

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Яблоков Вениамин Александрович

*д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, улица Ильинская, 65
E-mail: yablokovva@yandex.ru*

Захарова Ольга Михайловна

*канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии
Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65
E-mail: olga.zakhaolga2015@yandex.ru*

QUANTUM-CHEMICAL MODELS OF ATOMS AND MOLECULES

Veniamin Yablokov

*doctor of chemical sciences, professor, holder of the chair of chemistry
of Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering
603950, Russia, Nizhny Novgorod, Iljinskaya St., 65*

Olga Zakharova

*candidate of chemical sciences, associate professor, associate professor of the chair of chemistry
of Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering
603950, Russia, Nizhny Novgorod, Iljinskaya St., 65*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются квантово-химические модели атомов, молекул, позволяющие понять сущность химических превращений вещества на атомном и молекулярном уровне его организации.

ABSTRACT

The article is devoted to a detailed consideration of graphic quantum-chemical models of atoms, molecules and chemical bonds. This approach allows understanding the nature of the chemical processes and the laws of their proceeding.

Ключевые слова: атом, молекула, типы химических связей, атомная орбиталь, гибридизация атомных орбиталей, модели химических реакций.

Keywords: atom, molecule, types of chemical bonds, atomic orbital, hybridization of atomic orbitals, models of chemical reactions.

Современные представления о строении атомов и молекул, понимание химических превращений вещества на атомном и молекулярном уровне его организации раскрывает квантовая химия.

С позиции квантовой химии атом – это микросистема, состоящая из ядра и электронов, движущихся в электромагнитном поле ядра. На рис. 1 представлены орбитальные, электронные и электронографические модели атомов первого и второго периодов, построенные с использованием квантовых принципов и правил заполнения электронами энергетических уровней в атомах. Четыре квантовых числа n , l , m_l , m_s полностью характеризуют движение электронов в поле ядра. Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, его удалённость от ядра и соответствует номеру энергетического уровня, на котором находится электрон. Орбитальное квантовое

число l определяет форму орбитали и энергию подуровней одного и того же энергетического уровня. Понятие «орбиталь» означает наиболее вероятную область движения электрона в атоме. Магнитное квантовое число m_l определяет число орбиталей и их пространственную ориентацию. Главное, орбитальное и магнитное квантовые числа взаимосвязаны. Орбитальное квантовое число l принимает значения на единицу меньше, чем главное квантовое число n . Если $n = 1$, то $l = 0$, и по форме это сферическая $1s$ -орбиталь. Если $n = 2$, то орбитальное квантовое число принимает два значения: $l = 0, 1$, указывающие на наличие двух подуровней. Это сферическая $2s$ -орбиталь ($l = 0$) и три $2p$ -орбитали, напоминающие по форме гимнастические гантели, расположенные под углом 90° по осям декартовой системы координат.

