էլեկտրոնային ամպի կողմից: Շատ ատոմներում միջուկի կողմից լրացուցիչ էլեկտրոնի ձգման էներգիան գերազանցում է ատոմի էլեկտրոնային ամպի կողմից նրա վանման էներգիան, ուստի այդ ատոմները կարող են լրացուցիչ էլեկտրոն միացնել՝ գոյացնելով կայուն միալիցք անիոն:

Միայնից բացասական իոնից էլեկտրոն պոկելու համար անհրաժեշտ էներգիան կոչվում է ատոմի՝ էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիա ($X^- - e \rightarrow X^0$) և չափվում է կՋ/մոլ-ով կամ էՎ-ով:

Չեզոք ատոմին մեկից ավելի էլեկտրոն միանալու դեպքում վանդությունը գերազանցում է ձգողությանը, ուստի ատոմի՝ երկու և ավելի էլեկտրոնների նկատմամբ խնամակցության էներգիան բացասական է: Դա է պատճառը, որ միատոմ բազմալիցք բացասական իոնները (O^{-2} , S^{-2} , N^{-3} և այլն) միշտ անկայուն են և ազատ վիճակում չեն կարող գոյատևել:

Էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիան հայտնի է ոչ բոլոր ատոմների համար: Համենայնդեպս ապացուցված է, որ այն առավելագույնն է հալոգեններում:

Էլեկտրաբացասականությունը, ըստ Մալլիկենի, սահմանվում է որպես ատոմի իոնացման էներգիայի և էլեկտրոնի նկատմամբ նրա խնամակցության էներգիայի կիսագումար՝ ($\chi = \frac{I + E}{2}$):

Չափվում է կՋ/մոլ-ով կամ էՎ-ով և կովալենտ կապի գոյացման դեպքում բնորոշում է տվյալ տարրի ատոմի կողմից կապ գոյացնող էլեկտրոններին դեպի իրեն ձգելու ինտենսիվությունը: Այն չպետք է շփոթել էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիայի հետ: Առաջին հասկացությունը վերաբերում է մոլեկուլի կազմում գտնվող ատոմին, իսկ երկրորդը՝ մեկուսացված ատոմին:

Պարբերական համակարգի խմբերում էլեկտրաբացասականությունները նվազում են վերից վար և աճում են պարբերությամբ ձախից աջ տեղաշարժվելիս:

Գոյություն ունեն էլեկտրաբացասականությունների մոտ քսան ցուցանակներ, որոնց ձևավորման հիմքում ընկած են նյութերի զանա-

զան հատկություններ: Տարբեր ցուցանակներում տարրերի էլեկտրաբացասականությունների արժեքները տարբեր են, սակայն տարրերի դասակարգումը էլեկտրաբացասականությունների շարքում գրեթե նույնն է: *Պոլինգի* առաջարկած էլեկտրաբացասականությունների ցուցնակում ամենաէլեկտրաբացասական տարրին՝ *Ֆտորին*, վերագրված է 4 արժեքը: Մյուս տարրերի էլեկտրաբացասականությունների փոփոխման օրինաչափությունները երևում են 3.4 նկարից:

Պոլինգի կողմից տարրերին վերագրվել են թվային արժեքներ, որոնք թույլ են տալիս քանակապես բնութագրել կապի իոնականության աստիճանը: Այդ արժեքները որոշելիս նա օգտվել է *կապի հավելյալ էներգիայից*: Դա այն հավելորդային էներգիան է, որն ունենում է A և B ատոմների միջև առկա կապը էլեկտրոնների հավասարաչափ բաշխումից սպասվող մեծության նկատմամբ: Աղյուսակում բերված են տարրերի էլեկտրաբացասականությունների արժեքները:

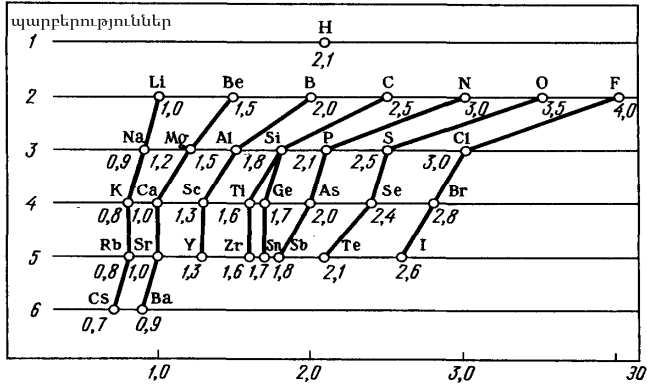
Էլեկտրաբացասականությունների սանդղակն ընկած է 0,7-ից (*ցեզիում*) մինչև 4,0 (*Ֆտոր*) տիրույթում:

Ֆտորն ամենաէլեկտրաբացասական տարրն է, երկրորդ տեղում թթվածինն է, երրորդում ազոտը և քլորը:

Ջրածինը և տիպիկ մետաղիդները այս սանդղակի կենտրոնում են, նրանց էլեկտրաբացասականության արժեքը մոտ 2 է: Ջրածինը միջանկյալ դիրք է գրավում, այսինքն որոշ ատոմների հետ փոխազդելիս (օրինակ՝ F-ի) էլեկտրոն է տրամադրում, այլ ատոմների հետ փոխազդելիս էլեկտրոն է խլում (օրինակ՝ Rb-ի): Ամենափոքր էլեկտրաբացասականությամբ տարրը ցեզիումն է:

Չեշտ է տեսնել, որ էլեկտրաբացասականությունների աղյուսակը հիշեցնում է պարբերական համակարգը: Ինչպես պարբերական համակարգում, այս աղյուսակում ևս ամենահստակ արտահայտված մետաղական հատկություններով տարրերը զբաղեցնում են ստորին ձախ անկյունը, իսկ ամենահստակ արտահայտված ոչ մետաղական

հատկություններով տարրերը՝ վերին աջ անկյունը: Որքան հեռու են երկու տարրերի դիրքերը հորիզոնական ուղղությամբ, այնքան ավելի է արտահայտված նրանց միջև եղած կապի խոնականության աստիճանը:



3.4. Էլեկտրաբացասականությունների ցուցանակն ըստ Պոլինգի

Աղյուսակ 3.6.

Տարրերի էլեկտրաբացասականությունների արժեքները

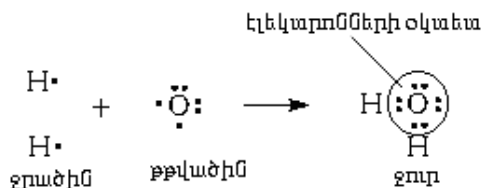
H																
2,1																
Li	Be	B														
1,0	1,5	2,0														
Na	Mg	Al														
0,9	1,2	1,5														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,0-1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,9	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,4	1,4	1,4-1,3										

3.6. Քիմիական կապի բևեռայնությունը և դիպոլային մոմենտը

Բևեռային կովալենտ կապը միջանկյալ դիրք է գրավում մաքուր կովալենտ կապի և իոնական կապի միջև: Ինչպես իոնական կապը, այն ևս կարող է գոյանալ միայն երկու տարբեր տիպի ատոմների միջև: Բևեռային կովալենտ կապերում էլեկտրոններն ատոմից ատոմ են շեղվում ոչ այնքան ուժեղ, որքան իոնական կապերի դեպքում: Դրա պատճառն այն է, որ ատոմին էներգետիկորեն ձեռնտու չէ հեռու թողնել այն էլեկտրոններին, որոնք տրամադրվել են գործընկեր ատոմին՝ միասնական մոլեկուլային օրբիտալ ստեղծելու համար: Եթե ընդհանրացված էլեկտրոնները չափազանց շատ են շեղվում դեպի ատոմներից մեկը, ապա մոլեկուլային օրբիտալը դադարում է օկտետային օրբիտալի նմանվելուց: Միննույն ժամանակ տարբեր ատոմների դոնորային և ակցեպտորային հատկությունները տարբեր են, ուստի կապակցող էլեկտրոնային զույգը տեղակայված չէ փոխազդող ատոմների ուղիղ կենտրոնում, ինչպես մաքուր կովալենտ կապի դեպքում էր:

Որպես օրինակ դիտարկենք ջրի մոլեկուլի գոյացումը ջրածնի ($Z = 1, 1s^1$) և թթվածնի ($Z = 8, 1s^2 2s^2 2p^4$) ատոմների փոխազդեցության հետևանքով:

Լյուիսի սխեմայի համաձայն՝ ջրի մոլեկուլի գոյացումը կարող ենք պատկերել այսպես՝



Թթվածնի ակցեպտորային հատկություններն ավելի ուժեղ են, քան ջրածնինը, ուստի ընդհանրացված էլեկտրոնները շեղված են

դեպի թթվածնի ատոմը: Կապը ջրի մոլեկուլում բևեռային կովալենտ է: Թթվածնի ատոմի վրա գոյանում են մասնակիորեն բացասական, իսկ ջրածինների ատոմների վրա՝ դրական լիցքեր:

Իոնական և կովալենտ կապերով կապված նյութերի հատկություններն էականորեն տարբերվում են միմյանցից: Քանի որ մաքուր իոնական և մաքուր կովալենտ կապեր քիչ են հանդիպում, ուստի խոսում են կովալենտության տարբեր աստիճանի կամ, այլ կերպ ասած, քիմիական կապի բևեռայնության մասին: Քիմիական կապի գոյացման ժամանակ երբեմն լիցքերի բաշխումը հանգեցնում է նրանց մասնատման, որի հետևանքով առաջանում է էլեկտրական դիպոլ: Դա նշանակում է, որ մոլեկուլի մի ծայրը ձեռք է բերում թվացող բացասական լիցք, իսկ մյուսը՝ նույն չափի դրական լիցք:

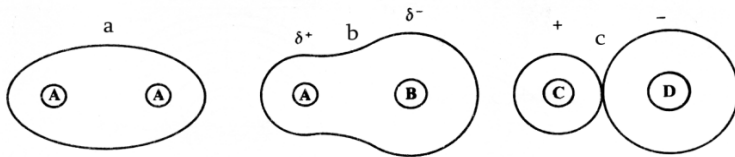
Օրինակ՝ ջրածնի և քլորի փոխազդեցության ժամանակ էլեկտրոնային գույգի ընդհանրացման հետևանքով գոյանում է կովալենտ կապ, սակայն քանի որ քլորի էլեկտրաբացասականությունն ավելի մեծ է, քան ջրածինը, ուստի ընդհանրացված էլեկտրոնային գույգը շեղվում է դեպի քլորի ատոմը, որի հետևանքով նրա մոտ գոյանում է հավելորդային բացասական լիցք, իսկ ջրածնի ատոմի մոտ՝ հավելորդային դրական լիցք:

Բևեռային կովալենտ կապերը շատ տարածված են: Կտրուկ սահման կովալենտ և իոնական կապերի միջև գոյություն չունի: Դրանք կարելի է դիտարկել որպես քիմիական կապերի սահմանային տեսակներ: **Իոնական կապ** տերմինն օգտագործվում է գերազանցապես իոնական համարվող կապերի բնորոշման համար, իսկ **կովալենտ կապ** տերմինը՝ ոչ բևեռային և բևեռային համարվող կապերը բնորոշելու համար:

Քիմիական կապերի սխեմատիկ պատկերները ներկայացված են 3.5 նկարում:

Դիպոլային մոմենտի առկայության շնորհիվ գոյանում են միջմոլեկուլային ուժեղ փոխազդեցություններ, որոնցից էլ կախված են երկու մոլեկուլների մերձեցման աստիճանը, մերձեցման ժամանակ նրանց ընդունած ամենահավանական կողմնորոշումները, ինչպես

նաև այն էներգիան, որն անհրաժեշտ կլինի կիրառել այդ մոլեկուլները դարձյալ միմյանցից հեռացնելու համար: Այդ գործոններն իրենց դերակատարումն են ունենում նյութի այնպիսի կարևորագույն հատկությունների ձևավորման համար, ինչպիսիք են նրա հալման, եռման և սառեցման ջերմաստիճանները, բյուրեղային կառուցվածքը, լուծելիությունը, ռեակցիոնունակությունը և այլն:



3.5. Քիմիական կապերի տեսակները. *a* - էլեկտրոնային ամպի սիմետրիկ դասավորությամբ կովալենտ կապ, *b* - բևեռային կովալենտ կապ. կապող էլեկտրոնների խտությունը ավելի մեծ է *B* ատոմի շուրջ, *A* ատոմի մոտ առկա է ոչ մեծ դրական լիցք (δ^+), իսկ *B* ատոմի մոտ՝ ոչ մեծ բացասական լիցք (δ^-), *c* - իոնական կապ. C^+ -ի վրա էլեկտրոնային ամպը խաթարված չէ D^- -ի ազդեցությամբ, իսկ D^- -ի էլեկտրոնային ամպը՝ C^+ -ի ազդեցությամբ

Նյութի բևեռայնության վրա մեծ ազդեցություն է ունենում նաև մոլեկուլների երկրաչափական կառուցվածքը: Հնարավոր է, որ այն բաղկացած լինի բևեռային կառուցվածքով կապերից, սակայն նյութը՝ ամբողջովին վերցրած, դիպոլային մոմենտ չունենա, նայած թե ինչպիսին են այդ բևեռային խմբերի փոխդասավորությունները:

Ոչ բևեռային մոլեկուլների կամ կապերի թվին են պատկանում այն մոլեկուլները, որոնք պարունակում են ոչ բևեռային կովալենտ կապեր (օրինակ՝ H_2 , Cl_2 , O_2 , F_2 և այլն):

Մոլեկուլի բևեռայնությունը որոշվում է դիպոլային մոմենտով: Այն սահմանվում է որպես լիցքի մեծության և դիպոլի երկարության

(հավելորդային դրական և բացասական լիցքերի ծանրության կենտրոնների միջև եղած հեռավորության) արտադրյալ՝

$$\mu = el :$$

Պարզ մոլեկուլների դիպոլային մոմենտը համընկնում է նրանց կապի բևեռայնությանը:

Բազմատոմ մոլեկուլների բևեռայնությունը կախված է նրանց երկրաչափական ձևից: Որոշ մոլեկուլներում առանձին կապերի դիպոլային մոմենտները կարող են կա՛մ ուժեղացնել միմյանց, կա՛մ համակշռել: Որպես արդյունք՝ մոլեկուլն ամբողջովին վերցրած կարող է ունենալ կամ չունենալ դիպոլային մոմենտ: Օրինակ՝ գծային կառուցվածքով B-A-B տիպի մոլեկուլը՝ ամբողջովին վերցրած, բևեռային չէ, որովհետև բաղադրիչ կապերի դիպոլային մոմենտներն ուղղված են միմյանց հակառակ, ուստի համակշռում են իրար: Բնականաբար, կապերի միջև եղած անկյան՝ 180° -ից տարբեր լինելու դեպքում մոլեկուլը՝ ամբողջովին վերցրած, կունենա դիպոլային մոմենտ:

Այսպիսով՝ կարող ենք ընդհանրացնել փաստերը:

$$\mu = 0 \text{ հետևյալ մոլեկուլների համար՝}$$

- միատոմ գազեր՝ *Ne, He, Ar ...* և այլն,
- սիմետրիկ երկատոմ մոլեկուլներ (A_2 տիպի),
- սիմետրիկ եռատոմ գծային մոլեկուլներ ($B-A-B$),
- սիմետրիկ տետրատոմ մոլեկուլներ (AB_4 տիպի):

$$\mu \neq 0 \text{ հետևյալ մոլեկուլների համար՝}$$

- ոչ սիմետրիկ երկատոմ մոլեկուլներ՝ ($A-B$ տիպի),
- ոչ սիմետրիկ գծային մոլեկուլներ՝ ($A-B-C$ տիպի),
- ոչ գծային մոլեկուլներ ($B-A-B$ և AB_3 տիպի),
- սիմետրիկ տետրատոմ մոլեկուլներ:

Թեստային հարցեր և վարժություններ 3-րդ գլխի վերաբերյալ

1. Մետաղական կապ: Օրինակներ: Մետաղների էլեկտրահաղորդականության և ջերմահաղորդականության մեխանիզմի մեկնաբանումը:
2. Իոնական կապ: Գոյացման մեխանիզմը: Հատկությունները: Օրինակներ:
3. Կովալենտ կապ: Օրինակներ: Փորձականորեն ինչպե՞ս տարբերակել այն իոնական կապերից:
4. Դոնորա-ակցեպտորային կապ: Օրինակներ:
5. Ներկայացնել քիմիական կապի պոտենցիալային ֆունկցիայի գրաֆիկը:
6. Քիմիական կապի էներգիան և երկարությունը: Դրանց փորձարարական որոշումը
7. Ինչպե՞ս է որոշվում քիմիական կապի կարգը:
8. Ո՞րն է համարվում քիմիական կապի նկարագրման հիմնական բնութագիրը.
ա) մոլեկուլում ատոմների միջև էլեկտրոնային խտության բաշխման բնույթը
բ) հարաբերական ատոմային զանգվածները
գ) հարաբերական մոլեկուլային զանգվածները
դ) մոլեկուլի տարածական կառուցվածքը
9. Ապացուցել, որ կովալենտ կապ գոյանալիս էլեկտրոնային ամպի խտությունը փոխազդող ատոմների միջև աճում է:
10. Ուշադրություն դարձնելով միայն վալենտային էլեկտրոնների վրա՝ ներկայացնել Լյուիսի կառուցվածքները հետևյալ մոլեկուլների համար.
ա) քացախաթթու (CH_3COOH), բ) էթան (C_2H_6), գ) էթանոլ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), դ) ացետիլեն (C_2H_2):

ԳԼՈՒԽ 4. ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ: ՀԻՐԴԻԴԱՑՈՒՄ

4.1. Վալենտականության ուղղվածությունը

Վալենտականության բնույթը կամ ատոմների վալենտային վիճակների բնույթը չի բնորոշվում միայն համապատասխան ենթամակարդակներում էլեկտրոնների բաշխումով: Օրինակ՝ քառավալենտ ածխածինը, քառավալենտ մնալով հանդերձ, տարբեր տիպի կապեր է գոյացնում: Այսպես՝ ածխածնի վալենտային վիճակները մեթիլենի (H_3C-CH_3), էթիլենի ($H_2C=CH_2$) և ացետիլենի ($HC\equiv CH$) մոլեկուլներում տարբերվում են իրարից:

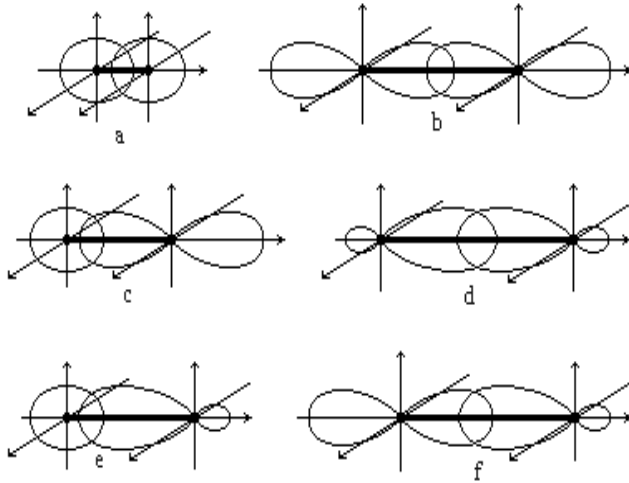
Դիտարկենք քիմիական կապերի ուղղվածության ընդհանուր սկզբունքները:

Կովալենտ կապի գոյացումը դիտարկվում է որպես երկու ատոմների չզույգավորված էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման պրոցես: Կախված քիմիական կապին մասնակցող օրբիտալների տեսքից՝ ամպերի փոխադարձ ծածկումը կարող է լինել շատ կամ քիչ: Էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման տիրույթում էլեկտրոնային ամպի խտությունն առավելագույնն է:

Ըստ միջմիջուկային առանցքի նկատմամբ էլեկտրոնային ամպերի ծածկման տիրույթի դասավորության՝ տարբերվում են երկու տիպի կապեր՝ σ և π :

Եթե կովալենտ կապ առաջացնելիս էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկումը տեղի է ունենում միջուկներն իրար միացնող առանցքի ուղղությամբ, ապա այդպիսի կապը կոչվում է σ կապ:

Այն կարող է գոյանալ երկու S , մեկ s և մեկ p կամ երկու p էլեկտրոնների փոխազդեցության ժամանակ (հնարավոր տարբերակների սխեմատիկ պատկերները տե՛ս 3.6 նկարում):

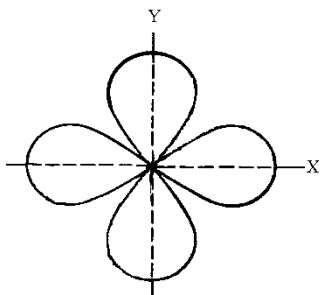


3.6. Էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման դեպքերը. a) s էլեկտրոններ, b) p էլեկտրոններ, c) s և p էլեկտրոններ, d) sp հիբրիդացումով երկու օրբիտալների փոխադարձ ծածկումը, e) s և sp հիբրիդացված էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկումը, f) p և sp հիբրիդացված էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկումը

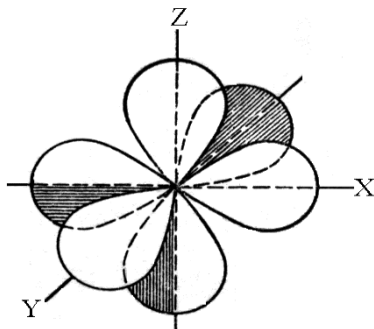
Քանի որ S էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպն օժտված է գնդային սիմետրիայով, ուստի տարածության բոլոր ուղղություններով դրանք միանման փոխադարձ ծածկման տիրույթ են առաջացնում:

Ինչպես գիտենք, p էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպն ունի ութնյակի տեսք: Երկու հատ p էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերը փոխուղղահայաց են և ունեն 3.7 նկարում ներկայացված տեսքը: Երեք հատ p էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերի տեսքը ներկայացված է 3.8 նկարում:

p էլեկտրոնների դեպքում բոլոր ուղղությունները կապի գոյացման տեսանկյունից համարժեք չեն. կապն առաջանում է ութնյակի ուղղությամբ: Սրանից հետևում է, որ մի ատոմի երկու p և մյուս երկու ատոմների S էլեկտրոնների միջև գոյացող կապերի կազմած անկյունը պետք է ուղիղ լինի: Դա բխում է ցանկացած երկու p էլեկտրոնների ութնյակների փոխուղղահայացությունից:



3.7. Երկու էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերը



3.8. Երեք p էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերը

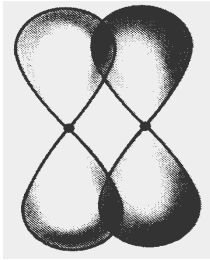
Հոմեոպոլյար σ կապեր գոյանում են այնպիսի պարզ մոլեկուլներում, ինչպիսիք են H_2 -ը, Cl_2 -ը, H_2O -ն, HCl -ը և այլն:

Եթե p էլեկտրոնների էլեկտրոնային ամպերը զուգահեռ են միմյանց, ապա նրանց վերադրման ժամանակ գոյանում են փոխադարձ ծածկման երկու տիրույթներ, որոնք դասավորված են ատոմների միջուկներն իրար միացնող առանցքի երկու կողմերում:

Սա π կապն է (նկ. 3.9):

π կապի առաջացումը դիտարկենք N_2 մոլեկուլի առաջացման օրինակով (նկ. 3. 10): Ազոտի յուրաքանչյուր ատոմ ունի երեք հատ չզույգավորված p էլեկտրոններ, որոնց ութնյակները փոխուղղա-

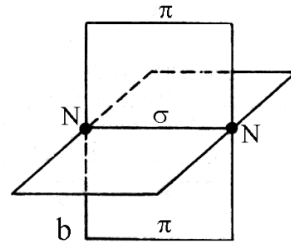
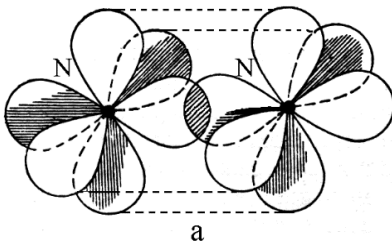
հայաց են: Երկու ատոմների՝ x ուղղությամբ իրար մոտենալու ժամանակ երկու p_x էլեկտրոնների էլեկտրոնային թաղանթներն իրար



