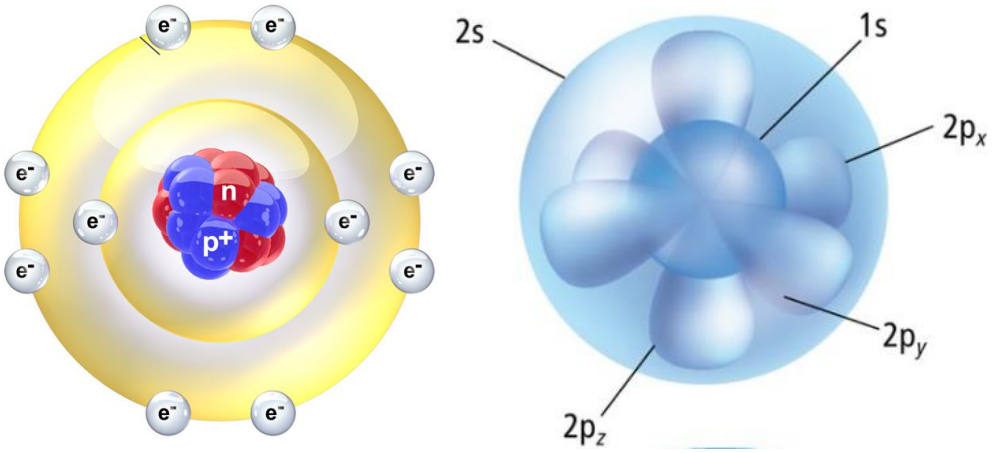
Sveiki, Pažinimo moksleiviai,

Štai ir atkeliauja 2 sesijos namų darbai! Šiuos namų darbus sudaro teorinis įvadas, kurį reikia perskaityti tam, kad gebėtumėte atlikti dalį namų darbų užduočių bei kad turėtumėte gerus pagrindus prieš 3 sesiją, kurioje bus nagrinėjama, kaip chemija atrodo nusileidus iki atomų ir molekulių lygmens. Po teorinio įvado seka užduotys, iš kurių dalis padės įtvirtinti 2 sesijos informaciją, dalis susijusi su duota teorine medžiaga. Sėkmės nagrinėjant teoriją ir užduotis!

Teorinis įvadas.

1 tema. Elektronų išsidėstymas orbitalėse.

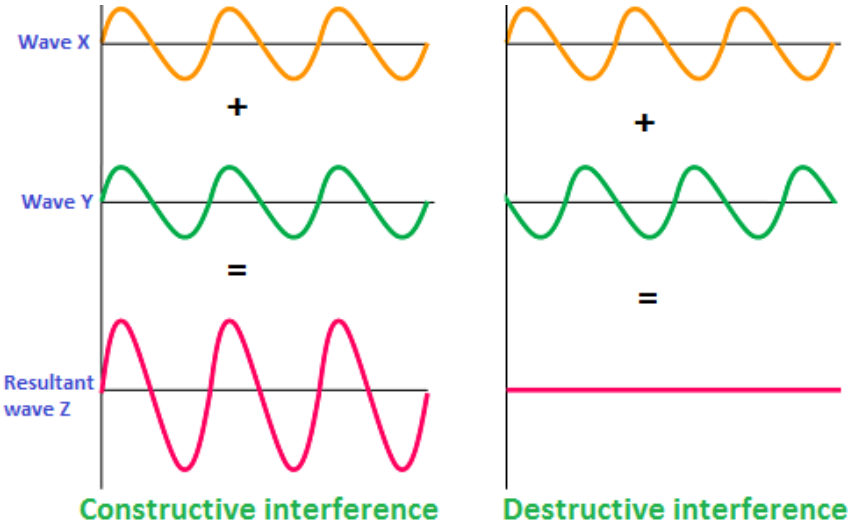
Greičiausiai iš chemijos pamokų esate girdėję, kad elektronai išsidėsto sluoksniais apie atomo branduolį. Turbūt taip pat žinote, kad pirmajame sluoksnyje gali būti maksimaliai 2 elektronai, antrajame – 8, trečiajame – 18 ir t.t. Tai vadinamasis orbitinis (arba Boro) modelis. Tačiau realybė yra sudėtingesnė: iš tikrųjų sluoksniai nėra orbitos, elektronai neskrieja aplink branduolį apskritimu ir pats sluoksnio apibrėžimas yra daug sudėtingesnis nei vaizduojama Boro modelyje. Labai tiksliai elektronų elgesį atome nagrinėja *kvantinė mechanika*. Chemikai remiasi kvantinės mechanikos teiginiais ir dažnai įvairius reiškinius aiškina remdamiesi **kvantiniu atomo modeliu.** Štai neono elektronai pagal orbitinį modelį tiesiog išsidėsto į du sluoksnius: vienoje yra 2 elektronai, kitoje 8 elektronai. Bet pagal kvantinį modelį jie išsidėsto į 5 orbitales po 2 elektronus: viena orbitalė yra 1 energijos lygmenyje (1s), keturios orbitalės yra 2 lygmenyje ir jos išsidėsto dviems polygmenimis: s polygmenyje yra 2s orbitalė, o p polygmenyje: $2p_x$, $2p_y$ ir $2p_z$ orbitalės (1 pav.). Jums kyla klausimai: *kas tos orbitalės, iš kur žinot, kokios jos būna, kas tie lygmenys ir polygmenys?* Viskas gerai, į viską bus atsakyta palaipsniui, tad pradėkime nuo pradžių ir iš lėto!