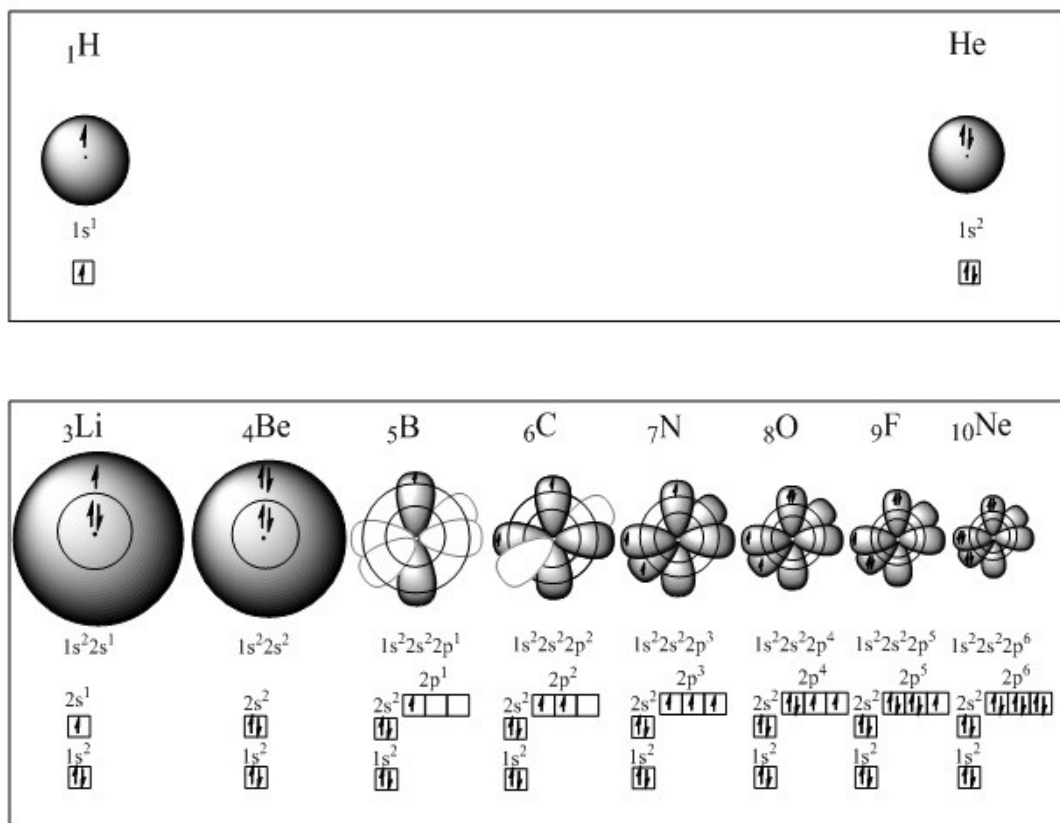


Рисунок 1. Квантово-химические, электронные и электрографические модели атомов первого и второго периодов

Число и пространственное расположение $2p$ -орбиталей определяет магнитное квантовое число m_l , которое принимает значения в пределах изменения орбитального квантового числа от $-l$ до $+l$. Если $l = 0$, то $m_l = 0$ (одна s -орбиталь). Если $l = 1$, то m_l принимает три значения $-1, 0, +1$ (три p -орбитали).

Орбитальные модели атомов показывают пространственное расположение и форму орбиталей, а на электрографических моделях в виде символических квантовых ячеек □ дано изображение орбиталей и положение уровней и подуровней на энергетической диаграмме. Следует обратить внимание на размеры атомов. В периодах повторяется одна и та же закономерность – по мере увеличения заряда ядра происходит возрастающая деформация (сжатие) орбиталей под действием электромагнитного притяжения электронов ядром (рис. 1).

Размещение электронов на орбиталях подчиняется одному из важнейших принципов квантовой механики (принцип Паули): на одной орбитали может находиться не больше двух электронов, причем они должны различаться собственным моментом количества движения – спином (англ. spin вращение). Электроны, различающиеся спинами, условно изображают стрелками ↑ и ↓. Когда на одной орбитали находятся два электрона, они имеют антипараллельные спины и не мешают друг другу двигаться в поле ядра.

Это свойство напоминает вращение в зацеплении двух шестеренок. Находясь в зацеплении, одна ше-

стеренка вращается по часовой стрелке, другая – против часовой стрелки. Третья шестеренка в зацеплении с двумя другими останавливает вращение. Она лишняя. Так и на одной орбитали может находиться лишь 2 электрона, третий – лишний.

При заполнении электронами энергетических уровней и подуровней в действие вступает квантовый принцип минимума энергии (правило Клечковского). Электроны заполняют орбитали от низшего к высшему энергетическому уровню. Принцип минимума энергии напоминает заполнение этажей многоэтажного дома в период наводнения. Вода поднимается и заполняет все этажи снизу вверх, не пропуская ни одного.

В соответствии с правилом Хунда все p -орбитали заполняются сначала одним электроном и только затем вторым с антипараллельным спином.

Квантовохимические модели атомов позволяют объяснить свойства атомов обмениваться энергией, отдавать и присоединять электроны, изменять геометрическую конфигурацию, образовывать химические связи.