3.9. π կապ կազմող էլեկտրոնների հայտնաբերման հավանականությունների բաշխման պատկերը

կծածկեն այդ առանցքի ուղղությամբ՝ կազմելով σ կապ:

p_y և p_z էլեկտրոնների ծածկումն այլ կերպ է կատարվում. առաջանում են էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման երկու տիրույթներ, որոնք ուղղված են ոչ թե միջմիջուկային առանցքի ուղղությամբ, այլ նրա երկու կողմերում (նկ. 3. 10): Նկարում p_y և p_z ամպերի ծածկումը նշված է կետագծով:



3.10. Ազոտի մոլեկուլը. a – վալենտային էլեկտրոնների ամպի տեղաբաշխման սխեման, b – վալենտային կապերի հարթությունների սխեման

Ինչպես տեսնում ենք, ազոտի մոլեկուլի առաջացումն ուղեկցվում է մեկ σ և երկու π կապերի գոյացումով: Նույն սկզբունքով է առաջանում նաև ամոնիակը՝ NH_3 :

π կապը կովալենտ է, որը գոյանում է չիֆֆիդացված p օրբիտալների էլեկտրոնային ամպերի կողային փոխծածկման հետևանքով:

քով: Նման փոխադարձ ծածկումն իրականանում է փոխազդող ատոմների կենտրոնները միմյանց միացնող ուղղի երկու կողմերում: π կապեր առաջանում են արդեն իսկ σ կապով կապված ատոմների միջև, ինչի հետևանքով գոյանում են կրկնակի և եռակի կապեր: Այն ավելի թույլ է, քան σ կապը, որովհետև այս դեպքում ատոմային օրբիտալների փոխադարձ ծածկման տիրույթն ավելի փոքր է. σ կապն ունի գնդային սիմետրիա, իսկ π կապը՝ գլանային:

Բոլոր սահմանային միացություններում քիմիական կապերը σ բնույթի են, ոչ սահմանային և արոմատիկ միացություններում σ կապերի հետ կան մեկ կամ մի քանի π կապեր: Կրկնակի կապը, օրինակ, պարունակում է մեկ σ և մեկ π կապ, իսկ եռակի կապը՝ մեկ σ և երկու π կապեր:

σ կապի դեպքում հնարավոր է բաղադրիչ ատոմային խմբավորումների պտույտ այդ կապի շուրջ, իսկ π կապի շուրջ նման պտույտ առանց նրա քայքայման հնարավոր չէ:

Հատկանշական է նաև այն, որ π մոլեկուլային օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոնները միջմիջուկային տարածքից հեռու լինելու պատճառով ավելի մեծ շարժունակությամբ են օժտված, քան s էլեկտրոնները: Ուստի π կապի բևեռացվելիությունն ավելի մեծ է, քան σ կապինը:

4.2. Ածխածնի ատոմների վալենտային վիճակները: Հիբրիդացում

Քիմիական կապի տեսությունը պարունակում է մոլեկուլների տարածական կառուցվածքը կանխագուշակելու համար բավականին արդյունավետ երկու մոտեցումներ: Դրանցից առաջինը կոչվում է *վալենտային էլեկտրոնային գույգերի վանման տեսություն*, որի իմաստը բավականին պարզ է և հասկանալի՝

Մոլեկուլներում քիմիական կապեր գոյացնող և կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգերը ձգտում են հնարավորին չափ հեռու տեղակայվելու միմյանցից:

Օրինակ՝ ջրի մոլեկուլում առկա են երկու հիդրօքսիլ խմբեր և կապին չմասնակցող երկու էլեկտրոնային զույգեր: Դա նշանակում է, որ այդ մոլեկուլը պետք է ունենա տետրաէդրիկ կառուցվածք: Իրականում այն փոքր ինչ դեֆորմացված է, քանի որ կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգերը միմյանցից ավելի ուժեղ են վանվում, քան կապին մասնակցողները: Ուստի վալենտային անկյունն այս մոլեկուլում փոքր է տետրաէդրիկ անկյունից:

Եթե կատարենք հետևյալ նշանակումները՝ *կ.չ.* – կապին չմասնակցող, *կ.գ.* – կապ գոյացնող, ապա նրանց միջև առկա վանողության համար կարող ենք գրել հետևյալ շարքը՝

$$(կ.չ./կ.չ.) > (կ.չ./կ.գ.) > (կ.գ./կ.գ.)$$

Այս տեսությունը հենվում է դասական երկրաչափության վրա և բավականին արդյունավետ է մոլեկուլների ձևը կանխագուշակելու առումով: Սակայն տարբեր բնույթի ատոմային օրբիտալների միջոցով միատեսակ կապերի առաջացումը անհարաժեշտություն առաջացրեց ներմուծել հիբրիդացման գաղափարը:

Պարզաբանման նպատակով քննարկենք *BeCl₂* մոլեկուլի առաջացումը: Չգրգռված *Be*-ում առկա է վալենտային *2s²* էլեկտրոնների զույգ: Վալենտային վիճակում նրանցից մեկն անցնում է *p_x* ենթամակարդակ, որի հետևանքով այն դառնում է երկվալենտ: Եթե *Cl*-ի ատոմներից մեկը *Be*-ին միանար նրա *2s* էլեկտրոնի միջոցով, իսկ մյուսը՝ *2p_x* -ի, ապա *Be-Cl* կապերը համարժեք չէին լինի: Այնինչ, ըստ փորձնական տվյալների, դրանք համարժեք են և ուղղված են միմյանց նկատմամբ 180° անկյան տակ:

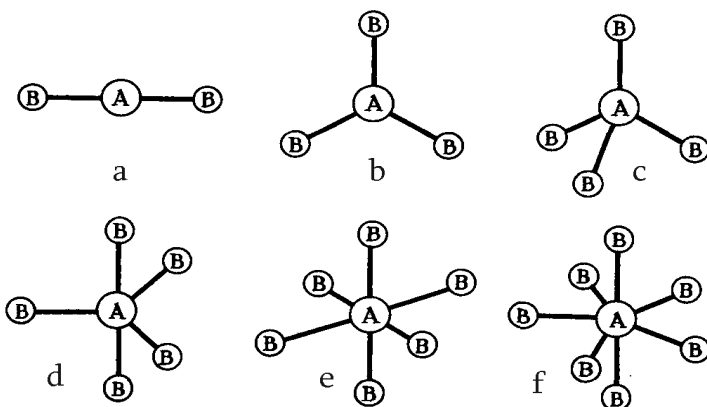
Անդրադառնալով ածխածնի ատոմի վարքին: Այն օրգանական միացությունների հիմքն է, ուստի արժանի է հատուկ ուշադրության:

Ինչպես գիտենք, հիմնական վիճակում նրա էլեկտրոնային կոֆի-
գուրացիան հետևյալն է՝ $1s^2 2s^2 2p^2$, իսկ վալենտային վիճա-
կում՝ $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$:

Ելնելով ածխածնի վալենտային վիճակից՝ կարող ենք եզրակաց-
նել, որ նրա կազմած միացություններում (մեթան՝ CH_4 , տետրա-
քլորածխածին՝ CCl_4 և այլն) երեք CH (կամ CCl) կապերը պետք է
լինեն sp բնույթի, իսկ չորրորդը պետք է լինի ss բնույթի և տարբեր-
վի մյուս երեքից: Այնինչ փորձը ցույց է տալիս, որ մեթանի կամ
տետրաքլորածխածնի մոլեկուլներում բոլոր չորս կապերն էլ
համարժեք են: Այդ փաստը մեկնաբանելու նպատակով ենթադրվում
է, որ $2s$ և $2p$ էլեկտրոնների էներգիաների արժեքների՝ միմյանց
մոտ լինելու պատճառով նրանք փոխազդում են: sp գրգռված
էլեկտրոնային վիճակում գտնվող ատոմի վալենտային էլեկտրոն-
ներից յուրաքանչյուրը գտնվում է ոչ թե s կամ p վիճակում, այլ
խառը կամ, այսպես կոչված, **հիբրիդ** վիճակում, որն ստացվել է այդ
վիճակներից: Այս երևույթի քվանտամեխանիկական մեկնաբանու-
թյունը տվել են **Մշէյտերը** և **Պոլինգը**, որոնք ցույց են տվել, որ հիբրի-
դացման հետևանքով կապի առաջացման ուղղությամբ աճում է
էլեկտրոնային ամպի խտությունը, որը նպաստում է ավելի ամուր
կապի գոյանալուն:

Եթե փոխազդող ատոմներից մեկն s է, մյուսը՝ p , ապա առաջա-
ցած հիբրիդացումը կոչվում է sp (նկար 3.11a), իսկ եթե մեկը s է,
մյուս երկուսը՝ p և sp^2 (նկար 3.11b):

Չորս օրբիտալների համադրությունը՝ մեկ s և երեք p , հանգեց-
նում է sp^3 հիբրիդացման, որի դեպքում հիբրիդացված օրբիտալնե-
րը համաչափորեն դասավորված են տարածության մեջ միմյանց
նկատմամբ $109^\circ 28'$ անկյան տակ և կողմնորոշված են դեպի քառա-
նիստի անկյունագծերը (նկար 3.11c):



3.11. Կապերի տարածական դասավորությունը և մոլեկուլների կոնֆիգուրացիան. a) գծային, b) եռանկյունաձև, c) քառանիստ, d) եռակողմ երկբուրգային, e) ութանիստ, f) հինգանիստ երկբուրգային

Մեկ s , երեք p և մեկ d օրբիտալների համադրման հետևանքով գոյանում է sp^3d հիբրիդացում: sp^3d ձևով հիբրիդացված հինգ օրբիտալներն ուղղվում են դեպի եռակողմ երկբուրգի գագաթները (նկար 3.11d): sp^3d^2 հիբրիդացման դեպքում վեց հիբրիդացված օրբիտալներն ուղղվում են դեպի օկտաէդրի գագաթները (նկար 3.11e): Յոթ օրբիտալների կողմնորոշումը դեպի հինգակողմ բուրգի գագաթները համապատասխանում է կենտրոնական ատոմի sp^3d^3 հիբրիդացման մասին (նկար 3. 11f): Հիբրիդացված վիճակը նկարագրվում է s և p վիճակների ալիքային ֆունկցիաների գծային կոմբինացիա հանդիսացող ալիքային ֆունկցիայով:

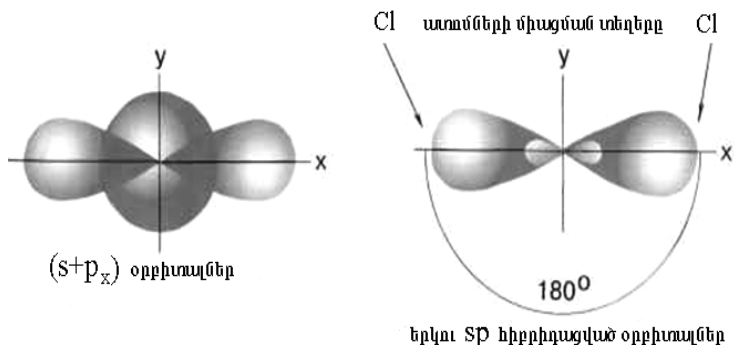
Գոյություն ունի մի կարևոր օրինաչափություն, այն է՝

հիբրիդացման դեպքում հիբրիդ օրբիտալների թիվը միշտ հավասար է ելակետային ատոմային օրբիտալների թվին:

4.3. sp հիբրիդացում

Դիտարկենք այնպիսի ատոմ, որը պարունակում է մեկ s և մեկ p վալենտային էլեկտրոններ: Այս դեպքում կապի գոյացման ժամանակ տեղի է ունենում sp հիբրիդացում: Այս $2s$ և $2p_x$ ֆունկցիաների փոխադեցության հետևանքով նրանք տարածության տարբեր տիրույթներում ուժեղացնում և թուլացնում են միմյանց, որի հետևանքով p օրբիտալը ձեռք է բերում ասիմետրիկ տեսք. գոյանում է, այսպես կոչված, sp հիբրիդացումը (նկար 3.12):

Քանի որ ութնյակի մեծ կիսագնդում էլեկտրոնի գտնվելու հավանականությունն ավելի մեծ է, ուստի կապ կգոյանա հենց այս ուղղությամբ: Նման օրբիտալը կտա շատ ավելի ամուր կապ, քան մաքուր $2s$ կամ $2p_x$ օրբիտալները: Նույն սկզբունքով է կատարվում նաև $3s$ և $3p$, $4s$ և $4p$ օրբիտալների հիբրիդացումը:



3.12. *Էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման պատկերը Sp^2 հիբրիդացման դեպքում*

Հիբրիդացիան դիտարկենք մաթեմատիկորեն: $2s$ և $2p_x$ օրբիտալների փոխաբեն ստացվում են հիբրիդացված օրբիտալներ՝

$$\psi_1 = a_1 S + b_1 P_x,$$

$$\psi_2 = a_2 S + b_2 P_x :$$

Այս ֆունկցիաների տեսքը պարզելու համար պետք է որոշենք a_1, a_2, b_1, b_2 գործակիցները:

Նորմավորման պայմանից՝

$$\int \psi_1^2 d\tau = a_1^2 \int S^2 d\tau + b_1^2 \int P_x^2 d\tau + 2a_1b_1 \int SP_x d\tau = 1 \Rightarrow a_1^2 + b_1^2 = 1$$

$$\text{Նույն կերպ՝ } a_2^2 + b_2^2 = 1:$$

Օրթոգոնալության պայմանից՝

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0 \Rightarrow a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0:$$

Քիմիական կապերի համարժեքության պայմանից ունենք նաև $|a_1| = |a_2|, |b_1| = |b_2|$:

Այս հավասարումների համատեղ լուծումից կստանանք՝

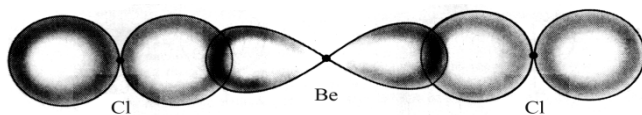
$$a_1 = a_2 = b_1 = -b_2 = 1/\sqrt{2}:$$

Հետևաբար կարող ենք գրել՝

$$\begin{aligned}\psi_1 &= (S + P_x)/\sqrt{2}, \\ \psi_2 &= (S - P_x)/\sqrt{2}:\end{aligned}$$

sp հիբրիդացում առաջացնում են Be, Zn, Cd, Hg հալոգենիդները: Սրանց արտաքին թաղանթում նորմալ վիճակում պարունակվում են 2 s էլեկտրոններ: Վալենտային վիճակում նրանցից մեկն անցնում է p վիճակի, և առաջանում են 2 չզույգավորված էլեկտրոններ՝ s և p : Քիմիական կապի գոյացման ժամանակ այս օրբիտալները ձևափոխվում են երկու միանման sp հիբրիդացված օրբիտալների, որոնց միջև անկյունը կազմում է 180° : Ուստի $MeHal_2$ մոլեկուլների կառուցվածքը գծային է (նկ. 3.13):

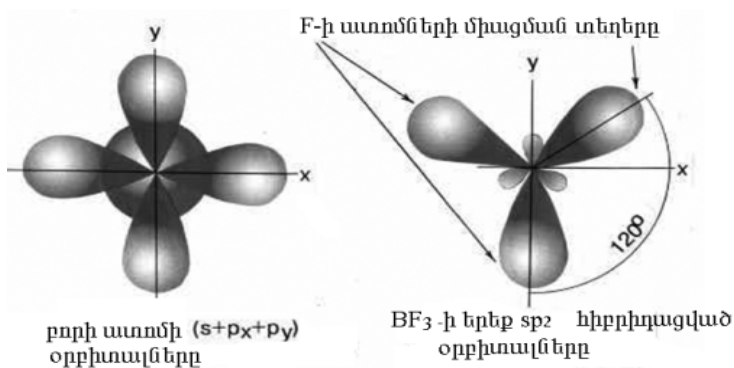
Հարկ է նշել, որ հիբրիդացման գաղափարը պարզապես մաթեմատիկական տեխնիկա է, այլ ոչ թե իրականացող երևույթ, սակայն թույլ է տալիս մեծ ճշգրտությամբ պատկերացում կազմել մոլեկուլների կոնֆիգուրացիայի վերաբերյալ:



3.13. BeCl_2 մոլեկուլի կառուցվածքը

4.4. sp^2 հիբրիդացում

Սա մեկ s և երկու p օրբիտալների հիբրիդացման դեպքն է (սկ. 3.14): Օրինակ՝ $\text{B} - 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$:



3.14. B էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման պատկերը sp^2 հիբրիդացման դեպքում:

Հիբրիդացված օրբիտալների ալիքային ֆունկցիաները կլինեն՝

$$\psi_1 = a_1 S + b_1 P_x + c_1 P_y,$$

$$\psi_2 = a_2 S + b_2 P_x + c_2 P_y,$$

$$\psi_3 = a_3 S + b_3 P_x + c_3 P_y :$$

Նորմավորման պայմանից՝

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1,$$

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1,$$

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1 :$$

Օրթոգոնալության պայմանից՝

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 = 0,$$

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0,$$

$$a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 = 0 :$$

Այսպիսով՝ ունենք 9 անհայտ և 6 հավասարում: Օգտագործելով նաև կապերի համարժեքության պայմանը, այսինքն՝ այն բանի պահանջը, որ մեկ ψ_s ֆունկցիան հավասարապես պետք է բաշխվի ψ_1, ψ_2, ψ_3 երեք ֆունկցիաների միջև՝

$$a_i^2 = 1/3 ; \quad b_i^2 + c_i^2 = 2/3 ,$$

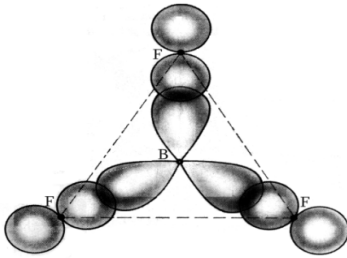
կարող ենք որոշել, որ $a_1 = b_1 / \sqrt{2} = 1 / \sqrt{3} ; \quad c_1 = 0$ և, տեղադրելով a_1, b_1, c_1 -ը, կստանանք՝

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (S + \sqrt{2} P_x),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_x + \frac{\sqrt{6}}{2} P_y \right),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_x - \frac{\sqrt{6}}{2} P_y \right) :$$

sp^2 հիբրիդացում առաջացնում են բորի միացությունները: Բորի զրգոված ատոմն ունի երեք չզույգավորված էլեկտրոններ՝ մեկ s և երկու p : Այս օրբիտալներից գոյանում են երեք համարժեք sp^2 հիբրիդացված օրբիտալներ, որոնք միասին կազմում են 120° -ի անկյուն:



3.15. $BHal_3$, մոլեկուլի
կառուցվածքը

Օրինակ՝ $BHal_3$, $B(CH_3)_3$, $B(OH_3)_3$ և այլն:

4.5. sp^3 հիբրիդացում

Սա մեկ s և երեք p օրբիտալների հիբրիդացումն է (նկ. 3.16):
Հիբրիդացված օրբիտալների ակիքային ֆունկցիաները կլինեն՝

$$\psi_1 = a_1 S + b_1 P_x + c_1 P_y + d_1 P_z,$$

$$\psi_2 = a_2 S + b_2 P_x + c_2 P_y + d_2 P_z,$$

$$\psi_3 = a_3 S + b_3 P_x + c_3 P_y + d_3 P_z,$$

$$\psi_4 = a_4 S + b_4 P_x + c_4 P_y + d_4 P_z:$$

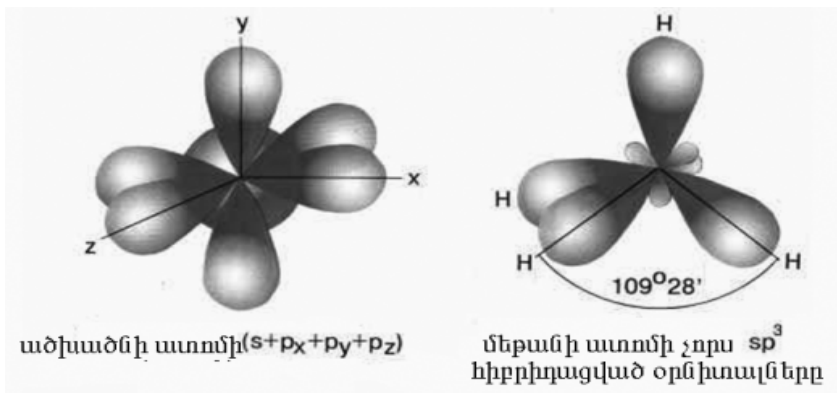
Նորմավորման պայմաններից՝

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1,$$

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2 = 1,$$

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 + d_3^2 = 1,$$

$$a_4^2 + b_4^2 + c_4^2 + d_4^2 = 1:$$



3.16. Էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման պատկերը Sp^3 հիբրիդացման դեպքում

Օրթոգոնալության պայմաններից՝

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + d_1 d_2 = 0;$$

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 + d_1 d_3 = 0;$$

$$a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 + d_2 d_3 = 0;$$

$$a_1 a_4 + b_1 b_4 + c_1 c_4 + d_1 d_4 = 0;$$

$$a_2 a_4 + b_2 b_4 + c_2 c_4 + d_2 d_4 = 0;$$

$$a_3 a_4 + b_3 b_4 + c_3 c_4 + d_3 d_4 = 0;$$

Օգտագործենք նաև կապերի համարժեքության պայմանը, այսինքն՝ մեկ s ֆունկցիան պետք է հավասարապես բաշխվի p ֆունկցիաների վրա՝ $a_i^2 = 1/4$; $b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 3/4$:

Հավասարումների համակարգի լուծումից ստացվում է՝

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(S - P_x + P_y - P_z),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(S - P_x - P_y + P_z):$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(S - P_x + P_y - P_z),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(S - P_x - P_y + P_z):$$

Այս օրբիտալներն ուղղված են դեպի քառանկյան (1,1,1), (1,-1,-1), (-1,1,-1), (-1,-1,1) գագաթները: Դրանք բոլորը համարժեք են և միմյանց հետ կազմում են տետրաէդրիկ անկյուններ (109,4°):

Հիբրիդացված օրբիտալների այսպիսի դասավորությունը համընկնում է CH_4 -ի (նկ. 3.17) և CCl_4 -ի ստերիոքիմիական կառուցվածքին: Նման կառուցվածք ունեն նաև մի շարք այլ օրգանական մոլեկուլներ:

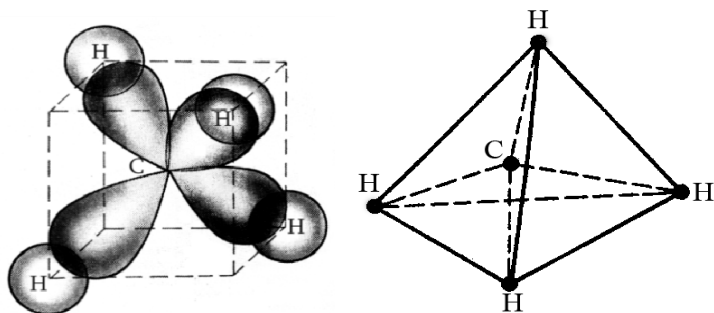
Այժմ ավելի մանրամասն կանգ առնենք հիբրիդացման օրինակների վրա: Նախ նշենք, որ քվանտամեխանիկական ավելի հստակ մոտեցումը ցույց է տալիս, որ հիբրիդացումը պետք է հաշվի առնել նաև ավելի պարզ դեպքերում: Օրինակ՝ կապը HCl մոլեկուլում $1s-3p$ պարզ կապ չէ. նրան մասնակցում են նաև Cl -ի $3s$ էլեկտրոնները: Տվյալ դեպքում տեղի է ունենում sp հիբրիդացում: Այսինքն՝ քլորի ատոմում էլեկտրոնային ամպը վերադասավորվում է այնպես, որ նրա խտությունը կապի առաջացման ուղղությամբ լինում է առավելագույնը: Կապը առաջանում է հիբրիդացված sp օրբիտալի և ջրածնի s օրբիտալի միջև:

Դարձյալ անդրադառնանք ածխածնին:

Մեթանի մոլեկուլում, օրինակ, sp^3 հիբրիդացում է տեղի ունենում, վալենտային անկյունները տետրաէդրիկ են (նկ. 3.17):

Այժմ դիտարկենք $C-C$ կապը: Այն առաջանում է, երբ $2s$ էլեկտրոնների հետ հիբրիդիզացված $2p$ էլեկտրոնների փոխադարձ

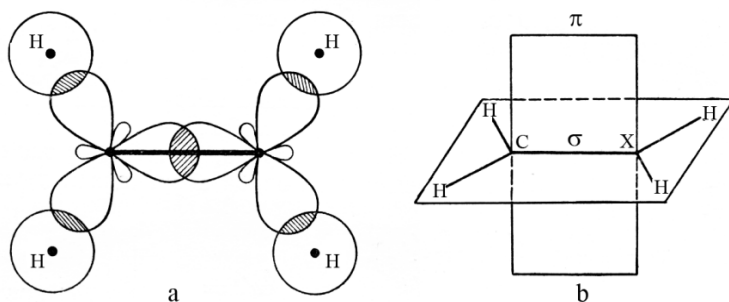
ծածկում է տեղի ունենում: Սա ևս sp^3 հիբրիդացման դեպք է: $p-p$ կապն ածխածնի ատոմների միջև, ինչպես նաև $C-H$ կապերը, σ կապեր են, այսինքն՝ սա սահմանային (հագեցած) միացություն է:



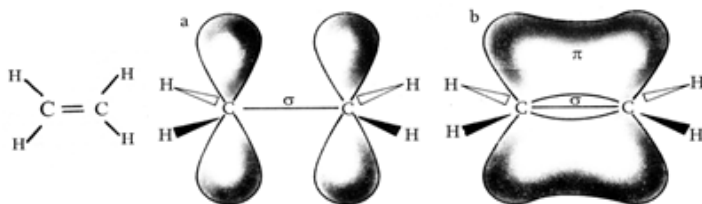
3.17. Ատոմների տարածական բաշխումը մեթանի մոլեկուլում

Ածխածնի միացություններում հաճախ տեղի են ունենում նաև հիբրիդացման այլ տեսակներ: Օրինակ՝ էթիլենի մոլեկուլում ածխածնի մեկ s և երկու p ֆունկցիաները հիբրիդացված են, իսկ երրորդը՝ ոչ և մասնակցում է կրկնակի կապի գոյացմանը: Ածխածնի երեք ալիքային ֆունկցիաները գտնվում են xy հարթության վրա և միմյանց հետ կազմում են 120° -ի անկյուն, իսկ չորրորդն ուղղահայաց է այդ հարթությանը, որի միջոցով հենց առաջանում է π կապը: Միսեմատիկորեն այն ներկայացվում է 3.18 նկարում պատկերված ձևով (π կապ գոյացնող օրբիտալները չհիբրիդացված են, ուղղահայաց են գծագրի հարթությանը):

Նպատակահարմար ենք գտնում π կապի գոյացումը հստակ ներկայացնելու համար նույն էթիլենի մոլեկուլի առաջացումը պատկերել մեկ այլ սխեմայով ևս (նկար 3.18. a): Այս նկարում հստակորեն պատկերված է մեր կողմից հիշատակված չհիբրիդացված p օրբիտալների փոխադարձ ծածկման երևույթը π կապի գոյացման դեպքում:



3.18. Էթիլենի մոլեկուլը. a) C ատոմի մոտ առկա է չհիբրիդացված p օրբիտալ, b) չհիբրիդացված p օրբիտալների փոխադարձ ծածկման հաշվին գոյանում է π կապ



3.18. a. Էթիլենի մոլեկուլը. a) C ատոմի մոտ առկա է չհիբրիդացված p օրբիտալ, b) չհիբրիդացված p օրբիտալների փոխադարձ ծածկման հաշվին գոյանում է π կապ

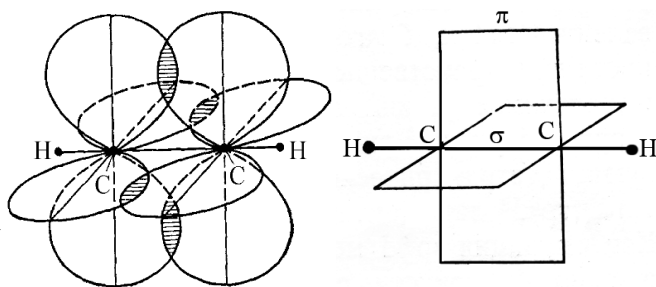
Ուսումնական գրականության մեջ ներկայացված գրաֆիկական մենաբանությունները հավասարապես հանդիպում են:

Այսպիսով՝ էթիլենի մոլեկուլում ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ գոյացնում է երեք σ և մեկ π կապ (նկ. 3.18 և 3.18. a):

Քանի որ π էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիաները հիբրիդացված չեն, ուստի նրանց էլեկտրոնային ամպերի փոխադարձ ծածկման տիրույթը փոքր կլինի, համապատասխանաբար թույլ կլինի նրանց ստեղծած կապը: Այսինքն՝ C=C կապը C-C կապից երկու անգամ ամուր չէ: Փորձնական տվյալների համաձայն՝ C-C կապի

էներգիան 59 կկալ/մոլ է, իսկ $C=C$ կապինը՝ 100 կկալ/մոլ: Այսինքն՝ կապի էներգիան 40 կկալ/մոլ է:

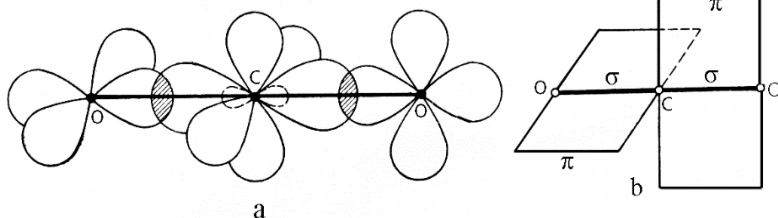
Այժմ դիտարկենք եռակի կապը ագետիլենում՝ $HC\equiv CH$ (նկ. 3.19): Այս դեպքում ածխածնի s էլեկտրոններից մեկը հիբրիդիզացվում է p էլեկտրոններից մեկի հետ sp ձևով և ապահովում է σ կապի գոյացումը ածխածնի երկրորդ ատոմի և ջրածնի ատոմի հետ, իսկ մյուս երկուսը չեն հիբրիդիզացվում և ապահովում են կրկնակի և եռակի կապերի գոյացումը: Միսեմատիկորեն այն ներկայացվում է այսպես.



3.19. Հիբրիդացումը ագետիլենում

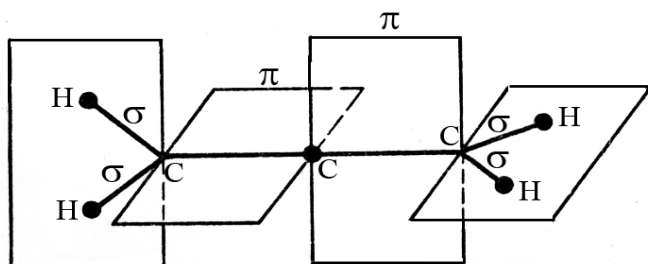
sp հիբրիդացում առաջանում է նաև այն դեպքում, երբ ածխածնի ատոմն առաջացնում է երկու հատ կրկնակի կապ: Օրինակ՝ ածխածնի երկօքսիդում (CO_2) այն հիբրիդիզացված է sp ձևով: C -ի s ալիքային ֆունկցիան հիբրիդիզացված է p -ի հետ և ապահովում է σ կապերը թթվածնի ատոմների հետ, իսկ մյուս երկուսը հիբրիդիզացված չեն և ապահովում են π կապերի գոյացումը (նկ. 3.20):

Այժմ դիտարկենք ալլենի մոլեկուլը ($H_2C=C=CH_2$): Այստեղ ածխածնի 1-ին ատոմի մոտ տեղի է ունեցել sp^2 հիբրիդացում, 2-րդ մոտ՝ sp , 3-րդի մոտ՝ sp^2 (նկ. 3.21): Տարածական պատկերն այստեղ հետևյալն է՝ 1-ին դեպքում s -ի հետ հիբրիդիզացված են p_x և p_z



3.20. Ածխաթթու գազի մոլեկուլը. a) վալենտային էլեկտրոնների բաշխումը, b) վալենտային կապերի հարթությունների սխեման

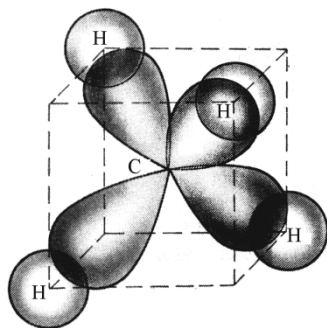
օրբիտալները, p_y օրբիտալը հիփրիդացված չէ և ապահովում է π կապի գոյացումը 2-րդ ածխածնի հետ: 2-րդ դեպքում s օրբիտալը հիփրիդացված է p_x օրբիտալի հետ, p_y և p_z մասնակցում են π գոյացմանը, և վերջապես 3-րդ դեպքում s -ի հետ հիփրիդացված են p_x -ը և p_y -ը, իսկ p_z -ը մասնակցում է π կապի գոյացմանը:



3.21. Վալենտային կապերի սխեման ալլենի մոլեկուլում:

Ինչպես նշել ենք, հիփրիդացում տեղի է ունենում նաև d օրբիտալների հետ: Մենք այն չենք քննարկելու:

Մենք դիտարկեցինք մոլեկուլների և կոմպլեքսների կանոնավոր երկրաչափական տեսքեր՝ 180° , 120° , $109,5^\circ$ և 90° վալենտային անկյուններով: Սակայն, փորձարարական տվյալների համաձայն, հաճախ հանդիպում են մոլեկուլներ և կոմպլեքսներ՝ վալենտային անկյունների փոքր-ինչ տարբեր արժեքներով: Օրինակ՝ ամոնիակի և



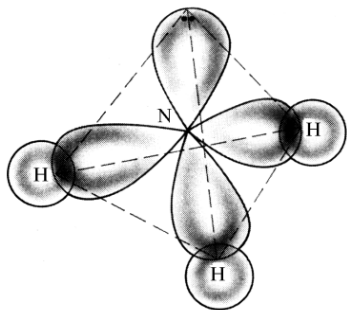
3.22. sp^3 Հիբրիդացումը
մեթանում:

ջրի մոլեկուլներում վալենտային անկյունները կազմում են համապատասխանաբար $107,3^\circ$ և $104,5^\circ$: Հիբրիդացման տեսության համաձայն այս մոլեկուլները քիմիական կապ կազմում են sp^3 հիբրիդացման հաշվին: Ածխածնի ատոմի չորս sp^3 հիբրիդացումով օրբիտալներում տեղակայված են չորս էլեկտրոններ: Որպես արդյունք՝ մեթանի մոլեկուլում գոյանում են չորս σ կապեր, որոնք ուղղված են դեպի քառանիստի գագաթները (նկ. 3.22):

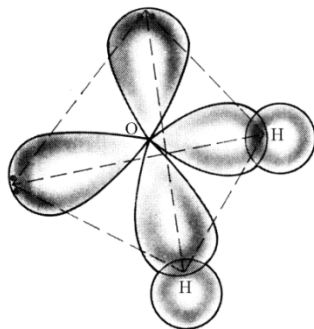
Ազոտի ատոմի՝ չորս sp^3 հիբրիդացումով օրբիտալներում կան հինգ էլեկտրոններ: Հետևաբար էլեկտրոնների մի գույգ չկապակցող է, տեղակայված է sp^3 հիբրիդացումով օրբիտալներից մեկում և ուղղված է դեպի քառանիստի գագաթներից մեկը: Ուստի ամոնիակի մոլեկուլն ունի եռանիստ բուրգի տեսք (նկ. 3.23):

Թթվածնի ատոմում չորս sp^3 հիբրիդացումով օրբիտալներին բաժին են ընկնում վեց էլեկտրոններ: Այժմ արդեն կապին չմասնակցող էլեկտրոնային գույգերը գրավում են երկու sp^3 հիբրիդացումով օրբիտալներ, ուստի ջրի մոլեկուլն ունի անկյունային ձև (նկ. 3.24):

Հիբրիդացման տեսության պատկերացումների համաձայն՝ վալենտային անկյան նվազումը $\text{CH}_4(109,28^\circ) - \text{NH}_3(107,5^\circ) - \text{H}_2\text{O}(104,5^\circ)$ շարքում բացատրվում է հետևյալ կերպ: $\text{C} - \text{N} - \text{O}$



3.23. sp^3 հիբրիդացումը
ամոնիակում



3.24. sp^3 հիբրիդացումը
ջրում

շարքում էներգետիկ տարբերությունը $2s$ և $2p$ օրբիտալների միջև աճում է, ուստի $2s$ օրբիտալի ներդրումը $2p$ օրբիտալի հետ հիբրիդանալիս նվազում է, ինչի հետևանքով նվազում է վալենտային անկյունը՝ աստիճանաբար մոտենալով 90° -ին:

Վերոնշյալ տեսության համաձայն՝ CH_4 , NH_3 և H_2O տիպի մոլեկուլները պատկանում են համապատասխանաբար AB_4 , AB_3E և AB_2E_2 տիպի մոլեկուլներին, որտեղ E -ով նշանակված է կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգը: Մեթանի մոլեկուլն ունի կենտրոնում ածխածնի ատոմը տեղակայմամբ կանոնավոր քառանիստի տեսք (նկար 3.22), իսկ ամոնիակի մոլեկուլում քառանիստի գագաթներից մեկը զբաղվեցված է կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգի կողմից, ինչի հետևանքով մոլեկուլը ձեռք է բերում եռանիստ երկբուրգի ձև: Ջրի մոլեկուլում (նկար 3.24) քառանիստի երկու գագաթները զբաղեցված են կապին չմասնակցող էլեկտրոններով, իսկ մոլեկուլն ունի անկյունային ձև:

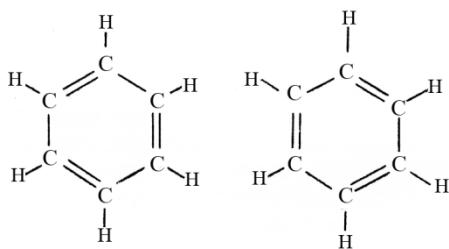
Երկու ատոմների միջև տեղակայված կապակցող էլեկտրոնային զույգը ավելի քիչ տեղ է զբաղեցնում, քան կապին չմասնակցող զույգը: Ուստի վանումն ավելի նկատելի է կապին չմասնակցող

Էլեկտրոնային զույգերի միջև, պակաս նկատելի կապակցող ու կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգերի միջև և ամենից քիչ նկատելի կապակցող էլեկտրոնային զույգի միջև: Կենտրոնական ատոմի մոտ առկա կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգերի թվի աճով է բացատրվում վալենտային անկյունների նվազումը CH_4 ($109,5^\circ$ AB_4 տիպի մոլեկուլում) - NH_3 ($107,3^\circ$ AB_2E տիպի մոլեկուլում) - H_2O ($104,5^\circ$ AB_2E_2 տիպի մոլեկուլում) շարքում:

4.6. Ապատեղակայված օրբիտալներ: Բենզոլ

Մինչև այժմ մենք դիտարկում էինք այնպիսի միացություններ, որոնց էլեկտրոնները σ և π կապերում գտնվում են միմյանց կապվող ատոմների միջուկների միջև: Այդպիսի էլեկտրոնները կոչվում են տեղակայված: Որոշ միացություններում էլեկտրոնները տեղակայված չեն. նրանք միշտ չէ, որ մնում են տվյալ երկու ատոմների միջև եղած տարածքում:

Բենզոլն արոմատիկ ածխաջրածին է, որի համար Կեկուլեն 1865 թվականին առաջարկել է 3.25 նկարում պատկերված կառուցվածքը:

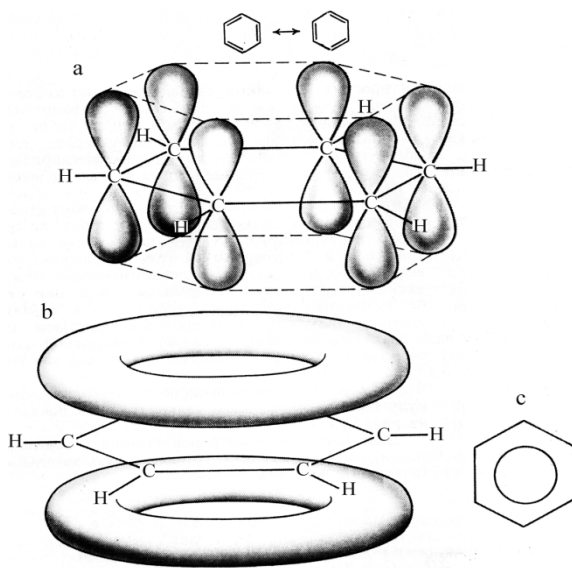


3.25. Բենզոլի
կառուցվածքը

Միմյանց հաջորդող եզակի և կրկնակի կապերի հաջորդականությունն անվանում են համալուծ կրկնակի կապերի համակարգ:

Ածխածնի հարևան ատոմների միջև առկա են հիբրիդացված օրբիտալների փոխադարձ ծածկման հաշվին գոյացած π կապեր:

Քանի որ հիբրիդացման դեպքում կապերը կռպվանար են, ուստի ածխածնի բոլոր ատոմները նույն հարթության մեջ են և գոյացնում են կանոնավոր վեցանկյուններ: Չհիբրիդացված օրբիտալներն ուղղահայաց են վեցանկյուն բենզոլային օղակի հարթությանը: Դրանք ի վիճակի են փոխադարձ ծածկում առաջացնելու օղակի ողջ շրջանագծով: Այս օրբիտալներում գտնվող էլեկտրոններն արդեն չեն կարող դիտվել որպես որևէ երկու ատոմների միջև տեղակայված: Այդ էլեկտրոններն ազատորեն տեղաշարժվում են օղակի բոլոր վեց ածխածինների միջև: Դրանք անվանում են **ապատեղակայված** էլեկտրոններ և պատկերում են մոլեկուլի հարթությունից վեր և վար տեղակայված երկու օղակաձև էլեկտրոնային ամպերի տեսքով (տե՛ս նկար 3.26):



3.26. Բենզոլային օղակ. a) չհիբրիդացված p օրբիտալները, որոնց փոխադարձ ծածկումից գոյանում է կապը, b) էլեկտրոնների բաշխումը, c) բենզոլի բանաձևի այլ գրելաձև

Ապակայունացման նկարագրման համար բենզոլի մոլեկուլի կառուցվածքը պատկերում են երկու վալենտային սխեմաների միջանկյալ տեսքով: Այդ երկու սխեմաներն անվանում են կառուցվածքային ֆորմուլաներ: Բենզոլի իրական կառուցվածքի մասին ասում են, որ այն այդ երկու կառուցվածքների *ռեզոնանսային հիբրիդ* է, որը պատկերված է նկ. 3.26 c-ում:

4.7. Սպինը և վալենտականությունը

Ջրածնի մոլեկուլում (H_2) կապի առաջացմանը համապատասխանում է *սիմետրիկ* (ψ_+), իսկ ատոմների վանմանը՝ *հակասիմետրիկ* (ψ_-) ալիքային ֆունկցիա: Այս ֆունկցիաները մենք ստացել ենք առանց սպինը հաշվի առնելու:

Տեսնենք, թե ինչպես կարելի է միաժամանակ բնութագրել ջրածնի մոլեկուլներում էլեկտրոնների կողմնորոշումը և տարածական բաշխումը:

Կարելի է ցույց տալ, որ սպինների կողմնորոշումը ևս բնորոշվում է որոշակի ալիքային ֆունկցիայով, որը մենք կնշանակենք $\sigma(1,2)$ -ով: Այս ֆունկցիան ունի հետևյալ հատկությունը՝ էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս այն փոխում է նշանը, եթե նրանց սպինները հակադրագիտ են՝ $\sigma(1,2) = -\sigma(2,1) \uparrow\downarrow$, և պահպանում է նշանը, եթե սպինները զուգահեռ են՝ $\sigma(1,2) = \sigma(2,1) \uparrow\uparrow$:

Կարելի է համարել, որ *կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան*՝ $\psi(1,2)$ -ը, կախված չէ *սպինայինից*, այսինքն՝ էլեկտրոնների՝ այս կամ այն տեղում գտնվելու հավանականությունը կախված չէ նրանց սպինների կողմնորոշումից: Հետևաբար լրիվ ալիքային ֆունկցիան՝ $\Psi(1,2)$ -ը, որն արտահայտում է սպինների ու տարածական բաշխումը և նրանց կողմնորոշումը, կներկայացվի կոորդինատային և սպինային ալիքային ֆունկցիաների արտադրյալով՝

$\Psi(1,2) = \psi(1,2)\sigma(1,2)$ (*հավանականությունների բազմապատկման թեորեմ*):

Ինչպիսի՞ վարք կորսնորի այդ նոր ալիքային ֆունկցիան էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս: Հնարավոր դեպքերը հետևյալներն են՝

1. $\psi_+(1,2) = \psi_+(1,2), \sigma(1,2) = \sigma(2,1) \uparrow\uparrow$
2. $\psi_-(1,2) = -\psi_-(1,2), \sigma(1,2) = -\sigma(2,1) \uparrow\downarrow$:

Այս երկու դեպքերում լրիվ ալիքային ֆունկցիան սիմետրիկ կլինի՝ $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$:

3. $\psi_-(1,2) = -\psi_-(1,2), \sigma(1,2) = \sigma(2,1) \uparrow\uparrow$
4. $\psi_+(1,2) = \psi_+(1,2), \sigma(1,2) = -\sigma(2,1) \uparrow\downarrow$:

Այս դեպքերում լրիվ ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ կլինի՝ $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$:

Ֆիզիկական պատկերացումների համաձայն՝ առաջին երկու դեպքերը հնարավոր չեն, քանի որ կապ գոյացնելիս սպինների զուգահեռ կողմնորոշումն արգելված է Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, և հակասիմետրիկ կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան չի նպաստում կապի գոյացմանը: Պաուլիի սկզբունքի առավել լրիվ ձևակերպումը հետևյալն է՝

բազմաէլեկտրոն համակարգը նկարագրող լրիվ ալիքային ֆունկցիան անպայման պետք է հակասիմետրիկ լինի և փոխի նշանը ցանկացած երկու էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս:

Բնականաբար, 1-ին և 2-րդ դեպքերը չեն բավարարում Պաուլիի սկզբունքին, իսկ 3-րդը և 4-րդը բավարարում են: 3-րդ դեպքում կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ է, այսինքն՝ փոխում է նշանը էլեկտրոնների տեղերը փոխելիս, սակայն սպինները զուգահեռ են, ուստի լրիվ ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ է: Այսինքն՝ այս դեպքը ևս վերաբերում է աստմների վանմանը, քանի որ կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ է:

4-րդ դեպքում կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան սիմետրիկ է, սպինները հակազուգահեռ են, ուստի լրիվ ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ է: Այսինքն՝ այս իրավիճակը համապատասխանում է մոլեկուլի գոյացմանը:

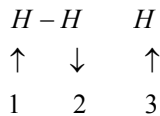
Այսպիսով՝

կովալենտ կապ գոյացնելիս կապին մասնակցող էլեկտրոնների սպինները կողմնորոշվում են հակազուգահեռ:

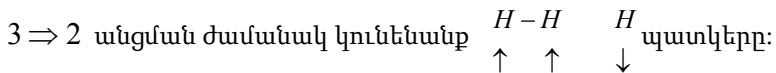
Մոլեկուլում վալենտային գիծը նշանակում է, որ կապը գոյացել է հակազուգահեռ սպիններով էլեկտրոնային զույգի ընդհանրացման միջոցով:

Այժմ տեսնենք՝ կարո՞ղ է արդյոք ջրածնի ատոմը փոխազդել ջրածնի մոլեկուլի հետ:

Ջրածնի մոլեկուլում էլեկտրոնների սպինները հակազուգահեռ են, իսկ ջրածնի ատոմում սպինն ունի կամայական կողմնորոշում: Այսինքն՝ ունենք հետևյալ պատկերը.