Ковалентная химическая связь образуется при перекрывании валентных электронных облаков. Например, такая связь представлена в орбитальной модели молекулы водорода (рис. 2).

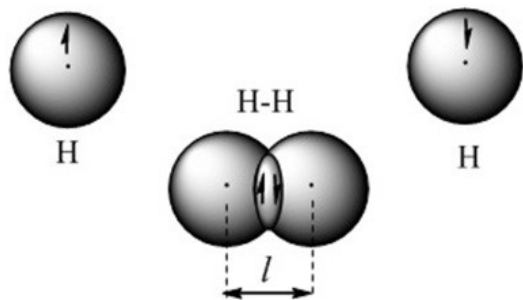


Рисунок 2. Модель ковалентной связи в молекуле водорода

Использование квантовохимического метода валентных связей основано на представлении, о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар с антипараллельными спинами. С позиции метода валентных связей молекула – это микросистема, состоящая из двух или большего числа ковалентно связанных атомов. Положительно заряженные ядра атомов удерживаются отрицательным зарядом, сосредоточенным в области перекрывания атомных орбиталей. Притяжение ядер атомов к повышенной электронной плотности между ними уравновешивается силой отталкивания ядер между собой. Образуется устойчивая микросистема, в которой длина ковалентной связи равна расстоянию между ядрами.

В молекуле фтора так же, как и в молекуле водорода, имеется неполярная ковалентная связь. При перекрывании $2p^1$ -орбиталей электронная пара создает между ядрами атомов повышенную электронную плотность и удерживает молекулу в устойчивом состоянии (рис. 3).

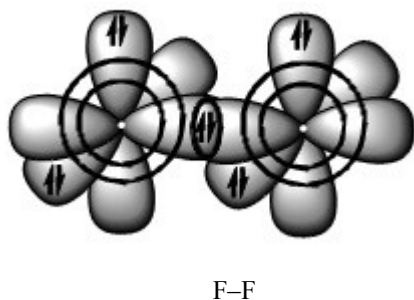


Рисунок 3. Модель ковалентной связи в молекуле фтора

Под неполярной ковалентной связью подразумевается такое перекрывание валентных орбиталей, в результате которого совпадают центры тяжести положительных и отрицательных зарядов.

Возможно образование полярной ковалентной связи при перекрывании $1s^1$ - и $2p^1$ -орбиталей. На рис. 4 представлена модель фтороводорода с полярной ковалентной связью. Электронная плотность между ковалентно связанными атомами смещается к атому фтора, заряд ядра которого (+9) оказывает большее электромагнитное притяжение по сравнению с ядром атома водорода с зарядом (+1).

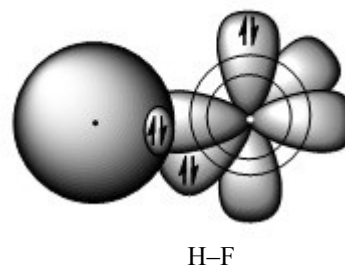


Рисунок 4. Модель полярной ковалентной связи в молекуле фтороводорода

Ионная связь обусловлена притяжением электрически заряженных частиц – ионов. На рис. 5 представлена модель образования ионной связи во фториде лития. Сильное электромагнитное поле, создаваемое ядром атома фтора, захватывает и удерживает на p -орбитали электрон, принадлежавший атому лития. Атом лития, лишенный электрона, изменяет геометрическую конфигурацию (исчезла $2s$ -орбиталь), становится положительно заряженным ионом и притягивается к отрицательно заряженному иону фтора, который приобрел лишний электрон на p -орбиталь.