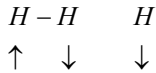


Տեսնենք, թե ինչ կկատարվի, եթե 3-րդ էլեկտրոնը տեղը փոխի 1-ինի կամ 2-րդի հետ:



Այս դեպքը հնարավոր չէ: Սպինները զուգահեռ են, որը համապատասխանում է հակասիմետրիկ ալիքային ֆունկցիային, այսինքն՝ ատոմների վանման դեպքին:

$3 \Rightarrow 1$ անցումը չի ոչնչացնում ջրածնի մոլեկուլը, սակայն 3-րդ և 1-ին էլեկտրոնների սպինները նույն ուղղությունն ունեն, ուստի նրանց կոորդինատային ալիքային ֆունկցիան հակասիմետրիկ կլինի՝



նորից ստացվեց վանման դեպք: Այսինքն՝ բոլոր դեպքերում ջրածնի ատոմը վանվում է ջրածնի մոլեկուլի կողմից:

Այսպիսով՝

վալենտային կապեր կարող են գոյացնել միայն այն էլեկտրոնները, որոնց սպինները կարող են դասավորվել հակազուգահեռ կողմնորոշմամբ, չգույգավորված չեն ատոմում կամ մոլեկուլում: Միայն ազատ, չգույգավորված էլեկտրոններն են մասնակցում կապի առաջացմանը, և միայն այդ էլեկտրոնների սպինների հակազուգահեռ կողմնորոշման դեպքում կգոյանա կովալենտ կապ:

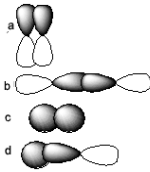
Ատոմի վալենտականությունը որոշվում է նրա չգույգավորված էլեկտրոնների թվով: Վալենտականության ամբողջ թիվ լինելը կապված է այս հանգամանքի հետ:

Թեստային հարցեր և վարժություններ 4-րդ գլխի վերաբերյալ

1. Ներկայացված գծապատկերին համապատասխան ցույց տվեք էլեկտրոնային ամպերի վրաձածկի տեսակը (σ - կամ π - կապ) և ատոմները որոնց միջև ծագում է այդ կապը էթանի մոլեկուլում.



- ա) σ - կապ, $C-C$
 - բ) π - կապ, $C-H$
 - գ) σ - կապ, $C-H$
 - դ) π - կապ, $C-C$:
2. Նկարագրեք կապի տեսակները հետևյալ մոլեկուլներում՝ CO_2 և CO : Ներկայացրեք հիբրիդացման պատկերները:
 3. Նշեք հիբրիդացման տեսակները հետևյալ միացություններում՝ PH_3 ; PH_4^+ ; $BeCl_2$; $SiCl_4$; BrF_3 ; Al_2Cl_6 :
 4. Որոշեք $BeCl_2$ մոլեկուլում հիբրիդացման տեսակը և վալենտային անկյունները:
 5. Որոշեք SiH_4 BeF_2 CH_4 C_2H_2 C_2H_6 մոլեկուլում հիբրիդացման տեսակը և վալենտային անկյունները:
 6. Էլեկտրոնային ամպերի վրաձածկերից n^o դեպքում σ - կապ չի առաջանա.



7. Ո՞ր մասնիկը կարող է ծառայել որպես էլեկտրոնների դոնորներ կովալենտային կապ առաջանալիս.
ա) BF_3 ; բ) NH_3 ; գ) H^+ ; դ) Na :
8. Ամոնիումի իոնի և մեթանի մոլեկուլների կառուցվածքն իզոէլեկտրոնային է: Բնչու՞ են նրանց քիմիական հատկությունները տարբեր:
9. Ներկայացրեք հիբրիդացման տեսակները հետևյալ միացություններում՝ PH_3 ; PH_4^+ ; $SiCl_4$; BF_3 ; Al_2Cl_6 :
10. Բնչպիսի՞ն է հետևյալ միացությունների երկրաչափական կառուցվածքը՝ AsH_3 ; PH_4^+ ; H_3O^+ ; CS_2 ; $CH_2=C=CH_2$:
11. Ի՞նչ է հետևում այն փաստից, որ ածխածնի երկօքսիդի դիպոլային մոմենտը զրո է, իսկ ջրի մոլեկուլինը տարբեր է զրոից:
12. Ի՞նչ է պատճառը, որ BF_3 –ում և NH_3 –ում ատոմների տարածական դասավորությունները տարբեր են:
13. Մեկնաբանել վալենտային անկյան նվազումը մինչև $107,3^\circ$ տետրաէդրիկ կառուցվածքի $109,3^\circ$ արժեքից NH_3 մոլեկուլում:
14. Մեկնաբանել վալենտային անկյան նվազումը մինչև $104,5^\circ$ տետրաէդրիկ կառուցվածքի $109,3^\circ$ արժեքից H_2O մոլեկուլում:
15. Էլեկտրոնային ամպերի հիբրիդացման տեսակը BCl_3 մոլեկուլում՝ 1) sp –; 2) sp^2 –; 3) sp^3 –; 4) spd .
16. Մոլեկուլը, որում դիտվում է sp –հիբրիդացում՝ 1) SiH_4 ; 2) $GaBr_3$; 3) $MgCl_2$; 4) CH_4 .
17. Մոլեկուլ, որում կովալենտ կապերից մեկը գոյացել է դոնորա-ակցեպտորային մեխանիզմով՝ 1) NH_3 ; 2) NH_4Cl ; 3) NO ; 4) N_2 .
18. Ներկայացրեք մեթանի, էթիլենի և ացետիլենի տարածական կառուցվածքները և ածխածնի հիբրիդացման տեսակը և վալենտային անկյուններն այդ մոլեկուլներում:
19. Բնչու՞ մեթանի մոլեկուլը հարթ չէ:
20. CH_4 –ի, NH_3 –ի և H_2O –ի մոլեկուլներում ածխածնի, ազոտի և թթվածնի ատոմների հիբրիդացումը sp^3 տեսակի է, սակայն վալենտային անկյունները տարբեր են՝ $109,3^\circ$, CH_4 –ում, $107,3^\circ$ – NH_3 –ում և $104,5^\circ$ – H_2O –ում: մեկնաբանեք պատճառը:

ԳԼՈՒԽ 5. ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

5.1. Մոլեկուլների տարածական կառուցվածքը

Մոլեկուլը բնորոշվում է որոշակի մոլեկուլային հաստատուններով: Դրանք բաժանվում են երկու հիմնական դասի՝ **երկրաչափական** և **էներգետիկ** հաստատուններ:

Երկրաչափական հաստատունները բնորոշում են մոլեկուլների չափերը, ձևը, ատոմների և էլեկտրական լիցքերի փոխդասավորությունը մոլեկուլում: Դրանք են **քիմիական կապի երկարությունը, անկյունները կապերի միջև (վալենտական անկյունները) և դիպոլային մոմենտները**: Այդ հաստատունները որոշվում են զանազան ֆիզիկական մեթոդներով՝ ռենտգենոգրաֆիայով, էլեկտրոնոգրաֆիայով, դիպոլային մոմենտների չափումով, ԻԿ-սպեկտրոսկոպիայով, թերմոդինամիկական պարամետրերի որոշմամբ և այլն:

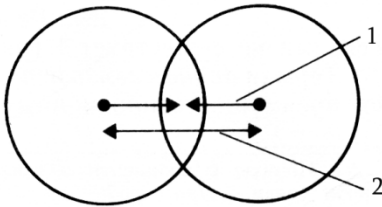
Կովալենտ կապով կապված A և B ատոմների միջև եղած հավասարակշռված հեռավորության համար տարբեր մոլեկուլների և բյուրեղների դեպքում ստացվում են շատ մոտ արժեքներ: Ուստի այդ հեռավորությանը ցանկացած մոլեկուլի դեպքում կարելի է վերագրել նույն արժեքը: Այդ պատճառով կապի երկարությունը կարելի է արտահայտել A և B ատոմների շառավիղների գումարով՝ $r_A + r_B$:

Օրինակ՝ $C-C$ կապի դեպքում $r_{C-C} = 1,54 \overset{0}{A}$ շատ մոլեկուլների համար:

Նույնպիսի հաստատուն արժեքներ են որոշված նաև այլ կովալենտ կապերի համար: Պարզվել է, որ $A-B$ հեռավորությունը որոշակի ճշտությամբ հավասար է $A-A$ և $B-B$ կապերի միջին թվաբանականին՝ $r_{AB} = \frac{1}{2}(r_{AA} + r_{BB})$: Օրինակ՝ $C-C$ -ի դեպքում

$r_{C-C} = 1,54 \overset{0}{A}$, իսկ $Cl-Cl$ -ի դեպքում $r_{Cl-Cl} = 1,98 \overset{0}{A}$: Սրանց միջին թվաբանականը համընկնում է $C-Cl$ կապի երկարությանը: Երկ-

րորդ օրինակը՝ $r_{Si-Si} = 2,34 \text{ \AA}$, $r_{C-C} = 1,94 \text{ \AA}$: Դրանից ելնելով ատոմների վերագրում են որոշակի կովալենտ շառավիղ: Կովալենտ կապով կապված երկու ատոմների շառավիղների գումարը հավասար է նրանց միջև առկա քիմիական կապի երկարությանը: Հարկ է նշել, որ եթե կովալենտ կապ կազմող ատոմների էլեկտրաբացասականությունները խիստ տարբեր են, ապա անհրաժեշտ է աղիտիվության սկզբունքով որոշակի ուղղումներ մտցնել:



5.1. Ձգման և վանման ուժերը ջրածնի մոլեկուլում. 1 – ձգման ուժը էլեկտրոնային ամպի և միջուկի միջև. 2 – վանողական ուժերը միջուկների միջև

Ատոմների տարածական բաշխումից և կապերի փոխադարձ դասավորությունից կախված՝ տարբերակում են երեք տիպի մոլեկուլներ՝ **գծային, հարթ և տարածական**:

Քանի որ ցանկացած մոլեկուլ էլեկտրական լիցքերի քիչ թե շատ բարդ համակարգ է, ուստի յուրաքանչյուր մոլեկուլ շրջապատված է որոշակի ուժային դաշտով: Այդ ուժերը արագորեն նվազում են մոլեկուլի կենտրոնից հեռանալուն զուգընթաց: Որոշակի հեռավորության վրա ուժային դաշտը շատ փոքրանում է: Այդ հեռավորությունը հենց ընդունվում է որպես **մոլեկուլի շառավիղ**:

Ի տարբերություն մոլեկուլների չափերի՝ ատոմների հեռավորությունը մոլեկուլում խիստ որոշակի մեծություն է և այն հավասարակշռված հեռավորությունն է, որի վրա ատոմների ձգողական և վանողական ուժերը համակշռում են միմյանց:

Քանի որ մոլեկուլները ևս ունակ են ձգելու և վանելու միմյանց, ուստի նրանց փոխազդեցությունը բնորոշվում է ճիշտ նույն ձևով, ինչպես ատոմների փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը միջատոմային հեռավորությունից: Պարզապես միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալը տարբերվում է

ներմուլեկուլայինից նրանով, որ ունի ավելի լողոված տեսք: Դա պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ միջմուլեկուլային փոխազդեցության էներգիան շատ ավելի փոքր է քիմիական կապի էներգիայից: Մուլեկուլների տարածական կառուցվածքի հարցերը վերլուծելու համար շատ էական է, թե ատոմներն ինչ հեռավորությունների վրա կարող են մոտենալ, որ կապ դեռնա չկազմեն: Այդ հեռավորությունները որոշվում են վանդերվաալսյան փոխազդեցությամբ՝ փոխադարձ վանման և ձգման ուժերով, և կոչվում են վանդերվաալսյան շառավիղներ: Ստորև ներկայացված աղյուսակում բերված են մի շարք կարևոր ատոմների կովալենտ շառավիղները և որոշ կապերի երկարությունները, որոնք շատ կարևոր են գանազան մուլեկուլների պարամետրերը հաշվելու համար:

Աղյուսակ

Որոշ ատոմների կովալենտ շառավիղները և որոշ կապերի երկարությունները

Կապը	Կապի երկարությունը	Մուլեկուլը	Կապը	Կապի երկարությունը	Մուլեկուլը
B—Br	187	BBr ₃	Sn—Cl	231	SnCl ₄
B—C	156	B(CH ₃) ₃	N—C	147	N(CH ₃) ₃
B—Cl	175	BCl ₃	N—F	137	NF ₃
B—F	130	BF ₃	N—H	101	NH ₃
B—O	136	B(OH) ₃	P—C	184	P(CH ₃) ₃
C—Br	194	CBr ₄	P—Cl	204	PCl ₃
C—C	154	C ₂ H ₆	P—F	155	PF ₃
C=C	133	C ₂ H ₄	P—H	142	PH ₃
C≡C	120	C ₂ H ₂	P—O	160	P ₄ H ₁₀
C—Cl	177	CCl ₄	P=O	145	POCl ₃
C—F	132	CF ₄	P=S	185	PSCl ₃
C—H	110	CH ₄	As—C	196	As(CH ₃) ₃
C—N	147	N(CH ₃) ₃	As—Cl	216	AsCl ₃
C≡N	115	HCN	As—F	171	AsF ₃
C—O	141	(CH ₃) ₂ O	As—H	152	AsH ₃
C=O	122	(CH ₃) ₂ CO	O—Cl	170	OCl ₂
C—S	180	(CH ₃) ₂ S	O—F	141	OF ₂
Si—C	189	Si(CH ₃) ₄	O—H	96	OH ₂
Si—Cl	208	SiCl ₄	S—Cl	199	SCl ₂
Si—H	148	SiH ₄	S—F	158	SF ₆
Ge—C	198	Ge(CH ₃) ₄	S—H	132	SH ₂
Ge—Cl	208	GeCl ₄	S=O	141	SO ₂ F ₂
Ge—H	153	GeH ₄	Se—H	146	SeH ₂
Sn—C	218	Sn(CH ₃) ₄			

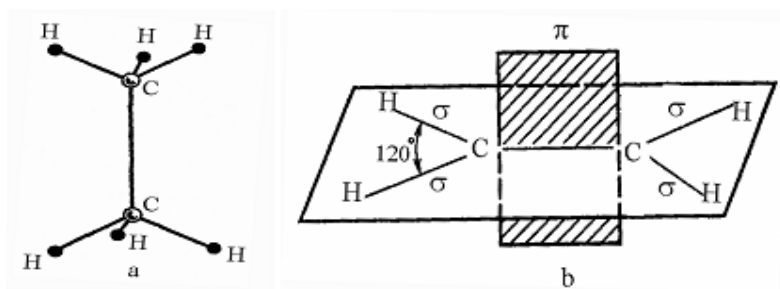
5.2. Մոլեկուլների ներքին պտույտը: Պտտական իզոմերիա

Ցանկացած նյութի մոլեկուլ բնութագրվում է ատոմների որոշակի տարածական բաշխումով և նրանց միջև առկա որոշակի կապերով:

Մոլեկուլների բաղադրիչ ատոմների և նրանց միջև առկա քիմիական կապերի տարածական բաշխումը կոչվում է տվյալ մոլեկուլի կոնֆիգուրացիա:

Մոլեկուլների կառուցվածքները, որոնք առաջանում են պարզ կապերի շուրջ մոլեկուլների ատոմային խմբերի պտույտից և որոնք անցնում են մեկից մյուսին ի հաշիվ ազատ պտույտի, կոչվում են կոնֆորմացիաներ:

5.2 նկարում սխեմատիկորեն պատկերված են էթանի և էթիլենի մոլեկուլների կոնֆիգուրացիաները:

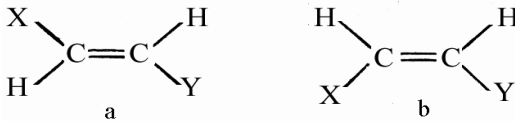


5.2. էթանի (a) և էթիլենի (b) մոլեկուլների մոդելները

Էթանի մոլեկուլում ածխածնի ատոմները միմյանց և ջրածնի ատոմներին կապված են σ կովալենտ կապերով: Ընդ որում՝ վալենտային անկյունները տեսրաէդրիկ են: Էթիլենի մոլեկուլում ածխածնի ատոմների միջև σ կապերի հետ առկա է նաև π կապ: Մոլեկուլի կառուցվածքի վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ σ կապերը տեղա-

կայված են նույն հարթության մեջ միմյանց նկատմամբ 120° անկյան տակ, իսկ π կապը՝ այդ հարթությանն ուղղահայաց հարթության մեջ:

Կրկնակի կապ պարունակող միացությունները, որոնցում անխաճնի ատոմներն ունեն երկու տարբեր տեղակալիչներ, սխեմատիկորեն կարելի է պատկերել հետևյալ հնարավոր ձևերով.



5. 3. Տրանս (a) և ցիս (b) իզոմերները

5.3 նկարում ներկայացված նյութերը միմյանցից տարբերվում են միայն որոշակի ֆունկցիոնալ խմբերի տարածական դասավորությամբ: Դրանք, այսպես կոչված, **տարածական իզոմերներ** են:

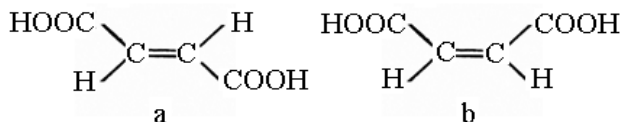
Իզոմերներ են կոչվում այն նյութերը, որոնք ունեն նույն քանակական ու որակական բաղադրությունը և նույն մոլեկուլային զանգվածը, սակայն տարբերվում են որոշակի ֆունկցիոնալ խմբերի կամ ատոմների տարածական դասավորությամբ:

Վերը բերված օրինակում ևս՝ էթիլենի մոլեկուլում (նկ. 5.2), հնարավոր են տարածական իզոմերներ (ստերիոիզոմերներ), որոնք միմյանցից տարբերվում են կրկնակի կապի նկատմամբ համապատասխան տեղակալիչների տարբեր դասավորությամբ: Տարածական իզոմերիայի այս տեսակը կոչվում է **ցիս, տրանս** իզոմերիա:

Եթե տվյալ տեղակալիչները տեղակայված են կրկնակի կապի հարթության մի կողմում, ապա համապատասխան իզոմերը կոչվում է ցիս իզոմեր, իսկ եթե դրանք տեղակայված են կրկնակի

կապի հարթության տարբեր կողմերում, ապա համապատասխան իզոմերը կոչվում է տրանս իզոմեր:

Նման ստերիոիզոմերների դասական օրինակներ են *մալեինյան* և *ֆումարոնյան թթուները* (նկ. 5.4):

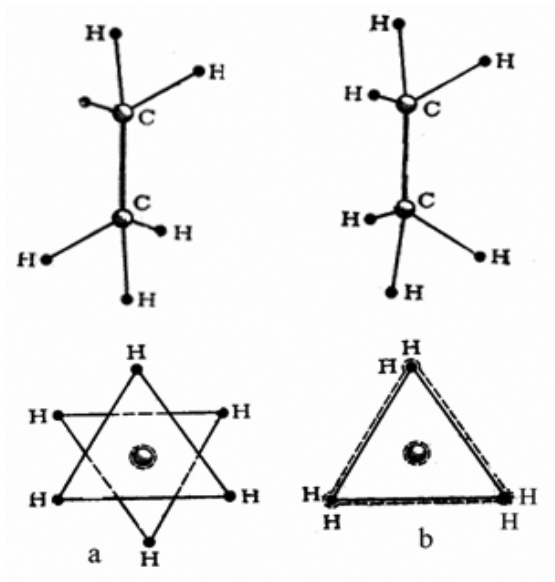


5. 4. Մալեինյան (a) և ֆումարոնյան (b) թթուներ

Ի տարբերություն *չհազեցած* (համալուծ կապեր պարունակող) միացությունների՝ *հազեցած* (միայն եզակի կապեր պարունակող) միացություններում նույնիսկ ածխածնի նույն ատոմի մոտ տարբեր տեղակալիչների առկայության դեպքում հիմնականում սովորական պայմաններում իզոմերներ չեն հայտնաբերվում: Տարածական իզոմերների բացակայությունը բացատրվում է մոլեկուլի մի խմբի՝ մյուս խմբի շուրջ շատ արագ պտույտներով: Մոլեկուլի մի մասի նման պտույտը մյուսի նկատմամբ կոչվում է *ներքին պտույտ*:

Առաջին անգամ էթանի մոլեկուլում CH_3 խմբի պտույտի հնարավորությունը նրանց կապող կապի շուրջ կանխագուշակվել է *Վանտ-Հոֆի* կողմից, ընդ որում՝ նա այդ պտույտն ազատ էր համարում, այսինքն՝ ենթադրում էր, որ պտույտի ընթացքում մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան չի փոխվում: Քանի որ էթանի մոլեկուլում ջրածնի բոլոր ատոմները հավասարազոր են, ուստի ենթադրվում էր, որ տարածության մեջ նրանց ցանկացած տեղաբաշխման դեպքում մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան պետք է նույնը լինի, այսինքն՝ համապատասխան պտույտը պետք է ազատ լինի: Սակայն իրականում քիմիական կապերով միմյանց հետ չկապված ատոմների փոխազդեցության պատճառով էթանի մոլեկուլում ներքին պտույտն ազատ չէ:

Ջերմային շարժման ընթացքում ատոմների տարածական դիրքորոշումն անընդհատ փոփոխվում է: Ատոմների յուրաքանչյուր տարածական դիրքին համապատասխանում է իր ուրույն պոտենցիալ էներգիան, որը որոշվում է ատոմների, էլեկտրոնների և միջուկների փոխազդեցությամբ (նկ. 5.5):

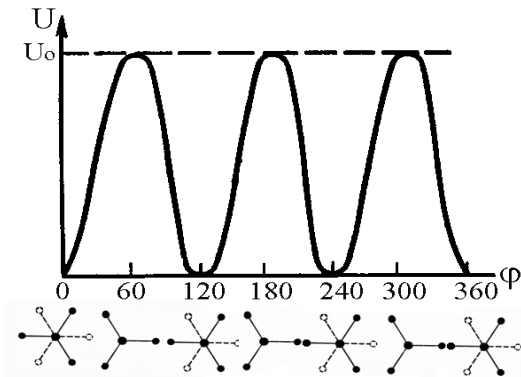


5.5. Ջրածնի ատոմների տարածական դասավորությունը էթանի մոլեկուլում (a - տրանս դիրք, b - ցիս դիրք)

Էթանի մոլեկուլում ածխածնի ատոմները միմյանց կապող ուղղի շուրջ մեթիլ խմբի պտույտի ժամանակ պոտենցիալ էներգիան անընդհատ փոփոխվում է $U = f(\varphi)$ օրենքով, որտեղ φ -ն պտտման անկյունն է: Մեթիլ խմբի տարբեր դիրքերը էներգետիկորեն նույնական չեն: Էներգետիկորեն ամենից ոչ ձեռնտու դիրքն այն է, երբ մեթիլ խմբի ջրածինները տեղակայված են միմյանց վրա, քանի որ այս դեպքում նրանց միջև ծագում են վանողական ուժեր, որոնք

ձգտում են նրանց վերադարձնելու նախորդ՝ էներգետիկորեն ամենակայուն դիրքին: Եթե (a) դիրքում պոտենցիալ էներգիան համարենք հավասար զրոյի, ապա (b) դիրքին համապատասխանող պոտենցիալ էներգիան կլինի առավելագույնը: Ընդհանրապես նվազագույն և առավելագույն փոխազդեցություններ իրականանում են ատոմների առավելագույն հեռացման կամ մոտեցման դեպքում:

Էթանի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կախումը պտտման անկյունից պատկերված է 5.6 նկարում:

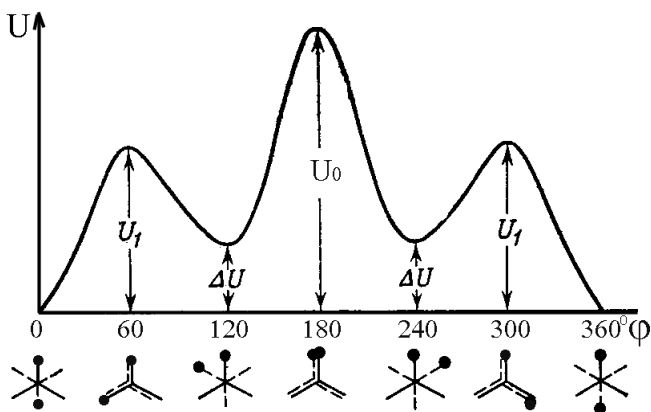


5.6. Էթանի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կախումը մեթիլային խմբի պտտման անկյունից

Էթանից ավելի փոքր սիմետրիայի աստիճան ունեցող մոլեկուլների, օրինակ՝ նորմալ բութանի կամ դիբրոբեթանի դեպքում պոտենցիալ էներգիայի կորն ավելի բարդ տեսք է ընդունում:

5.7 նկարում ներկայացված է 1, 2-դիբրոբեթանի կամ H - բութանի պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը մեթիլային խմբի պտտման անկյունից:

Ինչպես տեսնում ենք, այս կորի վրա առկա են երեք մինիմումներ՝ 0° , 120° և 240° պտտման անկյունների համար: 5.7 նկարի ստորին հատվածում պատկերված են մոլեկուլ էներգիայի այդ նվազագույն արժեքներին համապատասխան ու կոնֆորմացիաները:



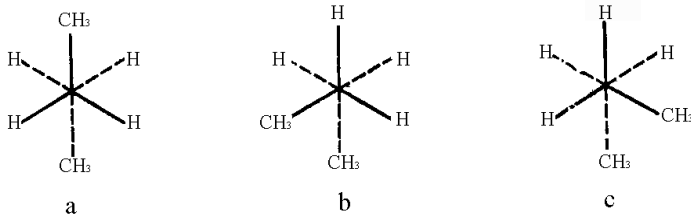
5.7. 1,2-դիքլորէթանի կամ H - բութանի պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը մեթիլային խմբի պոտման անկյունից (ներքևում ցույց են տրված քլորի (կամ CH_3 -ի) և ջրածնի ատոմների զանազան դիրքերին համապատասխանող պոռ-յեկցիաները.) սև կետերը քլորի կամ - CH_3 -ի ատոմներն են

Ամենախոր մինիմումը համապատասխանում է **հարթ տրանս ձևին**, իսկ մյուս երկու պակաս խոր մինիմումները համապատասխանում են **գոշ ձևերին**:

Նրանք ստացվում են տրանս ձևից, երբ մեթիլ խումբը պտտվում է 120° -ով, և մեկը մյուսի հայելային արտացոլումն է: Մոլեկուլների այն ձևերը, որոնք նրանք կարող են ընդունել ջերմային շարժման շնորհիվ, կոչվում են **պտտական իզոմերներ**: Գոշ ձևերի էներգիաներն ունեն նույն արժեքը և գերազանցում են տրանս ձևի էներգիան մոտավորապես $2100-3350$ Ջ/մոլ-ով:

էներգիայի այն քանակը, որն անհրաժեշտ է մոլեկուլը պոտենցիալ էներգիայի մինիմալ արժեքին համապատասխանող կոնֆորմացիայից մաքսիմալ արժեքին համապատասխանողին բերելու համար, կոչվում է պոտման պոտենցիալային արգելք:

Այդ արգելքի առկայության պատճառով էթանի կամ դիքլորէթանի տիպի մոլեկուլներում համապատասխան ֆունկցիոնալ խմբերի պտույտը եզակի կապի շուրջ անհամաչափ է կատարվում: Սովորական պայմաններում մոլեկուլը ձգտում է էներգետիկորեն ոչ ձեռնտու ձևից անցնելու ավելի ձեռնտու ձևի: Իսկ էներգետիկորեն ձեռնտու վիճակից (պոտենցիալ փոսից) ոչ ձեռնտու վիճակի (գագաթ) անցնելը հնարավոր կլինի միայն այն դեպքում, երբ մոլեկուլի կինետիկ էներգիան գերազանցում է նրա պոտենցիալ էներգիան: Ընդհանրապես, եթե արգելքի մեծությունը փոքր է kT -ից (k -ն Բոլցմանի հաստատունն է, T -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը), ապա մոլեկուլի ներքին պտույտն ազատ է կատարվում, իսկ եթե արգելքի արժեքը մեծ է kT -ից, ապա պտույտն արգելակված է:



5.8. Նորմալ բութանի պտտական իզոմերները. *a* – տրանս ձև, *b* և *c* – ցիս ձևեր

Կինետիկ էներգիայի ոչ բավարար արժեքի դեպքում մոլեկուլը չի կարող պոտենցիալ էներգիայի մինիմումին համապատասխանող վիճակից անցնել այլ վիճակի: Այս դեպքում պտույտ տեղի չի ունենում, պարզապես համապատասխան ֆունկցիոնալ խումբը տատանողական շարժումներ է կատարում պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեքին համապատասխանող դիրքի շուրջ: Այդ երևույթը կոչվում է **արգելակված ներքին պտույտ**:

Պտտման պոտենցիալ արգելքների արժեքները հաշվարկված են իդեալական գազերի թերմոդինամիկական հատկությունների հի-

ման վրա, այսինքն՝ մեկուսացված մոլեկուլների համար: Մտորևներկայացված հաշվարկների արդյունքները ցույց են տալիս, որ օրգանական միացություններից շատերի համար պոտենցիալ արգելքները կազմում են 4-19 կՋ/մոլ:

U ₀ , կՋ/մոլ	U ₀ , կՋ/մոլ		U ₀ , կՋ/մոլ
H ₃ C-CH ₃	11, 7	H ₃ C-CF ₃	15, 5
H ₃ C-SH	4, 45		
H ₃ C-CH ₂	14, 3	H ₃ C-Գ-H	4, 5
H ₃ C-NH ₂	8, 0		
H ₃ C-CH (CH ₃) ₂	16, 4	H ₃ C-C (CH ₃) ₃	18, 5
H ₃ C-SH ₃	7, 1		
H ₃ C-CH=CH ₂	8, 2	F ₃ C-CF ₃	18, 3

Էթանի մոլեկուլի համար պոտենցիալ փոսի բարձրությունը մեծ չէ, ուստի սենյակային ջերմաստիճաններին համապատասխանող կինետիկ էներգիան բավական է ազատ պտույտ կատարելու համար: Ուստի գործնականում էթանը սովորական պայմաններում այնպիսի մոլեկուլների խառնուրդ է, որոնց ատոմները կարող են ընդունել զանազան տարածական դասավորություններ, այսինքն՝ պտտական իզոմերների խառնուրդ է: Մի դիրքից մյուսին անցումը կատարվում է վայրկյանում 10¹⁰ անգամ, ուստի էթանի տարբեր դիրքորոշումներ ունեցող մոլեկուլներն առանձնացնել գործնականում հնարավոր չէ, սակայն սպեկտրոսկոպիայի եղանակով ապացուցվում է նրանց գոյությունը:

Մոլեկուլի կազմում մեթիլային խմբերի աճին զուգընթաց, ինչպես նաև ասիմետրիկ տեղակայված ֆտորի կամ քլորի ատոմի առկայության դեպքում, պոտենցիալ արգելքի արժեքն աճում է: Եթե պոտենցիալ արգելքի արժեքը բավականին բարձր է, ապա նույնիսկ հազեցած միացությունների դեպքում կարելի է առանձնացնել իզոմերները:

Սովորաբար կրկնակի կապի շուրջ պտույտն արգելակված է, սակայն որոշ դեպքերում պտույտ հնարավոր է նույնիսկ կրկնակի կապի շուրջ: Դրա համար անհրաժեշտ է քանդել π կապը, ինչի համար բավականին մեծ էներգիա է պահանջվում: Ուստի սովորական ջերմաստիճաններում պտույտը π կապի շուրջ արգելակված է, իսկ բավականաչափ մեծ ջերմաստիճանների դեպքում, երբ ջերմային շարժման էներգիան համեմատելի է լինում քիմիական կապի էներգիայի հետ, հնարավոր են ցիս և տրանս իզոմերների փոխադարձ փոխարկումներ:

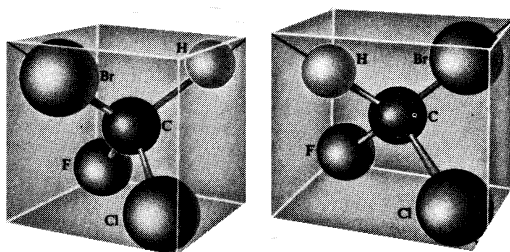
Պոտական իզոմերների տարբերությունը, իհարկե, միայն տարածական կառուցվածքով չէ պայմանավորված: Իզոմերներն էականորեն տարբերվում են իրենց քիմիական և մանավանդ ֆիզիկական հատկություններով: Օրինակ՝ տրանս ձևի դիքլորթանը դիպոլային մոմենտ չունի, այն դեպքում, երբ ցիս ձևն օժտված է նկատելի դիպոլային մոմենտով:

Կառուցվածքային իզոմերիան պայմանավորված է մոլեկուլներում ատոմների միջև առկա կապերի որոշակի հաջորդականությամբ: Այսինքն՝ որոշ միացությունների բոլոր տեսակները նույնն են, սակայն կառուցվածքային բանաձևերը տարբեր են: Կառուցվածքային իզոմերիան մի քանի ձևի է լինում.

- *Կոնֆորմացիոն իզոմերիա - մոլեկուլները տարբերվում են կարկասի կազմով, օրինակ՝ նորմալ պենտեն, 2-մեթիլբուտեն,*
- *Դիքլորի իզոմերիա - իզոմերների կոնֆորմերները նույնն են, տարբեր են կոդմնային ֆունկցիոնալ խմբերը, օրինակ՝ նորմալ պրոպիլ սպիրտը, իզոպրոպիլ սպիրտը:*
- *Տաուտոմերիա - սա այն դեպքն է, երբ երկու իզոմերները հեշտությամբ անցնում են մեկը մյուսին, օրինակ՝ ազետոնը:*

- *Օպտիկական իզոմերիա - սրա պարզագույն ձևն իրականում է, այսպես կորչված, ասիմետրի ատոմի մոտ, երբ նրա բոլոր չորս վալենտականություններն էլ հագնում են չորս տարբեր ատոմներով կամ ֆունկցիոնալ խմբերով: Այս տիպի միացությունների ամենացայտուն օրինակը ամինաթթուներն են:*

5.9 նկարում պատկերված են օպտիկական իզոմերների օրինակներ:



5.9. Օպտիկական իզոմերների օրինակներ

Հարցեր 5-րդ գլխի վերաբերյալ

1. Մոլեկուլների կոնֆիգուրացիա և կոնֆորմացիա:
2. Իզոմերիա: Տեսակները: Օրինակներ:
3. Կմախքի, դիրքի իզոմերիաներ: Օպտիկական իզոմերիա: Տաուտոմերիա:
4. Բնչու օրկու իզոմերներ ունի հետևյալ միացությունը՝ $\text{CFCl}=\text{CFCl}$:

ԳԼՈՒԽ 6. ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

6.1. Միջմոլեկուլային փոխազդեցության տեսակները

Ակնհայտ է, որ նյութի մոլեկուլները փոխադարձաբար ձգում են միմյանց, այլապես նյութը չէր գոյատևի պինդ մարմինների և հեղուկների տեսքով: Մոլեկուլները նաև վանում են միմյանց, այլապես հնարավոր կլիներ պինդ մարմինները և հեղուկները անսահմանորեն սեղմել: Ընդ որում՝ միջմոլեկուլային ձգողական և վանողական ուժերի գոյությունը միանգամայն բնական է, քանի որ մոլեկուլները տարանուն լիցքակիրների որոշակի համախմբեր են:

Միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի հետազոտումը մեծ նշանակություն ունի գազերի, հեղուկների և պինդ մարմինների կառուցվածքի ու հատկությունների պարզաբանման համար: Այդ ուժերն են պայմանավորում մոլեկուլների ձգողությունը և նյութի մասնիկների ագրեգացիան, գազի վերածումը հեղուկի, այնուհետև պինդ վիճակի:

Միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը, որոնք գոյանում են առանց ատոմների կողմից էլեկտրոններ փոխանակելու, կոչվում են վանդերվաալյան:

Կովալենտ կապի համեմատ՝ վանդերվաալյան փոխազդեցության ուժերը շատ թույլ են: Օրինակ՝ քլորի մոլեկուլի դիսոցման էներգիան 243 կՋ/մոլ է, այն դեպքում, երբ նրա բյուրեղների սուբլիմացման էներգիան ընդամենը 25 կՋ/մոլ է:

Չեզոք ատոմների միջև քիմիական փոխազդեցությունները միջմոլեկուլային հեռավորության նվազմանը զուգընթաց նվազում են էքսպոնենցիալ օրենքով և այդ հեռավորության 3-ից $6 \cdot 10^8$ արժեքների դեպքում գործնականում այլևս դեր չեն խաղում: Այդ հեռավորությունների դեպքում մոլեկուլների և ատոմների միջև գործում են այլ բնույթի ձգողական ուժեր, որոնք միջմոլեկուլային հեռավորության աճին զուգընթաց նվազում են $1/r^7$ օրենքով, իսկ հեռավորության

նվազմանը զուգընթաց ձեռք են բերում վանողական բնույթ: Այդ ուժերի գոյությունն առաջին անգամ հայտաձևվել են իրական գազերի հատկությունները հետազոտելիս և հաշվի են առնվել վանդերվալսի հավասարման օգնությամբ: Այստեղից էլ այդ ուժերի համար ծագել է վանդերվալսյան փոխազդեցության ուժեր անվանումը:

Հեղուկներում և բյուրեղային նյութերում միջմոլեկուլային հեռավորությունները $3 \cdot 10^{-10}$ մ են, իսկ փոխազդեցության էներգիան $1 \cdot 10^{-20}$ Ջ/մոլ է: Վերջինս մոտավորապես 100 անգամ փոքր է քիմիական կապի էներգիայից: Այսինքն՝ նյութին էներգիա հաղորդելիս առաջին հերթին քանդվում են միջմոլեկուլային (ֆիզիկական) կապերը. մոլեկուլները հեռանում են միմյանցից: Քիմիական կապերը քանդելու (մոլեկուլը ատոմների վերածելու) համար անհրաժեշտ է մոլեկուլներին հաղորդել այդ էներգիայից մոտավորապես 100 անգամ ավելի մեծ էներգիա: Սակայն սրանով չի սահմանափակվում մոլեկուլ առաջացնելիս ատոմների փոխազդեցության և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների միջև եղած տարբերությունը:

Քիմիական կապերը հազեցած են, այսինքն՝ տվյալ մոլեկուլի առաջացման ժամանակ, միայն որոշակի թվով համապատասխան ատոմներ են կապվում միմյանց: Օրինակ, եթե ջրածնի երկու ատոմներ կապվել են միմյանց՝ առաջացնելով ջրածնի մոլեկուլ, ապա երրորդ ատոմն այլևս չի միանա նրանց:

Այլ է պատկերը միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների դեպքում: Դեպի իրեն ձգելով մի հարևանի՝ մոլեկուլը չի կորցնում իր հարակցության ուժն այլ մոլեկուլների հանդեպ: Այն շարունակում է ձգել հարևաններին այնքան ժամանակ, քանի դեռ «տեղ կա» տարածական իմաստով: Այսինքն՝ մոլեկուլները ֆիզիկական մարմիններ են՝ իրենց բնորոշ ձևով և չափերով: Հավասարակշռված հեռավորությունը մոլեկուլների ծանրության կենտրոնների միջև ոչ այլ ինչ է, եթե ոչ մոլեկուլի «չափը»:

Ինչպես նշեցինք, միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերն ընդհանուր դեպքում կոչվում են Վան-դեր-Վաալսի ուժեր և գումար-

վում են տարբեր բնույթի՝ **օրինեսացիոն, ինդուկցիոն և դիսպերսիոն** փոխազդեցություններից: Դրանք ներառում են նաև մոլեկուլների բաղադրիչ ատոմների լրացված էլեկտրոնային թաղանթների միջև գործող քվանտամեխանիկական բնույթի վանդակային ուժերը:

Ինչպես գիտենք, կան բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ, որոնք օժտված են հաստատուն դիպոլային մոմենտով: Այդպիսի մոլեկուլներն իրար մոտենալիս կողմնորոշվում են այնպես, որ դիպոլների՝ միմյանց կողմն ուղղված ծայրերն ունենան հակադիր նշանի լիցքեր՝ պայմանավորված այն հանգամանքով, որ նրանց միջև գործում են կուլոնյան ձգողության ուժերը: Նման միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները կոչվում են **օրինեսացիոն** (կողմնորոշիչ):

Եթե մոլեկուլները հաստատուն դիպոլային մոմենտ չունեն, ապա արտաքին դաշտի ազդեցության տակ մոլեկուլների դրական լիցքերը շեղվում են դաշտի ուղղությամբ, բացասականները՝ հակառակ ուղղությամբ: Այդ երևույթը կոչվում է բևեռացում: Բևեռացման հետևանքով առաջանում է դիպոլ, այսինքն՝ միմյանցից որոշակի հեռավորության վրա դասավորված տարանուն, բացարձակ արժեքով նույնական լիցքերի համակարգ: Նման ձևով փոխադարձաբար բևեռացված մոլեկուլները ձգում են միմյանց, որին համապատասխանող միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը կոչվում են ինդուկցիոն, իսկ փոխազդեցությունն ինքը՝ **ինդուկցիոն** փոխազդեցություն: Դիպոլային և ինդուկցիոն ուժերն ունեն էլեկտրաստատիկական բնույթ:

Միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ գոյություն ունեն նույնիսկ կատարյալ սֆերիկ սիմետրիկ էլեկտրոնային թաղանթներ ունեցող այնպիսի մոլեկուլների միջև, ինչպիսիք ազնիվ գազերն են: Դրա վկայությունն է թեկուզ հենց այն, որ այդ գազերն ունակ են կոնդենսանալու: Նույնիսկ ոչ բևեռային մոլեկուլներում դիտվում է ակնթարթային դիպոլների գոյացում, որ պայմանավորված է միջուկների տատանումներով և էլեկտրոնների շարժմամբ: Մոլեկուլների մերձեցման դեպքում ակնթարթային դիպոլների մակաձուրը համաձայնեցվում է այնպես, որ մոլեկուլների՝ իրար ամենամոտ գտնվող

մասերը լիցքավորվում են հակադիր նշանի լիցքերով, որի հետևանքով նրանց միջև ծագում է ձգողական ուժ, որը մեկնաբանվում է քվանտային մեխանիկայի օրենքներով: Այս երևույթը կոչվում է **դիսպերսիոն** փոխազդեցություն: Անվանումը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ բևեռացումով է բացատրվում նաև լույսի դիսպերսիան, այսինքն՝ լույսի արագության և միջավայրի բեկման ցուցիչի փոփոխությունը՝ կախված հաճախությունից: Այդ ուժերի առաջացման պատճառը մեկնաբանվել է Լոնդոնի կողմից, ուստի դրանք կոչվում են նաև լոնդոնյան: Այս տիպի փոխազդեցության ինտենսիվությունը կախված է մոլեկուլների բևեռացվելիությունից: Այն ցույց է տալիս, թե որքանով է դյուրին տվյալ մոլեկուլի էլեկտրոնային թաղանթի դեֆորմացիան: Ինչքան մեծ է տվյալ մոլեկուլում առկա էլեկտրոնների թիվը, այնքան ավելի մեծ է նրա բևեռացվելիությունը, հետևաբար դիսպերսիոն փոխազդեցության ինտենսիվությունը կախված է փոխազդող մոլեկուլների մոլեկուլային զանգվածից: Փոխազդեցության այս տեսակը միակ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունն է ոչ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլների միջև: Այն առկա է նաև օրիենտացիոն և ինդուկցիոն փոխազդեցությունների դեպքում՝ որպես լրացուցիչ փոխազդեցություն:

Բոլոր տեսակների վանդերվաալսյան փոխազդեցությունները թույլ են փոքր մոլեկուլների դեպքում: Երկար մոլեկուլների դեպքում այդ փոխազդեցությունները շատ ավելի ինտենսիվ են, որովհետև հարևան մոլեկուլների միջև առկա են լինում բավականին շատ հպման կետեր (ինչպես ալկանների դեպքում): Օրինակ՝ սենյակային ջերմաստիճաններում էթանը (C_2H_6) գազ է, հեքսանը (C_6H_{14})՝ հեղուկ, իսկ օկտադեկանը ($C_{18}H_{38}$)՝ պինդ նյութ: Պոլիմերային ածխաջրածինները բաղկացած են շատ երկար շղթայաձև մակրոմոլեկուլներից, որոնց միջև առկա են լինում հազարավոր հպման կետեր: Սրանցում վանդերվաալսյան փոխազդեցությունները շատ մեծ են, ուստի, օրինակ, պոլիէթիլենը ($[-CH_2 - CH_2 -]_n$) շատ ամուր նյութ է, այն դեպքում, երբ նրա մոնոմերը՝ էթիլենը ($CH_2=CH_2$), գազ է:

Փոխազդող մոլեկուլների միջև համեմատաբար փոքր հեռավորությունների վրա հանդես են գալիս վանդակալան ուժերը: Դրանք քվանտամեխանիկական բնույթի են: Մենք դրանք չենք քննարկի: Պարզապես նշենք, որ դա այն փաստի հետևանքն է, որ մոլեկուլն զբաղեցնում է որոշակի տարածություն և խոչընդոտում այլ մոլեկուլների այնտեղ թափանցելուն: Այդ ուժերը հանդես են գալիս շատ փոքր՝ մոտավորապես մոլեկուլների չափերին հավասար հեռավորությունների վրա:

Նշենք, որ միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի՝ $U(r)$ -ի համար գոյություն չունի ընդհանուր արտահայտություն, որը պիտանի կլիներ բոլոր մոլեկուլների դեպքում: Սովորաբար $U(r)$ -ը ներկայացվում է հետևյալ տիպի ընդհանրացված բանաձևով՝

$$U(r) = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m},$$

որտեղ a_1 -ը, a_2 -ը, n -ը և m -ը հաստատուններ են, որոնք որոշվում են քննարկվող այս կամ այն մոլեկուլի համար: Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ շատ դեպքերում մոտավոր են բավականաչափ $n=12$ և $m=6$ արժեքները: Ընդ որում՝ յուրաքանչյուր դեպքում a_1 -ի և a_2 -ի արժեքները որոշվում են կոնկրետ ատոմների համար:

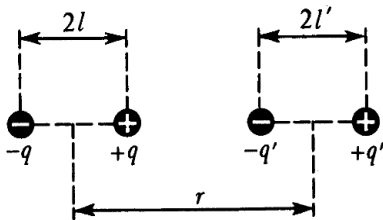
Ընդհանուր դեպքում ստացվող պոտենցիալը գրվում է հետևյալ տեսքով՝

$$U(r) = 4\varepsilon_0 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

և կոչվում է Լենարդ-Ջոնսի պոտենցիալ:

σ մեծությունն ունի երկարության չափողականություն, իսկ ε_0 - ն՝ էներգիայի:

Գնահատենք միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի (Վան-դեր-Վաալսի ուժերի) կախումը հեռավորությունից:



6.1. Երկու դիպոլների
փոխազդեցության էներգիայի
հաշվարկման սխեման

Դիցուք ունենք $2l$ և $2l'$ չափով շեղված լիցքերով երկու դիպոլներ, որոնց ծանրության կենտրոնների միջև եղած հեռավորությունը հավասար է r -ի: Դիպոլների տարանուն լիցքերի միջև գործող կուլոնյան փոխազդեցության ուժերը նրանց կկողմնորոշեն այնպես, որ

տարանուն լիցքերի միջև եղած հեռավորությունը լինի նվազագույնը (նկար 6.1):

Դաշտի լարվածությունը մոլեկուլի կենտրոնից r հեռավորության վրա կլինի հետևյալ՝

$$\begin{aligned}
 E(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{(r-l)^2} - \frac{q}{(r+l)^2} \right] = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[\frac{1}{(1-l/r)^2} - \frac{1}{(1+l/r)^2} \right] = \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[\frac{1}{1-2l/r+(l/r)^2} - \frac{1}{1+2l/r+(l/r)^2} \right] = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \times \\
 &\times \left[\frac{1}{1-2l/r} - \frac{1}{1+2l/r} \right] = \frac{q}{\pi\epsilon_0 r^2} \times \frac{1+2l/r-1+2l/r}{(1-2l/r)^2} = \frac{ql}{\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (6.1.1)
 \end{aligned}$$

որտեղ q -ն մոլեկուլում $2l$ հեռավորությամբ շեղված լիցքերի բացարձակ արժեքն է: Հաշվի է առնվել, որ կարելի է սահմանափակվել l/r մեծության առաջին կարգի անդամներով, քանի որ $l \ll r$:

Այդ դաշտը նկարում պատկերված բևեռացված մոլեկուլի վրա կազդի հետևյալ ուժով՝

$$\begin{aligned}
 F(r) &= [q'E(r+l') - q'E(r-l')] = \frac{qq'l}{\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r+l')^3} - \frac{1}{(r-l')^3} \right] = \\
 &= \frac{qq'l}{\pi\epsilon_0 r^3} \left[\left(1 + \frac{l'}{r} \right)^{-3} - \left(1 - \frac{l'}{r} \right)^{-3} \right]:
 \end{aligned}
 \tag{6.1.2}$$