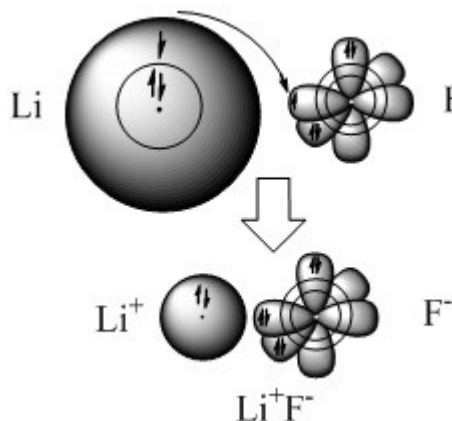


Рисунок 5. Модель ионной пары Li^+F^- фторида лития

Силы электростатического притяжения противоположно заряженных ионов и отталкивания электронных оболочек ионов лития и фтора уравновешены и удерживают ионы на расстоянии, соответствующем длине ионной связи. Перекрывание орбиталей в соединениях с ионной связью практически отсутствует.

Особый вид химической связи проявляется в атомах металлов. Кристалл металла (рис. 6) состоит из положительно заряженных ионов, в поле которых свободно движутся валентные электроны («электронное облако»).

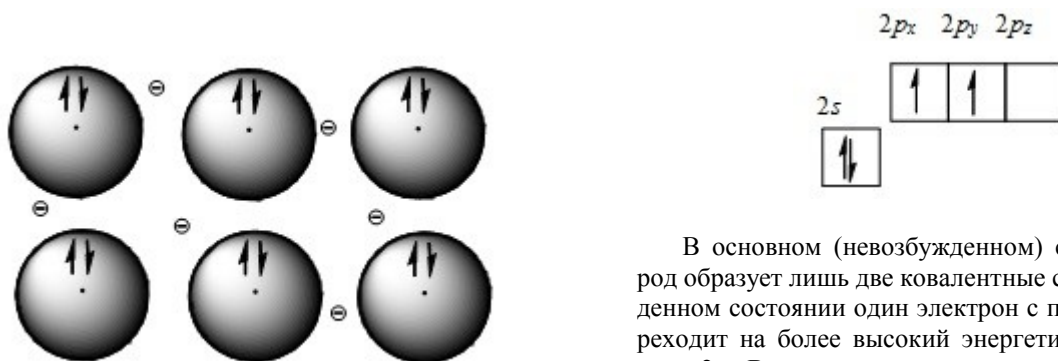


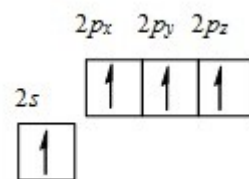
Рисунок 6. Модель кристалла металлического лития

Ионы и «электронное облако» взаимно удерживают друг друга в устойчивом состоянии. Благодаря высокой подвижности электронов металлы обладают электронной проводимостью.

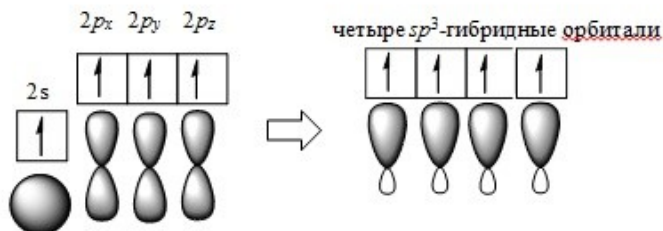
В молекулах атомы, связанные несколькими ковалентными связями, изменяют геометрическую конфигурацию. Рассмотрим проявление этого свойства на примере атома углерода ($1s^2$ -орбиталь в моделях атома углерода не изображена, т.к. не участвует в образовании химической связи).

Экспериментально установлено, что в молекуле CH_4 атом углерода образует с атомами водорода четыре одинаковые ковалентные связи, эквивалентные по своим энергетическим и пространственным характеристикам. Трудно представить четыре одинаковые ковалентные связи, если иметь в виду, что в углероде валентные электроны располагаются на двух энергетических $2s$ и $2p$ подуровнях:

В основном (невозбужденном) состоянии углерод образует лишь две ковалентные связи. В возбужденном состоянии один электрон с подуровня $2s$ переходит на более высокий энергетический подуровень $2p$. В результате такого перескока электрона увеличивается суммарная энергия $2s$ - и $2p$ -орбиталей и валентность атома углерода изменяется до четырех:



И все же этого недостаточно, чтобы объяснить четыре равноценные ковалентные связи в молекуле CH_4 , т.к. $2s$ - и $2p$ -орбитали имеют разную форму и пространственное расположение. Проблема была решена введением гипотезы о гибридизации – смешении валентных электронов в подуровнях одного и того же энергетического уровня. В молекуле метана одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали атома углерода в результате гибридизации превращаются в четыре равноценные sp^3 -гибридные орбитали:



В отличие от невозбужденного (основного) состояния атома углерода, в котором три $2p$ -орбитали атома расположены под углом 90° (рис. 7,а), в молекуле метана (рис. 7,б) равноценные по форме и размерам sp^3 -гибридные атома углерода расположены под углом $109^\circ 28'$.