Հաշվի առնելով, որ $l' \ll r$, կարելի է ընդունել, որ $(1 \pm l'/r)^{-3} \approx 1 \mp 3l'/r$: Այդ դեպքում (6.1.2) բանաձևը կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$F(r) = -6qlq'l' / (\pi\epsilon_0 r^4):$$

Ատոմի բևեռացվելիությունը կախված է դաշտի լարվածությունից: Համարելով, որ այն համեմատական է լարվածությանը, կեզրահանգենք, որ վերջին բանաձևում պետք է տեղադրել $l' \sim E \sim 1/r^3$, ուստի $F(r)$ ուժը կտրվի հետևյալ բանաձևով՝

$$F(r) \sim 1/r^7: \tag{6.1.3}$$

Այսինքն՝ Վանդեր-Վաալսի ուժերը հեռավորության աճին զուգընթաց շատ արագ նվազում են: (6/1/3)-ի համաձայն՝ դրանց պոտենցիալը հակադարձ համեմատական է միջմոլեկուլային հեռավորության 6-րդ աստիճանին՝

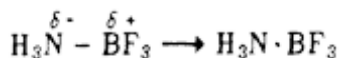
$$U(r) \sim 1/r^6:$$

Մենք արդեն դիտարկել ենք քիմիական կապի առաջացման օրինաչափությունները: Վանդերվաալսի ուժերը հանդես են գալիս փոխազդող ատոմների կողմից լիցքի փոխանակման բացակայության դեպքում: Ուստի դրանք ներկայացնում են իոնական կապի մյուս սահմանային դեպքը: Կովալենտ կապն առաջանում է ատոմների կողմից լիցքի մասնակի փոխանակման դեպքում և էներգետիկ տեսանկյունից միջանկյալ է դիրք է զբաղեցնում իոնական կապի և վանդերվաալսյան փոխազդեցության միջև:

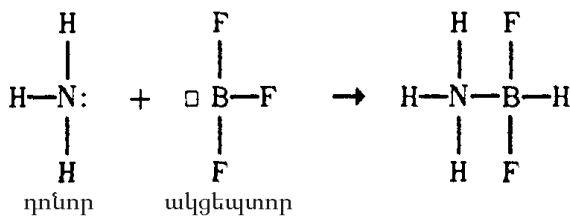
Այսպիսով՝ մենք միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի կախումը հեռավորությունից որակապես գնահատեցինք որպես

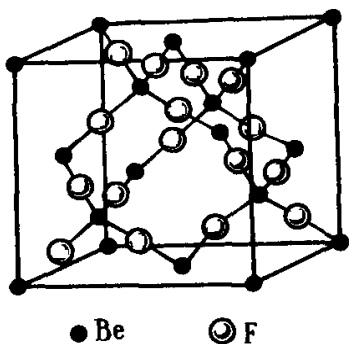
երկու դիպոլների փոխազդեցություն: Մակայն նշենք, որ իրականում ամեն ինչ այսպես պարզ չէ: Այնուհանդերձ, մեծաթիվ հաշվարկումների արդյունքները ցույց են տալիս, որ $1/r^6$ կարգի կախվածությունը լավ է մեկնաբանում կորի ընթացքը համեմատաբար մեծ հեռավորությունների տիրույթում և կարող է վստահաբար կիրառվել ձգողական էներգիան որակապես գնահատելու համար: Իսկ վանդական ուժերի բնույթը չենք քննարկում: Պարզապես հիշեցնենք, որ ց նրանց կախումը հեռավորությունի ևս հիպերբոլային է, ընդ որում՝ նրանց վարքը բնութագրելու համար օպտիմալ է 12-րդ կարգի հիպերբոլը:

Հարկ է նշել նաև դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցության մասին: Այն առաջանում է մի մոլեկուլի կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգի և մյուսի ազատ օրբիտալի առկայության դեպքում: Դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցությամբ են պայմանավորված կատալիտիկ պրոցեսները, մոլեկուլների և իոնների սովատացիոն պրոցեսները լուծույթներում: Այն կարող է նաև նոր միացությունների առաջացման պատճառ հանդիսանալ: Օրինակ՝ դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցության հետևանքով BF_3 և NH_3 մոլեկուլներն ստեղծում են $BF_3 \cdot NH_3$ կազմի միջմոլեկուլային կոմպլեքս՝



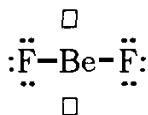
Այդ ընթացքում բորի դրական լիցքավորված ատոմը որն ունի ազատ օրբիտալ BF_3 -ում, հանդես է գալիս որպես ակցեպտոր, իսկ կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգ ունեցող ազոտի բևեռացված բացասական ատոմը՝ որպես դոնոր:





6.2. Բերիլիումի ֆտորիդի բյուրեղի կառուցվածքը

նյութի անցմանը գազայինից հեղուկ և պինդ ագրեգատային վիճակների: Օրինակ՝ գազային վիճակում բերիլիումի դիֆտորիդը՝ BeF_2 -ը, գծային մոլեկուլների ձևով է գոյատևում:



Բերիլիումի ատոմի ազատ օրբիտալների և ֆտորի ատոմների մոտ առկա կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգերի առկայության շնորհիվ բերիլիումի դիֆտորիդի մոլեկուլների միջև հնարավոր են դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցություններ: Այդ հնարավորությունն իրականանում է ջերմաստիճանի իջեցման դեպքում:

BeF_2 մոլեկուլներն ասոցացվում են՝ գոյացնելով Be_nF_{2n} տիպի պոլիմերային մոլեկուլներ՝ բերիլիումի ֆտորիդի բյուրեղ (Նկ. 6. 2): Դրանում Be-ն ունի չորս կովալենտ կապ:

Միջմոլեկուլային դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցության էներգիան տատանվում է շատ լայն միջակայքում՝ 6~12 կՋ/մոլ, որը մոտ է վանդերվաալսյան փոխազդեցության էներգիային մինչև 200-250կՋ/մոլ արժեքը, որը համեմատելի է կովալենտ կապի էներգիայի հետ:

Մոլեկուլների միջև առկա դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցությունը հաճախ պատճառ է դառնում

6.2. Զրաձնային կապ

Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների տեսակների մեջ հատուկ տեղ են գրավում **ջրաձնային կապերը**: Այդ կապերի առկայությամբ են պայմանավորված շատ նյութերի հատկությունները: Մեծ է ջրաձնային կապերի դերը նաև կենսաօբյեկտների հատկություններում: Այսպես՝ ջրաձնային կապերի առկայությամբ են բացատրվում կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ ԴՆԹ-ի, ՌՆԹ-ի և սպիտակուցների մակրոմոլեկուլներին բնորոշ պարուրաձև կառուցվածքը և ֆունկցիաների յուրահատկությունները:

Զրաձնային կապը բնորոշ է ջրածնի և ամենամեծ էլեկտրաբացասականությամբ օժտված ատոմների՝ ֆտորի, թթվածնի, ազոտի և ավելի քիչ՝ քլորի և ծծումբի միացություններին: Նրա էներգիան կարգով փոքր է քիմիական կապի էներգիայից, սակայն զգալիորեն մեծ է վանդերվաալյան փոխազդեցության էներգիայից:

Զրաձնային կապի առաջացումը պայմանավորված է ջրածնի ատոմի կառուցվածքի յուրահատկություններով: Նախ՝ ջրածնի ատոմի իոնը պարզապես պրոտոն է, որի չափը 10^5 անգամ ավելի փոքր է այլ իոնների չափերից: Ուստի այդ իոնը գործնականում կարելի է համարել նյութական կետ: Երկրորդ՝ ջրածնի ատոմում էլեկտրոնը շատ ուժեղ կապված է պրոտոնին: Զրաձնի ատոմի իոնացման պոտենցիալը 13.5 էՎ է, որը մի քանի անգամ մեծ է այլ ատոմների իոնացման պոտենցիալներից: Դա նշանակում է, որ իոնական բյուրեղներ առաջացնելիս այն իրեն պահում է այլ ատոմներից տարբերվող վարքով: Այսպես՝ պրոտոնը կարծես թե անմիջականորեն նստում է բացասական իոնի մակերևույթին, որի հետևանքով ստացվում են այնպիսի կառուցվածքներ, որոնք հնարավոր չեն այլ իոնների դեպքում:

Զրաձնային կապերի առաջացումը կարելի է մեկնաբանել **էլեկտրաստատիկական բնույթի** ուժերի առկայությամբ: Կովալենտ բևեռային կապով կապված միացություններում մեծ **էլեկտրաբացասականությամբ** տարրը, օրինակ՝ ֆտորի ատոմը HF-ում, դեպի

իրեն է շեղում կովալենտ կապի գոյացման ժամանակ ընդհանրացված էլեկտրոնային գույզին՝ օժտվելով հավելորդային բացասական լիցքով, իսկ ջրածնի ատոմում պրոտոնը գրեթե մերկանում է, այսինքն՝ ջրածնի ատոմը ձեռք է բերում հավելորդային դրական լիցք: Առաջին մոտավորությամբ կարող ենք ասել, որ այդ վերաբաշխված լիցքերի էլեկտրաստատիկական փոխազդեցության հետևանքով գոյանում է ջրածնային կապ փոխազդեցությունը, որը ինտենսիվության առումով միջանկյալ դիրք է գրավում քիմիական և ֆիզիկական փոխազդեցությունների միջև. նրա էներգիան կարգով թույլ է քիմիական կապի էներգիայից, կարգով ուժեղ է ֆիզիկական փոխազդեցության էներգիայից:

Շատ ավելի հիմնավորված է ջրածնային կապի բնույթի քվանտամեխանիկական մեկնաբանությունը: Թթվածնի և ջրածնի միջև կովալենտ կապի գոյացման ընթացքում ջրածնի ատոմը **դոնորա-ակցեպտորային** փոխազդեցության մեջ է մտնում թթվածնի ատոմի հետ: Թթվածնի ատոմի՝ կովալենտ կապերին չմասնակցող վալենտային էլեկտրոնային գույզը ձգտում է զբաղեցնելու ջրածնի ատոմի գրեթե ազատ էներգետիկ մակարդակը, որի հետևանքով գոյանում է վերոհիշյալ դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցությունը: Ինչպես հետևում է սահմանումից, վերջին հաշվով այս մեկնաբանությունը ևս հանգում է փոխազդեցության **էլեկտրաստատիկական** բնույթին:

Ջրածնային կապերի առկայությունը հսկայական ազդեցություն է ունենում նյութերի ֆիզիկական հատկությունների վրա: Նման դեպքում առաջանում են մոլեկուլների **սսոցիատներ**, որի հետևանքով խիստ փոխվում են համապատասխան նյութերի ֆիզիկական հատկությունները: Օրինակ՝ ջրածնային կապերի առկայությամբ են պայմանավորված ջրի, ֆտորաջրածնի, ամոնիակի և մի շարք այլ նյութերի անսպասելի բարձր հալման և եռման ջերմաստիճանները: Դրանցով են պայմանավորված նաև կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ ԴՆԹ-ի, ՌՆԹ-ի, սպիտակուցների և պոլիշաքարների բնորոշ կառուցվածքային և, վերջին հաշվով, ֆունկցիոնալ յուրահատկությունները:

Ջրածնային կապի առաջացման որակական մեխանիզմն այսպիսին է. քանի որ ջրածնի ատոմն այլ ատոմների համեմատ ունի շատ փոքր չափեր, ուստի նրա միջուկը կարող է շատ մոտենալ այնպիսի ատոմներին, որոնք կապված են կովալենտ կապերով: Եթե ջրածնի ատոմն ինքն է կապված որևէ էլեկտրաբացասական ատոմի, ապա եթե մոլեկուլները մոտենան այնպիսի հեռավորության վրա, որ հնարավոր լինի պրոտոնի անցում, վերջինս փոխազդող մոլեկուլների երկու ատոմների կողմից կձգվի հավասարապես:

Առանձնապես նման հատկություններով օժտված են $-OH$, $-NH$, $-NH_2$, $-COOH$ խմբեր պարունակող մոլեկուլները:

Բազմաթիվ փորձարարական փաստեր վկայում են, որ ջրածնի ատոմն ի վիճակի է միաժամանակ կապվելու երկու այլ ատոմների, որոնք գտնվում են այլ մոլեկուլներում կամ նույն մոլեկուլի կազմում: Ի հաշիվ կովալենտ փոխազդեցության՝ ջրածինը ատոմներից մեկի հետ սովորաբար ավելի ուժեղ կապով է կապվում, քան մյուսի: Վերջինիս հետ գոյացած կապը կոչվում է *ջրածնային*:

6.3. Ջուր

Ջուրը եղել և մնում է բնության ամենաառեղծվածային նյութը: Նրա կառուցվածքի և հատկությունների հետազոտումը դեռևս գիտության ամենաարդիական խնդիրներից մեկն է:

Ինչպես գիտենք, ջուրը ջրածնի օքսիդն է: Ըստ զանգվածի՝ այն բաղկացած է 11, 19% ջրածնից և 88, 81% թթվածնից: Կենդանի օրգանիզմներում ջրի քանակը կազմում է 60-90%: Ջուրը լավագույն լուծիչներից մեկն է, լայնորեն օգտագործվում է կենսապոլիմերների հետազոտման բնագավառում, ուստի կծանոթանանք նրա հիմնական յուրահատկություններին:

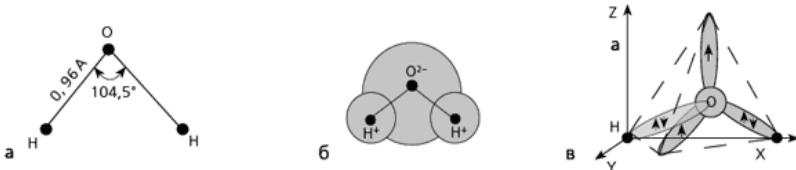
Երկրագնդի վրա կա մոտավորապես 16×10^9 կմ³ ջուր, որը կազմում է նրա զանգվածի 0,25 %-ը միայն: Երկրի մակերևույթին առկա ձյան և սառույցի քանակը մոտավորապես կազմում է նրա զանգ-

վածի 0,0004 % -ը, որն ամբողջությամբ հավելելու դեպքում համաշխարհային օվկիանոսի մակարդակը կբարձրացնի ընդամենը 64 մետրով:

Ինչպես գիտենք, ջրի մոլեկուլում H-O-H կապի գոյացմանը մասնակցում են թթվածնի երկու 2p օրբիտալները և երկու ջրածինների 1s օրբիտալները: p օրբիտալների էլեկտրոնային ամպերի փոխադրահայաց լինելու պատճառով, ջրի մոլեկուլի գոյացման մեկնաբանություններից մեկի՝ **վալենտային կապերի մոտավորության** համաձայն, H-O-H վալենտային անկյունը պետք է լինի 90° , այնինչ փորձնական տվյալները վկայում են, որ այն $104,5^\circ$ է: Այդ մոտավորության համաձայն՝ H-O-H անկյան մեծացումը մեկնաբանվում է որպես ջրածնի՝ հավելորդային դրական լիցք կրող ատոմների փոխադարձ վանողության արդյունք, քանի որ O-H կապերից յուրաքանչյուրը բևեռացված կովալենտ կապ է, այսինքն՝ ջրածիններից յուրաքանչյուրի մոտ գոյացել է հավելորդային դրական լիցք, որոնց վանումով էլ հենց բացատրվում է վալենտային անկյան մեծացումը:

Սակայն ժամանակակից պատկերացումների համաձայն՝ ջրի կառուցվածքի յուրահատկությունները թթվածնի ատոմի sp^3 հիբրիդացման արդյունք են: Ընդ որում՝ հիբրիդացմանը մասնակցում են ոչ միայն կապակցող վալենտային էլեկտրոնները, այլ նաև թթվածնի կապին չմասնակցող գոյգավորված վալենտային էլեկտրոնները: Հիբրիդացման վարկածը զգալիորեն հեշտացնում է ջրի մոլեկուլի կառուցվածքի և նրա հատկությունների մեկնաբանմանը առնչվող հիմնախնդիրները:

Նկար 6.3-ում պատկերված են ջրի մոլեկուլի պարամետրերը (a), սխեմատիկ պատկերը (б) և հիբրիդացման սխեման (в):



Նկ. 6.3. Ջրի մոլեկուլի պարամետրերը (a), սխեմատիկ պատկերը (б) և հիբրիդացման սխեման (в)

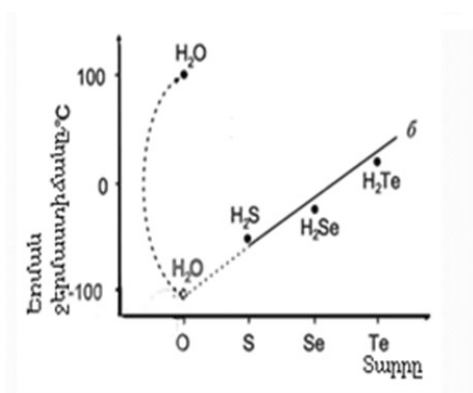
Ջրի մոլեկուլները բևեռներում դրական և բացասական լիցքեր պարունակող դիպոլներ են: Պատճառն այն է, որ քանի որ թթվածնի էլեկտաբացասականությունն ու զանգվածը շատ ավելի մեծ են, քան ջրածնինը, ուստի կովալենտ կապ գոյացնող էլեկտրոնային գույգի էլեկտրոնային ամպը շեղվում է դեպի թթվածնի ատոմը՝ ստեղծելով այնտեղ հավելորդային բացասական լիցք՝ դրանով իսկ մերկացնելով ջրածնի պրոտոնը և ստեղծելով այնտեղ հավելորդային դրական լիցք: Ուստի և ջրի մոլեկուլն ունի խիստ բևեռային կառուցվածք և մեծ դիէլեկտրիկական թափանցելիություն (81): Դրական և բացասական լիցքերի ծանրության կենտրոններն իրար միացնելու դեպքում կստատանք տետրաէդր:

Այսպիսով՝ ջրի կառուցվածքը յուրահատուկ է: Ենթադրվում է, որ ջրին բնորոշ կառուցվածքային յուրահատկությունները պայմանավորված են նրա կողմից ջրածնային կապեր առաջացնելու ունակությամբ: Ջրածնային կապերը գոյանում և վերանում են շատ հեշտ, ուստի ջրի կառուցվածքը միանգամայն փոփոխական է: Հետաքրքիր է, որ ազատ, այսինքն՝ ջրածնային կապերի չմասնակցող ջրի մոլեկուլների քանակը ջրում շատ քիչ է, իսկ ջուրը հիմնականում մոլեկուլների անկանոն ասոցիատների, այսպես կոչված, ջրային բյուրեղիկների հանրությո է:

Ջրածնային կապերի առկայությամբ են պայմանավորված շատ նյութերի յուրօրինակ հատկությունները: Օրինակ՝ այն փաստը, որ ջրի խտությունն առավելագույնն է +4°C ջերմաստիճանում, մեծ մասամբ պայմանավորված է ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնային կապերի գոյությամբ: Եթե ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց ջրի խտությունը աճեր, ապա սառույցի խտությամբ ջրի խտությունից մեծ լինելու պատճառով ծովերն ու օվկիանոսները կսառչեին մինչև հատակը, ուստի կենդանի բնության գոյությունը անհնարին կդառնար:

«Ջրածնային կապ» տերմինը ներմուծել են **Լատիմերը** և **Ռոդե-բուշը**:

Միմյանց հետ համեմատելով H_2O , H_2S , H_2Se և H_2Te նույնատիպ միացությունների եռման ջերմաստիճանները՝ նրանք ուշադրություն դարձրին այն հանգամանքին, որ այդ շարքի առաջին անդամը՝ ջուրը, եռում է շատ ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան սպասվում էր՝ ելնելով այդ շարքի այլ անդամներին բնորոշ օրինաչափությունից։ Այդ օրինաչափությունից հետևում էր, որ ջրի եռման ջերմաստիճանը պետք է դիտվող ջերմաստիճանից 200°C -ով ավելի ցածր (-100°C կարգի) լինի։ Նկար 6.4-ում ներկայացված է քննարկ-



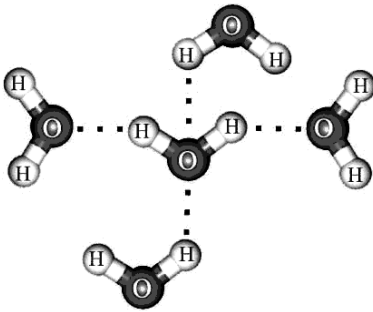
Նկ. 6.4. Ջրի եռման ջերմաստիճանի անոմալ արժեքը

ված դատողությունների գրաֆիկական պատկերը։ Նույն օրինաչափությունն է նկատվում ամոնիակի դեպքում NH_3 , H_3P , H_3As , H_3Sb նույնատիպ միացությունների շարքում։ Նրա եռման իրական ջերմաստիճանը -33°C , 80° -ով բարձր է ակնկալվող արժեքից։ Եթե եռման ջերմաստիճանը անսպասելիորեն բարձր է, ապա դա վկայում է այն մասին, որ մոլեկու-

ները հարակցված են պահվում ինչ-որ լրացուցիչ ուժով։ Տվյալ դեպքում դա ջրածնային կապն է։ Նույն պատճառով է տեղի ունենում նաև սպիրտների եռման ջերմաստիճանի աճը։ Ջրածնային կապերի առկայությունը հայտնաբերվում է նաև նյութի բյուրեղացման, կամ հալման ջերմաստիճանի աճով։

Նկար 6.5-ում պատկերված է ջրածնային կապերի գոյացման սխեման։ Փորձը ցույց է տալիս, որ ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ կարող է գոյացնել չորս ջրածնային կապեր, քանի որ պարունակում է ջրածնի երկու ատոմ և թթվածնի՝ կապին չմասնակցող էլեկտրոն-

ների երկու զույգ: Բավականաչափ ցածր ջերմաստիճաններում կապերի նման ուղղորդումը գործնականում իրականանում է լիովին, որը թթվածնի ատոմներից յուրաքանչյուրի համար ապահովում է տետրաէդրիկ կառուցվածքով շրջապատ:

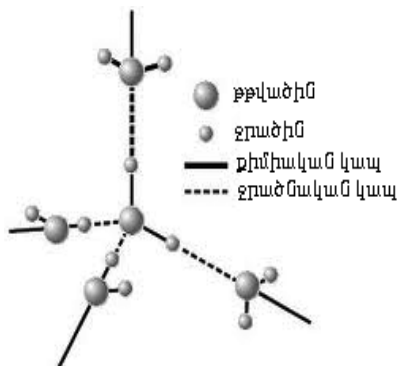


*Նկ. 6.5. Ջրածնային կապերի
գոյացման սխեման*

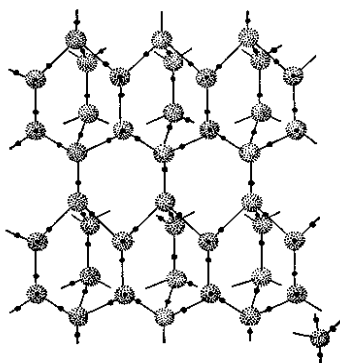
կովալենտ կապ են գոյացնում թթվածնի ատոմի հետ: Մյուս երկու գազաթները զբաղեցված են թթվածնի՝ կապին չմասնակցող հակազուգահեռ սպիններով էլեկտրոնների զույգերով (նկար 6.6 և 6.7):

Սառույցի հալվելը կարելի է մեկնաբանել այդ կապերի մի մասի քանդմամբ: Ընդ որում՝ հետազոտությունները վկայում են, որ սենյակային ջերմաստիճաններում այդ կապերի գրեթե կեսը դեռևս մնում է չխզված: Մնացած կապերի խզումը կատարվում է հեղուկ փուլից գազայինին անցնելու ժամանակ: Ջրածնային կապերի առկայությամբ է պայմանավորված նաև ջրի անոմալ մեծ գոլորշիացման թաքնված ջերմությունը:

Բնականաբար, ջրածնային կապերի թիվն աճում է ջրի ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց: Ջրի բյուրեղում յուրաքանչյուր մոլեկուլ մասնակցում է 4 ջրածնային կապերի գոյացման, որոնք ուղղված են դեպի տետրաէդրի 4 գագաթները: Այդ տետրաէդրի կենտրոնում գտնվում է թթվածնի ատոմը, իսկ երկու գագաթներում՝ մեկական ջրածիններ, որոնց էլեկտրոնները



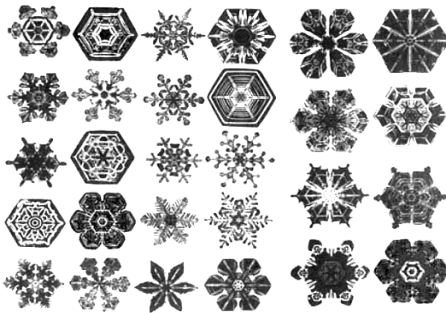
6.6. Սառցագոյացումը ջրում



6.7. Սառույցի բյուրեղային ցանցը

Ջրի բյուրեղացանցի կառուցվածքը ակնառու ձևով արտացոլվում է ձյան փաթիլների կառուցվածքում: Ձյան փաթիլը սառույցի միաբյուրեղ է՝ հեքսագոնալ բյուրեղի տարատեսակ, որը սովորաբար աճում է արագ ոչ հավասարակշիռ պայմաններում: Ուստի այն ունենում է բազմաթիվ ձևեր, սակայն բոլորում կանխագուշակվում է ելակետային հեքսագոնալ ձևի առկայությունը (տե՛ս նկար 1.9): Փաթիլի գոյացումն սկսվում է ջրային գոլորշու ջերմաստիճանի նվազման ժամանակ: Նախ բյուրեղացման որևէ կենտրոնի՝ փոշեհատիկի կամ նույնիսկ որևէ իոնի վրա գոյանում է միկրոսկոպիկ չափերի հեքսագոնալ միաբյուրեղիկը, այնուհետև սկսում է աճել կողմնային ճյուղավորումների ձևով՝ պահպանելով, սակայն, հեքսագոնալ կառուցվածքը: Նման բյուրեղները անվանում են դենդրիտներ, այսինքն՝ ծառերի նմանակներ:

Իսկ ինչո՞ւ են փաթիլները վեցանկյուն: Ինչպես արդեն նշել ենք, սառույցի բյուրեղացանցում ջրի յուրաքանչյուր մոլեկուլ մասնակցում է 4 ջրածնային կապերի առաջացման, որոնք ուղղված են դեպի տետրաէդրի 4 գագաթները: Այդ տետրաէդրի կենտրոնում գտնվում է թթվածնի ատոմը, իսկ գագաթներից երկուսում՝ ջրածինների մե-

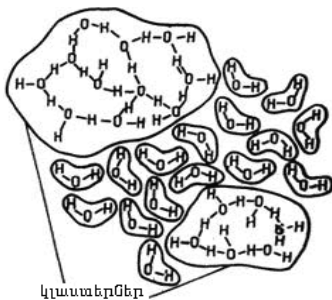


6.8. Չանագան ձևերի ձյան փաթիլներ

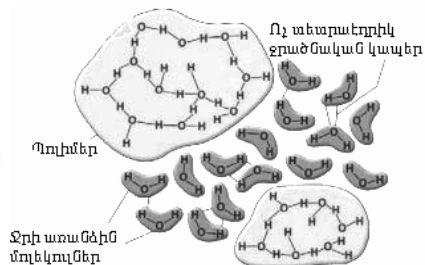
նալ կառուցվածքի մեկնաբանումն ակնհայտ է 6.7 և 6.8 նկարներից:

Եթե ջրածնային կապերը նման ուղղորդում չունենային, ապա հնարավոր չէր լինի մեկնաբանել նման բաց համակարգի գոյությունը:

Ջրի կառուցվածքի վերաբերյալ ներկայումս շրջանառվում են **կլաստերային** և **կլատրատային** մոդելները (նկ. 6.9 և 6.10):



6.9. Ջրի կառուցվածքի
կլաստերային մոդել



6.10. Ջրի կառուցվածքի
կլատրատային մոդել

Առաջին դեպքում ջուրը ներկայացվում է որպես բավականին մեծաքանակ մոլեկուլներից ջրածնային կապերի օգնությամբ կազմված կլաստերներ, որոնք լողում են ջրածնային կապերին չմասնակցող ջրային մոլեկուլների միջավայրում: Երկրորդ մոդելը

ջուրը դիտարկում է որպես ջրածնային կապերի անընդհատ ցանց՝ կարկաս, որը պարունակում է դատարկություններ, որտեղ տեղակայված են ջրածնային կապերով միմյանց հետ կապված ջրի մոլեկուլները: Այս մոդելը միանգամայն հասկանալի է դարձնում ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց սառույցի խտության նվազումը, ինչպես նաև բավականին մեծաքանակ այլ անոմալիաներ: Կլաստերային մոդելում ջրին վերագրվում է որոշակի ինֆորմացիայի պահպանման հնարավորություն, որն իրականացվում է կլաստերների կառուցվածքի օգնությամբ: Կազմավորված ջրի մոդելի օգնությամբ հնարավոր է լինում մեկնաբանել նրա գրեթե բոլոր անոմալ հատկությունները:

Նախորդ դարի 70-ական թվականներին այդ մոդելների կողմանակիցների պատկերացումները սկսեցին մոտենալ միմյանց: Կլատրատային մոդելի կողմնակիցները սկսեցին ընդունել, որ հնարավոր է ջրածնային կապերի գոյացում նաև կարկասային մոլեկուլների և դատարկություններում տեղակայված ջրային մոլեկուլների միջև: Այսինքն՝ այս մոդելների կողմնակիցները ջուրը դիտում են որպես ջրածնային կապերի անընդհատ ցանց, որում անընդատ խզվում և գոյանում են նոր ջրածնային կապեր:

Մեծ է ջրածնային կապերի դերը նաև պոլիմերների վարքում: Պոլիամիդներում (կապրոն, նեյլոն) ջրածնային կապեր առավելապես գոյանում են հաբևան մակրոմոլեկուլների կարբոնիլ խմբերի և ամինոխմբերի միջև, որի հետևանքով պոլիմերը կորցնում է լուծելիությունը, սակայն զգալիորեն աճում է նրանց մեխանիկական ամրությունը:

Ջրածնային կապերն էապես ազդում են նաև կենսաօբյեկտների հատկությունների վրա: Այսպես՝ ջրածնային կապերի առկայությամբ են բացատրվում կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ դեգ-օքսիռիբոնուկլեինաթթվի (ԴՆԹ), ռիբոնուկլեինաթթվի (ՐՆԹ) ու սպիտակուցների մակրոմոլեկուլների բնորոշ պարուրաձև կառուցվածքը և ֆունկցիաների յուրահատկությունները:

Թեստային հարցեր և վարժություններ 6-րդ գլխի վերաբերյալ

1. Ստորև ներկայացված է կամայական տարրի հաջորդական խոնիզացման էներգիաների արժեքները ԿՁ-ներով: 1400; 2880; 4520; 7450; 9450; 53000; 64200: Մեկնաբանեք ներկայացված շարքում թվերի աճման պատճառը;
2. Սահմանեք մոլային խոնիզացիոն էներգիա հասկացությունը;
3. Կովալենտ կապի բևեռայնությունը: Տարրերի էլեկտրաբացասականությունները:
4. Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների տեսակները:
5. Հիմնավորեք: Վան-դեր-Վաալսի ուժերի բնույթը:
6. Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների էներգիայի կախումը միջմոլեկուլային հեռավորությունից: Լեննարդ-Ջոնսի պոտենցիալը:
7. Միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի գրաֆիկը: Մեկնաբանություններ:
8. Հավասարակշիռ միջմոլեկուլային հեռավորություն: Մեկնաբանություններ:
9. Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների բնույթի քվանտամեխանիկական մեկնաբանությունը:
10. Ջրածնային կապ: Օրինակներ:
11. Ջրծնային կապի էլեկտրաստատիկական բնույթը:
12. Ուդդորդվա ծ են արդյոք ջրածնային կապերը:
13. Ջրածնային կապի բնույթի քվանտամեխանիկական մեկնաբանությունը:
14. Ո՞րն է անվանվում հիդրոֆոր փոխազդեցություն, և ո՞րն է այդ փոխազդեցության շարժիչ ուժը:
15. Էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիա, սահմանումը և մեկնաբանություններ: Ինչպես է այն փոխվում պարբերական համակարգի տարրերի մոտ:
16. Բոնիզացիոն էներգիա, սահմանումը և մեկնաբանություններ: Ի՞նչպես է այն փոխվում պարբերական համակարգի տարրերի մոտ:
17. Էլեկտրաբացասականություն: Ինչպիսի՞ն է նրա փոփոխան պատկերը պարբերական համակարգի տարրերի մոտ:
18. Ջրածին: Ատոմի և մոլեկուլի կառուցվածքը, քիմիական հատկությունները:
19. Ի՞նչ պայմաններ են անհրաժեշտ ջրածնային կապի գոյացման համար:

20. Ձգողական և վանողական ուժերի բնույթը Վանդերվալսյան փոխազդեցության դեպքում:
21. Մեկնաբանեք ջրի անոմալ հատկությունները:
22. Քանի՞ ջրածնային կապ է ունակ գոյացնելու ջրի մեկ մոլեկուլը:
23. Ինչպիսի՞ն կլիներ ջրի եռման և սառեցման ջերմաստիճանները ջրածնային կապերի բացակայության դեպքում:
25. Նշեք, թե որ մոլեկուլներում են կապերը բևեռային՝ F_2 , CO , N_2 , HBr , Br_2 .

ԳԼՈՒԽ 7. ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Կոմպլեքս միացությունների կառուցվածքը

Ինչպես հայտնի է, ձգողական ուժեր առկա են ոչ միայն ատոմների, այլ նաև մոլեկուլների միջև: Դա հաստատվում է այն փաստով, որ մոլեկուլների փոխազդեցության հետևանքով հաճախ գոյանում են այլ՝ ավելի բարդ մոլեկուլներ: Բացի այդ՝ գազերը որոշակի պայմանների դեպքում անցնում են հեղուկ և պինդ ագրեգատային վիճակների: Ցանկացած նյութ որոշ չափով լուծվում է այլ նյութերում, որը ևս վկայում է մոլեկուլների միջև փոխազդեցության առկայության մասին: Այս բոլոր դեպքերում դիտվում է փոխազդող մասնիկների փոխադարձ կոորդինացիա, որը կարելի է սահմանել որպես կոմպլեքսագոյացում: Օրինակ՝ աղերի լուծման ժամանակ գոյացող իոնները հիդրատացված են, այսինքն նրանց շուրջ կոորդինացված են լուծիչի մոլեկուլները: Կոմպլեքսագոյացման պատճառ կարող է լինել ինչպես էլեկտրաստատիկական, այնպես էլ դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցությունը:

Որոշ տարրերի իոններ ի վիճակի են իրենց միացնելու այլ իոններ կամ չեզոք մոլեկուլներ՝ գոյացնելով ավելի բարդ կոմպլեքս իոններ: Հակառակ նշանով իոնների միանալիս գոյանում են կոմպլեքս միացություններ: Նման միացությունների կառուցվածքի և հատկությունների վերաբերյալ ամենասպառիչ տեղեկությունները տալիս է 1893 թվականին Վերների կողմից առաջարկված կոորդինացիոն տեսությունը:

Ցանկացած կոմպլեքս միացության մոլեկուլում իոններից մեկը, սովորաբար՝ դրական լիցքավորվածը, զբաղեցնում է կենտրոնական տեղը և կոչվում է **կոմպլեքսագոյացնող**: Նրա շուրջ՝ անմիջական հարևանությամբ, տեղակայված են (կոորդինացված են) որոշ թվով հակառակ նշանով իոններ կամ չեզոք մոլեկուլներ, որոնք կոչվում են **լիգանդներ** և գոյացնում են ներքին կոորդինատացիոն ոլորտը:

Մնացած իոնները տեղակայված են կենտրոնական իոնից ավելի հեռու և կազմում են արտաքին կոորդինատացիոն ոլորտը:

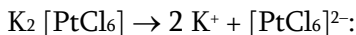
Կոմպլեքս միացությունները բաղկացած են **ներքին** (կոմպլեքս իոն) և **արտաքին ոլորտներից**. Ներքին ոլորտի իոնների միջև կապն իրականանում է դոնորա-ակցեպտորային մեխանիզմով: Ակցեպտորները կոչվում են կոմպլեքսագոյացողներ: Որպես այդպիսին հաճախ հանդես են գալիս մետաղների ազատ օրբիտալներ պարունակող դրական իոնները: Կոմպլեքսագոյացման ունակությունն աճում է իոնի լիցքի աճին և նրա չափերի նվազմանը զուգընթաց:

Կենտրոնական իոնը շրջապատող լիգանդների քանակը կոչվում է **կոորդինացիոն թիվ**: Կոմպլեքսի ներքին ոլորտը լուծույթում զգալիորեն պահպանում է իր կայունությունը, նրա սահմանները բանաձևերում նշում են քառակուսի փակագծերով: Արտաքին ոլորտի իոնները լուծույթում հեշտությամբ պոկվում են:

PtCl_4 և KCl աղերի փոխազդեցության ժամանակ գոյանում է հետևյալ կոմպլեքս միացությունը՝



Այստեղ ներքին ոլորտը բաղկացած է Pt^{4+} կոմպլեքսագոյացողից, Cl^- լիգանդներից, իսկ արտաքին ոլորտը՝ K^+ իոններից: Կոորդինացիոն թիվը հավասար է 6-ի: Նման աղի դիսոցումը տեղի է ունենում հետևյալ սխեմայով՝



Պարզելու համար, թե իոնները կոմպլեքսի որ ոլորտին են պատկանում՝ արտաքին²ն, թե՞ ներքին, սովորաբար օգտվում են իոնափոխանակության ռեակցիաներից: Օրինակ՝ մեկ մոլ $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ -ի և AgNO_3 -ի փոխազդեցության հետևանքով անջատվում է երկու մոլ AgCl ՝



Հետևաբար երկու Cl^- իոնները պատկանում են կոմպլեքսի արտաքին, իսկ մյուս երկուսը՝ ներքին ոլորտին, և աղի բանաձևն ունի հետևյալ տեսքը՝



Կոմպլեքս միացությունների հիմնական դասերը հետևյալներն են.

Ամոնիակատներ – սրանք այն կոպլեքսներն են, որոնցում լիգանդներն ամոնիակի մոլեկուլներն են, օրինակ՝ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$:

Ակվակոմպլեքսներ – սրանց լիգանդները ջրի մոլեկուլներն են, օրինակ՝ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$:

Ացիդոկոմպլեքսներ – սրանց լիգանդներն անիոններն են: Սրանք կարելի է ներկայացնել որպես երկու աղերի համատեղություն: Օրինակ՝ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ կամ $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ կամ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ կամ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

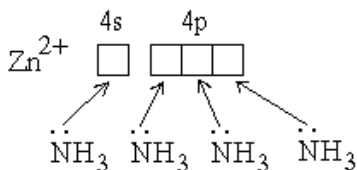
Վալենտային կապերի մեթոդի համաձայն՝ կոմպլեքս միացությունները գոյանում են կոմպլեքսագոյացնողի և լիգանդների միջև դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով փոխադրեցության հետևանքով: Սովորաբար կենտրոնական ատոմն ունենում է ազատ օրբիտալներ, իսկ լիգանդները՝ կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգեր:

Նման կոորդինացիոն կապի առաջացմանը սովորաբար մասնակցում են ns-, np-, nd- և (n-1) d օրբիտալները, որտեղ n-ը կոմպլեքսագոյացնողի արտաքին էլեկտրոնային շերտի համարն է: Կոորդինացիոն թիվը որոշվում է կենտրոնական ատոմի հիբրիդացումով:

ԿԹ	2	4	6
հիբրիդացման տեսակը	sp	sp ³ , dsp ²	sp ³ d ² , d ² sp ³

Օրինակ՝ քննարկենք կոորդինացիոն կապերի գոյացումը $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ իոնում: Այստեղ ակցեպտորը Zn^{2+} իոնն է, որն ունի ազատ վալենտային օրբիտալներ չորրորդ էներգետիկ մակարդակում և լրիվ լրացված երրորդ էներգետիկ մակարդակ: Չորս կովա-

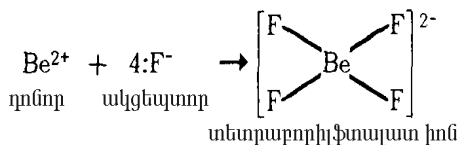
լենտ կապեր գոյանում են մեկ 4s- և երեք 4p- օրբիտալների մասնակցությամբ, որոնք առաջացնում են փոխադարձ ծածկում կապին չմասնակցող էլեկտրոնային զույգեր պարունակող դոնորի՝ ամոնիակի օրբիտալների հետ:



Ցինկի վալենտային օրբիտալները ենթարկվում են sp^3 - հիբրիդացման, ուստի (NH_3) լիգանդները տեղակայված են քառանիստի գագաթներում, որի կենտրոնում Zn^{2+} իոնն է:

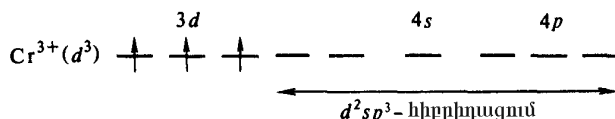
Քննարկենք $[BeF_4]^{2-}$ տետրաէդրիկ իոնի գոյացումը:

Be^{2+} իոնը, որն ունի ազատ 2s և 2p օրբիտալներ, չորս էլեկտրոնային զույգերի ակցեպտոր է, որոնք տրամադրում է ֆտորիդ իոնը՝

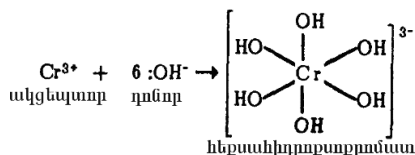


$[BeF_4]^{2-}$ իոնի տետրաէդրիկ կառուցվածքը պայմանավորված է բերիլիումի sp^3 հիբրիդացումով:

Նույն կերպ կարելի է ցույց տալ, որ Cr^{3+} իոնի՝

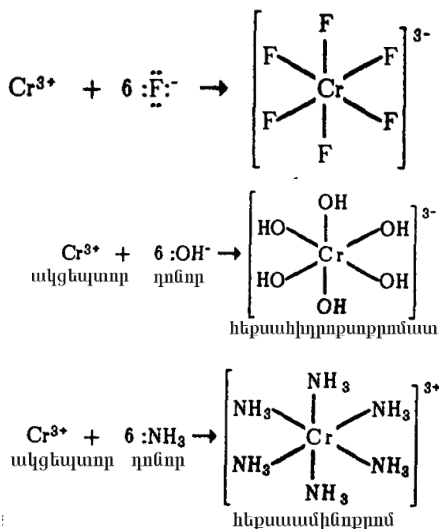


և ջրի մոլեկուլների փոխազդեցության ժամանակ գոյանում է օկտաէդրիկ կոմպլեքս իոն $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$:



Այս իոնի օկտաէդրիկ կառուցվածքը մեկնաբանվում է քրոմի օրբիտալների d^2sp^3 հիբրիդացումով:

Օկտաէդրիկ կոմպլեքսներ գոյանում են նաև Cr^{3+} իոնի և ֆտորիդ, հիդրօքսիլ և այլ լիգանդների փոխազդեցության հետևանքով:



Հարցեր

1. Կոմպլեքս միացությունների գոյացման կոորդինացիոն տեսությունը:
2. Կոմպլեքսագոյացնող: Լիգանդ: Կոմպլեքս միացությունների ներքին և արտաքին ոլորտները:
3. Կոորդինացիոն թիվ:
4. Կոմպլեքս միացությունների հիմնական դասերը:
5. $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2/\text{Cl}$ կոմպլեքս միացությունում կոմպլեքսագոյացնող է հանդիսանում՝ 1) H_2O ; 2) Cl^- ; 3) NH_3 ; 4) Pd^{2+} :
6. $\text{Mg}[\text{BeCl}_3(\text{OH})]$ կոմպլեքս միացությունում լիգանդ է հանդիսանում՝ Cl^- , OH^- ; 2) Be^{2+} , Cl^- ; 3) OH^- , Be^{2+} ; 4) Mg^{2+} , Cl^- :

ԳԼՈՒԽ 8. ՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՕՐԲԻՏԱԼՆԵՐԻ ՄԵԹՈՂԸ

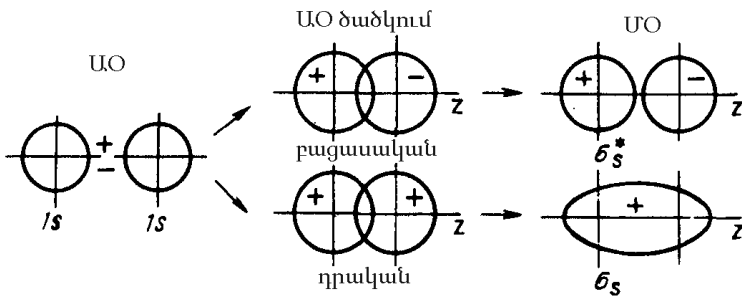
Մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդն օգտագործելիս մոլեկուլի գոյությունը բացատրվում է ատոմներից մոլեկուլների առաջացման ժամանակ մոլեկուլային օրբիտալների գոյացմամբ: Դրանք գոյանում են ատոմային օրբիտալների վերակազմավորման հետևանքով: Սակայն մոլեկուլային օրբիտալները (ՄՕ), ի տարբերություն ատոմային օրբիտալների, ընդգրկում են ոչ թե մեկ ատոմային միջուկ, այլ մոլեկուլի կազմում առկա բոլոր միջուկները: Օրինակ՝ ամոնիակի մոլեկուլում դրանք քառակենտրոն են, ծծմբական թթվում՝ յոթակենտրոն և այլն, և միայն երկատոմ մոլեկուլների դեպքում են երկկենտրոն:

Հեյտլերի և Լոնդոնի տեսությունը վերջնականապես չի լուծում քիմիական կապի խնդիրը: Այսպես՝ այս մեթոդի օգնությամբ հնարավոր չէ լուծել ջրածնի իոնի խնդիրը, քանի որ այնտեղ երկու միջուկների դաշտում մեկ էլեկտրոն է: Չգույգավորված էլեկտրոններ են պարունակում նաև որոշ բազմատոմ ռադիկալներ և մոլեկուլներ: Սրանց համար ևս էլեկտրոնային գույգերի տեսությունը չի գործում: Ուստի հաճախ օգտվում են նաև մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդից, որն առաջարկել են **Մալլիկենը** և **Հունդը**, իսկ հետագայում այն զարգացրել է **Լեննարդ-Ջոնսը**:

Նկարագրել մոլեկուլը համաձայն մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդի նշանակում է որոշել նրա օրբիտալների բնույթը, նրանց էներգիան և պարզաբանել օրբիտալներում էլեկտրոնների բաշխման պատկերը, այսինքն՝ լուծել նույն խնդիրը, ինչ որ ատոմների էլեկտրոնային կառուցվածքը քննարկելիս: Պարզաբանեցինք, որ մոլեկուլը կարող է տեղակայվել մոլեկուլի կապակցող կամ խարխուլող տիրույթներում (տե՛ս նկարը): Դրան համապատասխան կտարբերակենք կապակցող և խարխուլող մոլեկուլային օրբիտալներ: Կապակցող մոլեկուլային օրբիտալում էլեկտրոնային խտությունը կենտրոնանում է միջուկների միջև, խարխուլող օրբիտալներում՝

միջմիջուկային տարածքից դուրս, իսկ միջուկների միջև այն հավասար է զրոյի:

Մոլեկուլային օրբիտալները կարելի է պատկերացնել որպես մոլեկուլ գոյացնող ատոմների օրբիտալների վերադրման արդյունք: Դիտարկենք երկատոմ մոլեկուլի օրբիտալների գոյացումը: Երկու ատոմների մերձեցման դեպքում նրանց օրբիտալները վերադրվում են: Յուրաքանչյուր երկու վերադրվող ատոմային օրբիտալներից գոյանում են երկու մոլեկուլային օրբիտալներ՝ մեկը՝ կապող, մյուսը՝ խարխլող:



Կապող և խարխլող մոլեկուլային օրբիտալների առաջացումը երկու ատոմային օրբիտալների վերադրման հետևանքով