куле метана (рис. 7,б) равноценные по форме и размерам sp^3 -гибридные атома углерода расположены под углом $109^\circ 28'$.

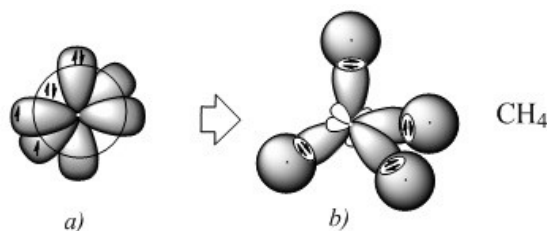


Рисунок 7. Модель молекулы метана

В молекуле этилена C_2H_4 (рис. 8,а) атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. В гибридизации участвует $2s$ -орбиталь и две $2p$ -орбитали. В результате гибридизации атомы углерода образуют

три равноценные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° на плоскости; $2p_z$ -орбиталь не участвует в гибридизации.

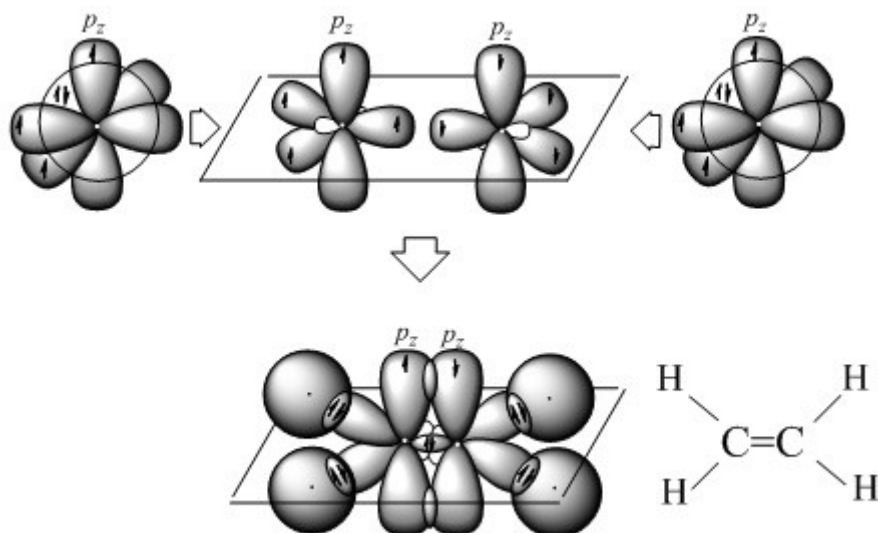


Рисунок 8. Модель молекулы этилена

В молекуле этилена атомы углерода связаны не только σ -связью, но и π -связью. Она образуется в результате перекрывания p_z -орбиталей с образованием двух областей перекрывания над и под осью, соединяющей ядра, по обе стороны от оси σ -связи (рис.8).

Модель тройной связи представлена в молекуле ацетилена (рис. 9). При смешении одной $2s$ - и одной

$2p_x$ -орбитали атома углерода образуются две sp -гибридные орбитали, которые располагаются на линии, соединяющей ядра атомов (угол 180°). Негибридные $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали разных атомов углерода перекрываются, образуя две π -связи во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 9).