Այս մեթոդի ֆիզիկական էությունը հետևյալն է: Ենթադրվում է, որ մոլեկուլ առաջանալիս միջուկները ֆիքսվում են որոշակի հեռավորության վրա: Այնուհետև այդ համակարգին աստիճանաբար մոտեցնում են էլեկտրոններ և որոշում նոր գոյացած համակարգի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան՝ ելնելով այն հանգամանքից, որ յուրաքանչյուր էլեկտրոն գրավում է ամենաստորին ազատ էներգետիկ մակարդակը, ինչպես նաև հաշվի են առնում Պաուլիի սկզբունքը, այն է՝ յուրաքանչյուր օրբիտալում տեղաբաշխվում են հակազուգահեռ սպիններով երկու էլեկտրոններ: Միևնույն էներգիան ունեցող մի քանի մատչելի օրբիտալների առկայության դեպքում գործում է

Հունդի՝ առավելագույն մուլտիպլետության սկզբունքը, համաձայն որի՝ համակարգի գումարային սպինը պետք է լինի առավելագույնը: Ընդ որում՝ յուրաքանչյուր էլեկտրոնի վիճակ բնորոշվում է որոշակի ալիքային ֆունկցիայով, որն արտահայտվում է առանձնացված էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիաներով: Մոլեկուլային ալիքային ֆունկցիաներն ունեն նույն իմաստը, ինչ ատոմայինները, այսինքն $\psi^2 dV$ -ն համեմատական է dV ծավալի տարրում էլեկտրոնի հայտնաբերման հավանականությանը:

Մեկուսացված A ատոմում տվյալ էլեկտրոնի վիճակը բնորոշվում է ψ_A ալիքային ֆունկցիայով: A ատոմին B ատոմ մոտեցնելիս էլեկտրոնի վիճակը կփոխվի: Եթե A -ի և B -ի միջև հեռավորությունը բավականին մեծ է, ապա վիճակի այդ փոփոխությունը բնորոշվում է մի նոր ալիքային ֆունկցիայով, որը ψ_A և ψ_B ֆունկցիաների գծային կոմբինացիա է՝

$$\psi_+ = \psi_A + \psi_B, \quad \psi_- = \psi_A - \psi_B:$$

Այս ֆունկցիաներից առաջինը համապատասխանում է կապող էլեկտրոնին, քանի որ

$$\psi_+^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B:$$

Այսինքն՝ A -ի և B -ի միջուկների միջև էլեկտրոնային ամպի խտությունն աճում է (կապող էլեկտրոն): ψ_- ֆունկցիան համապատասխանում է խարխալող էլեկտրոնին կամ օրբիտալին, քանի որ այս դեպքում էլեկտրոնային ամպի խտությունը միջուկների միջև նվազում է՝

$$\psi_-^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B:$$

Այս երկու մոտավորությունների խիստ քվանտամոխանիկական հաշվարկը հանգեցնում է միևնույն արդյունքին:

Վերը քննարկված վալենտային կապերի տեսությունում առաջնորդվում էինք երկու ատոմներով, որոնք փոխազդում էին միմյանց հետ, և ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգի միջոցով զոյանում էր կայուն կապ: Այժմ ոչ թե կառաջնորդվենք ատոմների փոխազդեցությամբ, այլ կդիտարկենք ընդհանրացված միջուկ (օրինակ՝ ջրածնի

երկու միջուկներից բաղկացած համակարգ), կմոտեցնենք նրան էլեկտրոն և կպարզենք, թե այն երկմիջուկ համակարգի դաշտում ինչ հնարավոր վիճակներում է գտնվում: Այնուհետև այդ հնարավոր մոլեկուլային վիճակները (կամ մոլեկուլային օրբիտալները) աստիճանաբար կլրացնենք էլեկտրոններով՝ հաշվի առնելով Պաուլիի սկզբունքը և հնարավոր էներգետիկ վիճակները: Այստեղ որպես էլակետային մոդել կծառայի ջրածնի իոնը՝ H_2^+ -ը:

Տեսնենք, թե ինչպիսին է էլեկտրոնի վիճակի ֆունկցիան երկու միջուկների դաշտում: Ենթադրենք ψ_A -ն էլեկտրոնի վիճակի ֆունկցիան է A միջուկի դաշտում, իսկ ψ_B -ն՝ B-ի: Զրոյական մոտավորությամբ որպես միջուկների համակարգում էլեկտրոնի վիճակի ֆունկցիա ընտրենք $\psi_A \pm \psi_B$ գծային կոմբինացիան: Եթե հաշվի առնենք կապի առաջացման դեպքում ատոմների միջև առկա փոխազդեցությունը, կայուն վիճակին կհամապատասխանի դրական նշանով ֆունկցիան, քանի որ $\psi^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 \pm 2\psi_A\psi_B$:

Այս դեպքում $\psi_A\psi_B$ մեծության արժեքը ևս այնքան ավելի մեծ կլինի, որքան մեծ է էլեկտրոնի՝ միջուկների դաշտում գտնվելու հավանականությունը: Էլեկտրաստատիկ պատկերացումների համաձայն՝ նշված վիճակը գերադասելի է լինում: Այս ենթադրությունը հաստատվում է Շրեդինգերի մեկ էլեկտրոնանոց հավասարման մոտավոր լուծումով՝

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} \right) \psi = 0,$$

որտեղ R -ը հեռավորությունն է միջուկների միջև, r_A -ն A միջուկ-էլեկտրոն և r_B -ն B միջուկ-էլեկտրոն հեռավորություններն են: Հավասարման լուծումից ստացվում են այնպիսի մոլեկուլային պարամետրեր, որոնք լավ են համապատասխանում փորձական տվյալներին:

Այժմ քննարկենք երկրորդ էլեկտրոնի միացումը մեր համակարգին: Նույն հիմնավորումների համաձայն, ինչպես Հեյտլերի և Լոնդոնի (ՀԼ) տեսության մեջ, նրան համապատասխանում են միաէլեկտրոն ֆունկցիաների հետևյալ արտադրյալները՝

$$\begin{aligned} & [\psi_A(1) + \psi_B(1)] [\psi_A(2) + \psi_B(2)], \\ \psi &= [\psi_A(1) + \psi_B(1)] [\psi_A(2) + \psi_B(2)] = \\ &= \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2) : \end{aligned}$$

Մենք տեսնում ենք, որ ψ -ն դարձյալ սիմետրիկ է, ուստի համակարգի սպինային ֆունկցիան պետք է հակասիմետրիկ լինի: Տեսնենք, թե որևէ ՄՕ-ի և ՀԼ-ի ֆունկցիաների տարբերությունը: $\psi_A(1)\psi_A(2)$ անդամը տեղեկատվություն է տալիս այն բանի հավանականության մասին, որ երկու էլեկտրոնները պահվում են A միջուկի դաշտում, իսկ $\psi_B(1)\psi_B(2)$ անդամը, հակառակը, տեղեկատվություն է տալիս երկու էլեկտրոնների՝ B միջուկի դաշտում գտնվելու հավանականության մասին: Այդ երկու անդամները վկայում են $[H_A :]^- H_B^+$ և $H_A^+ [H_B :]^-$ իոնական վիճակների մասին, որոնց մենք չէինք հանդիպել ՀԼ-ի մեթոդի քննարկման ժամանակ:

Դիտարկենք մեկմիջուկանի երկատոմ A-B մոլեկուլ և էլեկտրոնի վարքը միջուկներից երկուսի և այլ էլեկտրոնների ազդեցության դեպքում: Նման բարդ համակարգի համար գրեթե անհնար է ճշգրիտ լուծել Շրեդինգերի հավասարումը, ուստի մոտավոր լուծում փնտրելու նպատակով կօգտվենք որոշ դատողություններից: Օրինակ, եթե համարենք, որ A միջուկի մոտակայքում էլեկտրոնի վրա ազդում են միայն այդ միջուկը և նրան պատկանող էլեկտրոնները, ապա այդ էլեկտրոնի վարքը կարելի է պարզապես նկարագրել φ_A ատոմային ալիքային ֆունկցիայով (ատոմային օրբիտալով): Նման կերպ φ_B ալիքային ֆունկցիան կնկարագրի նույն էլեկտրոնի վարքը B միջուկի մոտակայքում: Այսինքն՝ φ_A և φ_B ֆունկցիաները Շրե-

դինգերի հավասարման գրեթե ճշգրիտ լուծումներ են տարածության որոշ սահմանափակ տիրույթների դեպքում: B միջուկի մոտակայքում φ_A -ն արդեն ճշգրիտ լուծում չէ, սակայն նրա արժեքը A միջուկից հեռու տիրույթներում շատ փոքր է: Նույնը կարող ենք ասել φ_B -ի համար: Ուստի որպես մեր համակարգը նկարագրող ալիքային ֆունկցիա կարող ենք վերցնել դրանց գծային կոմբինացիան՝

$$C_A \varphi_A + C_B \varphi_B,$$

որտեղ C_A -ն և C_B -ն թվային գործակիցներ են: Այս դեպքում ալիքային ֆունկցիան կարող ենք գրել այսպես՝

$$\psi = N(C_A \varphi_A + C_B \varphi_B),$$

որտեղ N -ը նորմավորման գործակիցն է, որն ընտրվում է այնպես, որ ողջ տարածությամբ գումարված $\psi^2 dV$ մեծությունը հավասարվի մեկի:

Հաջորդ քայլը պետք է լինի C_A և C_B գործակիցների այնպիսի արժեքների որոնումը, որոնք առավելագույնս բավարար կլինեն մեր նոր ալիքային ֆունկցիան իրական մոլեկուլային օրբիտալին մոտեցնելու համար: Դա կարելի է իրականացնել վարիացիոն մեթոդի օգնությամբ: C_A և C_B գործակիցներին վերագրելով այս կամ այն արժեքը՝ կարելի է ստանալ զանազան $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ մոտավոր ալիքային ֆունկցիաներ, որոնցից յուրաքանչյուրին կհամապատասխանի իր $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ էներգիան: φ_A -ի և φ_B -ի որոշ գծային կոմբինացիաների էներգիան ավելի փոքր կստացվի, քան φ_A և φ_B առանձին ֆունկցիաներինը: Վարիացիոն մեթոդի համաձայն՝ իրական ալիքային ֆունկցիայի ամենալավ մոտարկումը կլինի այն կոմբինացիան, որն ունի էներգիայի ամենափոքր արժեքը: $A-B$ մոլեկուլի դեպքում նշանակում է, որ C_A և C_B գործակիցների վարիացիայի ժամանակ էներգիան պետք է ունենա նվազագույն արժեք, կամ մաթեմատիկորեն՝

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0:$$

Այս հավասարումների լուծումը տալիս է E էներգիայի արժեքը և C_A/C_B հարաբերությունը: Հավասարումը, որից կարելի է հաշվարկել էներգիան, ունի երկու արմատ: Դրանցից մեկի համար $C_A = C_B$, իսկ երկրորդի համար $C_A = -C_B$: Դրան համապատասխան հարկավոր է դիտարկել φ_A -ի և φ_B -ի երկու գծային կոմբինացիա՝

$$\psi_+ = NC_A(\varphi_A + \varphi_B), \quad \psi_- = NC_A(\varphi_A - \varphi_B):$$

ψ_+ մոլեկուլային ալիքային ֆունկցիան համապատասխանում է միջուկների միջև էլեկտրոնային ամպի խտության աճին: Համակարգի էներգիան ավելի փոքր կլինի, քան առանձնացված ատոմների էներգիաների գումարը, կգոյանա կապ, որը նկարագրվում է ψ_+ կապող մոլեկուլային օրբիտալով: ψ_- ֆունկցիան կոչվում է խարխուղ մոլեկուլային օրբիտալ, քանի որ այս դեպքում էլեկտրոնային ամպի խտությունը միջուկների միջև ընկած տարածքում նվազում է: Այդ օրբիտալի էներգիան ավելի մեծ է, քան առանձնացված ատոմներից յուրաքանչյուրի էներգիան: Դրանցում էլեկտրոնի գտնվելու հանգամանքը չի նպաստում քիմիական կապի գոյացումը:

Հարցեր

1. Օգտագործելով մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդը՝ բացատրե՛ք թե ինչո՞ւ չի առաջանում He_2 մոլեկուլը:
2. Օգտագործելով մոլեկուլային օրբիտալների մեթոդը՝ բացատրե՛ք դիամագնետի կ, թե՞ պարամագնետիկ են $[N_2]$ և $[N_2]^+$ մասնիկները:
3. Ո՞րն է վալենտային կապերի մեթոդի և մոլեկուլային օրբիտալների տեսության սկզբունքային տարբերությունը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Хабердигтц В., Строение материи и химическая связь: Пер. с нем., М., «Мир», 1974, 296 с.
2. Папулов Ю. Г., Левин В. П., Виноградова М. Г., Строение вещества в естественнонаучной картине мира: Молекулярные аспекты. Учебное пособие, 2-е издание, Тверь, ТвГУ, 2005, 208 с.
3. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М., 2-е издание, 2001, 743 с.
4. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, 2-е изд., Ростов-на-Дону, Феникс, 1997, 560 с.
5. Татевский В. М., Строение молекул, М., Изд-во «Химия», 1977, 512 с.
6. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В., Основы физической химии, Теория и задачи, М., Изд-во Экзамен, 2005, 480 с.
7. Бродский А. И., Строение молекул и квантовая химия, "НАУКОВА ДУМКА", Киев, 1970, 196.
8. Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул, М., Изд-во АН СССР, 1955, 640с.
9. Краснов К. С., Молекулы и химическая связь, М., 1977, 295 с.
10. Картмелл Э., Г.В.А. Фоулс. Валентность и строение молекул, М., изд. «Химия», 1979, 360 с.
11. Роналд Г., Иштван Х., Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с англ., М., «Мир», 1992, 296 с.

ՀԱՎԵԼՎԱՍՏՆԵՐ

Հավելված 1. Մենդելևի պարբերական համակարգը

Պարբ.		I										VII										VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		s տարրեր					p տարրեր					(H)					d տարրեր					f տարրեր																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
I	II	III	IV	V	VI																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			</

**Հավելված 2. Չեզոք ատոմների էլեկտրոնային
կոնֆիգուրացիաները հիմնական վիճակում.**

1 H Ջրածին: $1s^1$ 1 s 1															
2 He Հելիում: $1s^2$ 1 s 2 2															
3 Li Լիթիում: $1s^2 2s^1$ 1 2 s s 2 1 2 1															
4 Be Բերիլիում: $1s^2 2s^2$ 1 2 s s 2 2 2 2															
5 B Բոր: $1s^2 2s^2 2p^1$ 1 2 2 s s p 2 2 1 2 3															
6 C Ածխածին: $1s^2 2s^2 2p^2$															
53 I Թոդ: $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 5 s s p s p d s p d s p 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 5 2 8 18 18 7															
54 Xe Քսենոն: $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 5 s s p s p d s p d s p 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 6 2 8 18 18 8															
55 Cs Ցեզիում: $[Xe] 6s^1$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 5 6 s s p s p d s p d s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 6 1 2 8 18 18 8 1															
56 Ba Բարիում: $[Xe] 6s^2$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 5 6 s s p s p d s p d s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 6 2 2 8 18 18 8 2															
57 La Լանթան: $[Xe] 5d^1 6s^2$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 2 6 1 2 2 8 18 18 9 2															
58 Ce Ցերիում: $[Xe] 4f^2 6s^2$ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 6															

12 Mg Մագնիում : [Ne] 3s²									
1	2	2	3						
s	s	p	s						
2	2	6	2						
2	8	2							
13 Al Ալյումինիում : [Ne] 3s² 3p¹									
1	2	2	3	3					
s	s	p	s	p					
2	2	6	2	1					
2	8	3							
14 Si Կրեմնիում : [Ne] 3s² 3p²									
1	2	2	3	3					
s	s	p	s	p					
2	2	6	2	2					
2	8	4							
15 P Ֆոսֆոր : [Ne] 3s² 3p³									
1	2	2	3	3					
s	s	p	s	p					
2	2	6	2	3					
2	8	5							
16 S Օծումբ : [Ne] 3s² 3p⁴									
1	2	2	3	3					
s	s	p	s	p					
2	2	6	2	4					
2	8	6							
17 Cl Բրդր : [Ne] 3s² 3p⁵									
2	8	18	25	9	2				
65 Tb Տորբիում : [Xe] 4f⁹ 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	5	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	s
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2
2	8	18	27	8	2				
66 Dy Դիսպրոզիում : [Xe] 4f¹⁰ 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	4	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
2	2	6	2	6	10	2	6	10	0
2	8	18	28	8	2				
67 Ho Հոլմիում : [Xe] 4f¹¹ 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	4	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
2	2	6	2	6	10	2	6	10	1
2	8	18	29	8	2				
68 Er Էրբիում : [Xe] 4f¹² 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	4	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2
2	8	18	30	8	2				
69 Tm Տոլիում : [Xe] 4f¹³ 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	4	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
2	2	6	2	6	10	2	6	10	3
2	8	18	31	8	2				
70 Yb Իտրոբիում : [Xe] 4f¹⁴ 6s²									
1	2	2	3	3	4	4	4	4	5
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4
2	8	18	32	8	2				

1 2 2 3 3 s s p s p 2 2 6 2 5 2 8 7 18 Ar Արգոն : [Ne] 3s² 3p⁶ 1 2 2 3 3 s s p s p 2 2 6 2 6 2 8 8 19 K Կալիում : [Ar] 4s¹ 1 2 2 3 3 4 s s p s p s 2 2 6 2 6 1 2 8 8 1 20 Ca Կալցիում : [Ar] 4s² 1 2 2 3 3 4 s s p s p s 2 2 6 2 6 2 2 8 8 2 21 Sc Սկանդիում : [Ar] 3d¹ 4s² 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 1 2 2 8 9 2 22 Ti Տիտան(элемент) : [Ar] 3d² 4s² 1 2 2 3 3 3 4	71 Lu Լյուդեցիում : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 1 2 2 8 18 32 9 2 72 Hf Հաֆնիում: [Xe] 4f¹⁴ 5d² 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 2 2 2 8 18 32 10 2 73 Ta Տանտալ : [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 3 2 2 8 18 32 11 2 74 W Վոլֆրամ: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 4 2 2 8 18 32 12 2 75 Re Ռենիում : [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 5 2 2 8 18 32 13 2 76 Os Օսմիում : [Xe] 4f¹⁴ 5d⁶ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f ¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 6 2 2 8 18 32 14 2 77 Ir Իրիդիում: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s²
---	---

s s p s p d s 2 2 6 2 6 2 2 2 8 10 2 23 V Վանադիում : [Ar] 3d³ 4s² 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 3 2 2 8 11 2 24 Cr Բրոմ : [Ar] 3d⁵ 4s¹ 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 5 1 2 8 13 1 25 Mn Մարգան : [Ar] 3d⁵ 4s² 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 5 2 2 8 13 2 26 Fe Ֆերում : [Ar] 3d⁶ 4s² 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 6 2 2 8 14 2 27 Co Կոբալտ : [Ar] 3d⁷ 4s² 1 2 2 3 3 3 4 s s p s p d s 2 2 6 2 6 7 2	1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 7 2 2 8 18 32 15 2 78 Pt Պլատինիում : [Xe] 4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 9 1 2 8 18 32 17 1 79 Au Աւոդիւմ : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 1 2 8 18 32 18 1 80 Hg Սնդիկ : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 2 8 18 32 18 2 81 Tl Տալիւմ : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p¹ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s p 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 1 2 8 18 32 18 3 82 Pb Արձիճ : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s p 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 2 2 8 18 32 18 4 83 Bi Բիսմութ : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 s s p s p d s p d f¹ s p d s p
---	--

[illegible]

3d¹⁰ 4s² 4p³									
1	2	2	3	3	3	4	4		
s	s	p	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	3		
2	8		18			5			
34 Se Սելեն : [Ar]									
3d¹⁰ 4s² 4p⁴									
1	2	2	3	3	3	4	4		
s	s	p	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	4		
2	8		18			6			
35 Br Բրոմ : [Ar]									
3d¹⁰ 4s² 4p⁵									
1	2	2	3	3	3	4	4		
s	s	p	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	5		
2	8		18			7			
36 Kr Կրիպտոն : [Ar]									
3d¹⁰ 4s² 4p⁶									
1	2	2	3	3	3	4	4		
s	s	p	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	6		
2	8		18			8			
37 Rb Ռուբիդիում :									
[Kr] 5s¹									
1	2	2	3	3	3	4	4	5	
s	s	p	s	p	d	s	p	s	
2	2	6	2	6	10	2	6	1	
2	8		18			8		1	
38 Sr Ստրոնցիում :									
[Kr] 5s²									
1	2	2	3	3	3	4	4	5	

2	8		18			32		18		9	2						
90 Th Թորիում : [Rn] 6d² 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	6	6	6	7		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p	d	s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	2	6	2	2	
2	8		18			32		18		10		2					
91 Pa Պրոտակտինիում: [Rn] 5f² 6d¹ 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p	d	s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	f ²	2	6	1	2
2	8		18			32		20		9		2					
92 U Ուրան: [Rn] 5f³ 6d¹ 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p	d	s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	f ³	2	6	1	2
2	8		18			32		21		9		2					
93 Np Նեպտուն : [Rn] 5f⁴ 6d¹ 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p	d	s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	f ⁴	2	6	1	2
2	8		18			32		22		9		2					
94 Pu Պլուտոն : [Rn] 5f⁶ 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6		7	
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p		s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	f ⁶	2	6	2	
2	8		18			32		24		8		2					
95 Am Ամերիցիում : [Rn] 5f⁷ 7s²																	
1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6		7	
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f ¹	s	p	d	s	p		s	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	10	f ⁷	2	6	2	
2	8		18			32		25		8		2					

s s p s p d s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 2 2 8 18 8 2 39 Y Իստրոփում : [Kr] 4d¹ 5s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 s s p s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 1 2 2 8 18 9 2 40 Zr Ցիլկոնիում : [Kr] 4d² 5s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 s s p s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 2 2 2 8 18 10 2 41 Nb Նիոբիում : [Kr] 4d⁴ 5s¹ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 s s p s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 4 1 2 8 18 12 1 42 Mo Մոլիբդեն : [Kr] 4d⁵ 5s¹ 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 s s p s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 5 1 2 8 18 13 1 43 Tc Տեխնիցիում : [Kr] 4d⁵ 5s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 5 s s p s p d s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 5 2	96 Cm Կյուրի : [Rn] 5f⁷ 6d¹ 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 6 7 s s p s p d s p d f⁷ s p d f⁷ s p d s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 6 1 2 2 8 18 32 25 9 2 97 Bk Բերկլի : [Rn] 5f⁹ 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 7 s s p s p d s p d f⁹ s p d f⁹ s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 6 2 2 8 18 32 27 8 2 98 Cf Կալիֆոռնիում : [Rn] 5f¹⁰ 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 7 s s p s p d s p d f¹⁰ s p d f¹⁰ s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 0 2 6 2 2 8 18 32 28 8 2 99 Es Էյնշտեյնիում : [Rn] 5f¹¹ 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 7 s s p s p d s p d f¹¹ s p d f¹¹ s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 1 2 6 2 2 8 18 32 29 8 2 100 Fm Ֆերմիում : [Rn] 5f¹² 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 7 s s p s p d s p d f¹² s p d f¹² s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 2 2 6 2 2 8 18 32 30 8 2 101 Md Մենդելևիում : [Rn] 5f¹³ 7s² 1 2 2 3 3 3 4 4 4 4 5 5 5 5 6 6 7 s s p s p d s p d f¹³ s p d f¹³ s p s 2 2 6 2 6 10 2 6 10 4 2 6 10 3 2 6 2 2 8 18 32 31 8 2 102 No Նոբելիում : [Rn] 5f¹⁴ 7s²
---	--

- 220 -

4d¹⁰ 5s² 5p¹												
1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1		
2	8		18			18			3			
50 Sn Անագ : [Kr]												
4d¹⁰ 5s² 5p²												
1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2		
2	8		18			18			4			
51 Sb Ծարիր : [Kr]												
4d¹⁰ 5s² 5p³												
1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3		
2	8		18			18			5			
52 Te Տէլուր : [Kr]												
4d¹⁰ 5s² 5p⁴												
1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	s	p		
2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4		
2	8		18			18			6			

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

**ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բուհական դասագիրք

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Մ. Կեսոյանի

Տպագրված է «Քոփի փրինթ» ՍՊԸ-ում:
ք. Երևան, Խորենացի 4-րդ նրբ., 69 տուն

Ստորագրված է տպագրության՝ 18.04.2019:
Չափսը՝ 60x84 ¹/₁₆: Տպ. մամուլը՝ 13.875:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.am