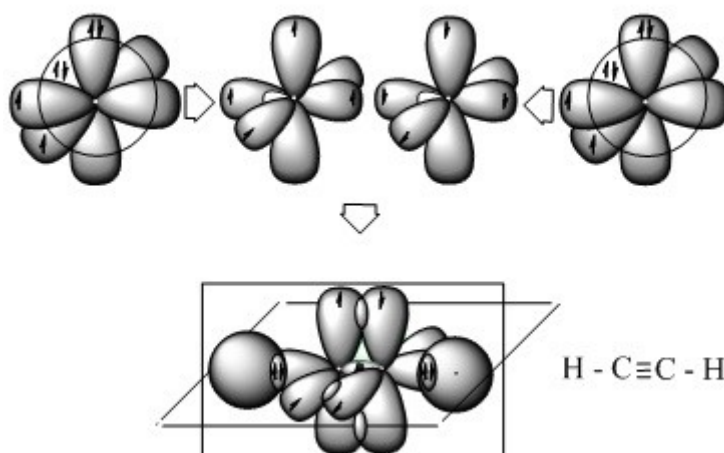


Рисунок 9. Модель молекулы ацетилена

Молекулы, подобно атомам, проявляют свойство разрывать и образовывать химические связи, изменять геометрическую конфигурацию, переходить из электронейтрального в ионное состояние. Указанные свойства представлены в реакции между молекулами аммиака NH_3 и фтороводорода HF (рис. 10). Разрывается ковалентная связь в молекуле фтороводорода, и образуется ковалентная донорно-акцепторная связь между азотом и водородом в молекуле аммиака. Донором выступает неподелённая пара электронов атома азота, акцептором – вакантная орбиталь атома

водорода (рис. 10). Геометрическая конфигурация молекулы NH_3 (тригональная пирамида, валентный угол $107^\circ 18'$) изменяется на тетраэдрическую конфигурацию иона NH_4^+ ($109^\circ 28'$). Завершающим процессом является образование ионной связи в кристаллической структуре фторида аммония. Орбитальные модели молекул позволяют показать все перечисленные выше свойства в одной реакции: разрывать и образовывать химические связи, изменять геометрическую конфигурацию, переходить из электронейтрального в ионное состояние.

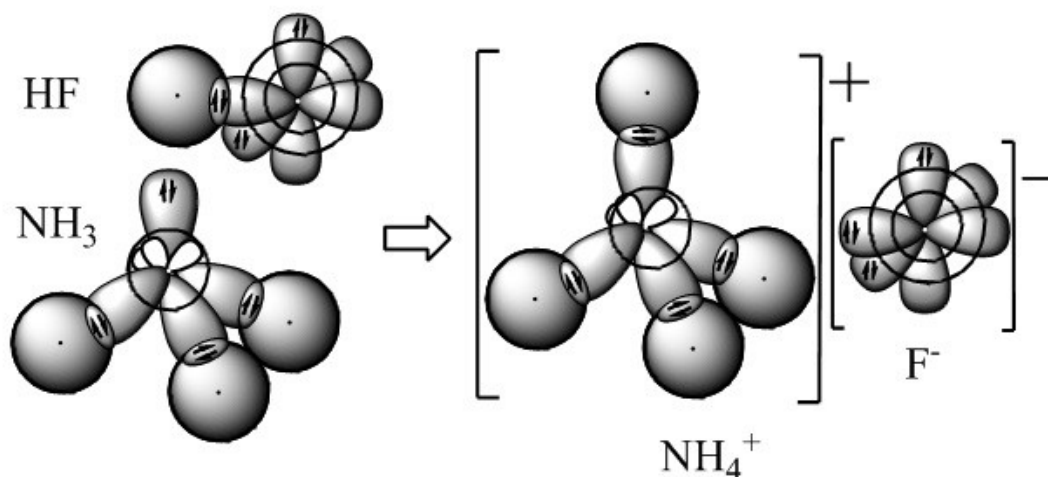
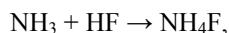


Рисунок 10. Модель образования ионной пары кристаллического $NH_4^+F^-$

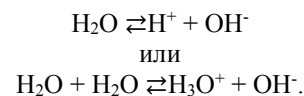
Химическая реакция с использованием символов химических элементов:



дает обобщенное выражение того, что раскрыто в орбитальных моделях молекул. Химические реакции, представленные орбитальными моделями и символами химических элементов, взаимно дополняют друг друга. В этом их достоинство. Овладение элементарными знаниями квантово-химического выражения структуры и состава атомов и молекул ведет к пониманию ключевых химических понятий: ковалентная полярная и неполярная связь, донорно-акцепторная связь, ионная связь, геометрическая конфигурация атомов и молекул, химическая реакция. И

на фундаменте этих знаний можно уверенно использовать символику химических элементов и соединений для краткого описания химических состояний и превращений вещества.

Приведем ещё пример реакции, рассматриваемой с позиций квантовой химии. Вода проявляет свойства слабого электролита. Электролитическую диссоциацию обычно представляют уравнением:



Деление молекул воды на положительно и отрицательно заряженные ионы раскрывает квантовохимическая модель реакции электролитической диссоциации (рис. 11).

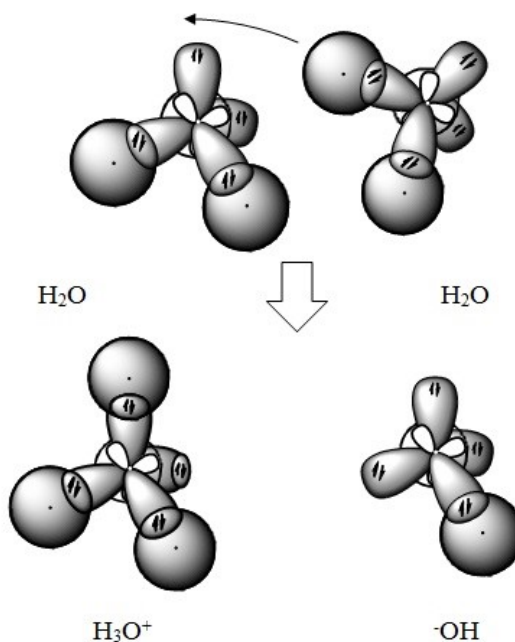


Рисунок 11. Модель электролитической диссоциации воды

Молекула воды представляет собой искаженную пирамиду (валентный угол $104^{\circ}30'$). Две sp^3 -гибридные орбитали атома кислорода образуют σ -связи с атомами водорода. Две другие sp^3 -гибридные орбитали располагают свободными парами электронов с антипараллельными спинами. Разрыв ковалентной Н–О связи в одной из молекул приводит к образованию на соседней молекуле ковалентной химической связи по донорно-акцепторному механизму. Ион водорода, располагающий вакантной орбиталью, выступает в роли акцептора электронной пары атома кислорода соседней молекулы воды. В этом

примере, как и в предыдущем, квантово-химический подход позволяет понять физико-химический смысл процесса электролитической диссоциации воды.

Мышление – это процесс, с помощью которого мы опосредствованно можем судить о том, что скрыто от нашего чувственного восприятия. Квантовая химия дает зрительный образ химических процессов и состояний вещества, раскрывает то, что скрыто от нашего чувственного восприятия, побуждает учиться и размышлять.

Список литературы:

1. Выготский Л.С. Мышление и речь. – М.: Лабиринт, 1999. – 352 с.
2. Загашев И.О., Заир-Бек С.И. Критическое мышление: технология развития. – СПб: Альянс «Дельта», 2003. – 284 с.
3. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
4. Леонтьев А.Н. Лекции по общей психологии. – М.: Смысл, 2000. – 512 с.
5. Перегудов Ф.И., Тарасенко Ф.П. Введение в системный анализ. – М.: Высшая школа, 1989. – 367 с.
6. Прокофьев В.Ф. Человек – управляемый биокомпьютер? // Вестник международной академии наук (русская секция). – 2008. – №1. – С. 1-21.
7. Яблоков В.А., Захарова О.М. Системная организация содержания обучения химии // Universum: Психология и образование: электрон. научн. журн. 2016. №5(23) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL://7universum.com/ru/psy/archiv/item/2505 (дата обращения 2.04.2017).