1 pav. Neono atomo orbitinis modelis (kairėje) ir kvantinis modelis (dešinėje)

Pirmas svarbus dalykas: jau XX amžiaus pradžioje mokslininkai parodė, kad elektronas yra <u>ne tik dalelė, bet ir banga</u>. Iš tikrųjų visi objektai turi ir dalelės, ir bangos požymių, bet šis dualumas elektronui pasireiškia labai stipriai. Elektronai gali susidurti tarpusavyje ir perduoti energiją taip, kaip tą daro makroskopiniai kūnai. Bet elektronai gali tarpusavyje sąveikauti taip, kaip sąveikauja elektromagnetinės bangos. Greičiausiai esate girdėję interferencijos reiškinį: dvi vienodo bangos ilgio bangos sąveikaudamos arba pastiprina vieną kitą (konstruktyvi

interferencija), arba nugesina vieną kitą (destruktyvi interferencija). Yra žinoma, kad elektronai, suformuodami ryšius molekulėse, irgi interferuoja tarpusavyje, vadinasi, pasireiškia jų bangos savybės.



2 pav. Konstruktyvi ir destruktyvi elektromagnetinių bangų interferencija.

Tam, kad elektronus apibūdintume kaip bangas, naudojame tokį dydį, kuris vadinamas bangine funkcija Ψ(x). Banginė funkcija leidžia pasakyti ir apie tai, kokias padėtis erdvėje gali užimti elektronas ir kaip jis gali sąveikauti su kitais elektronais. Mums, pradedantiesiems, kol kas neįdomu, ką matematiškai veikti su ta bangine funkcija. Bet mums svarbu žinoti tokius dalykus apie banginę funkciją:

- Banginė funkcija Ψ(x) priklauso nuo **trijų kvantinių skaičių**: n (pagrindinio kvantinio skaičiaus), l (orbitinio kvantinio skaičiaus) ir m_l (magnetinio kvantinio skaičiaus).
- Nuo banginės funkcijos Ψ(x) priklauso elektrono energija.
- Banginės funkcijos kvadratas, t.y. $|\Psi(x)|^2$, apibūdina elektrono radimo tikimybę taške x.

Iš šitų trijų teiginių mums plaukia tokia išvada: kvantiniai skaičiai nulemia banginę funkciją, o banginė funkciją: elektrono padėtį atome ir energiją. Jei orbitiniame modelyje tiek padėtį, tiek energiją apspręsdavo tiesiog sluoksnis (kuo didesnis sluoksnis, tuo elektronas toliau nuo branduolio ir jo energija didesnė), tai kvantiniame modelyje tą lemia trys kvantiniai skaičiai. Kas jie tokie? Išsiaiškinkime!

n (pagrindinis kvantinis skaičius). Tai labiausiai elektrono energiją lemiantis kvantinis skaičius. Pagal jį elektronai yra skirstomi į lygmenis. Lygmenys praktiškai sutampa su tuo, ką orbitiniame sluoksnyje vadinome sluoksniu. n = 1 reikš, jog kalbame apie pirmąjį lygmenį. Jame esantys elektronai yra mažiausios energijos ir yra arčiausiai branduolio. n = 2 – antras lygmuo, n = 3 – trečias lygmuo ir t.t. Lygmenų gali būti be galo daug, bet, kaip žinote, gamtoje randami ir žmonių dirbtinai gauti elementai turi daugiausiai 7 elektronais pildytus lygmenis.

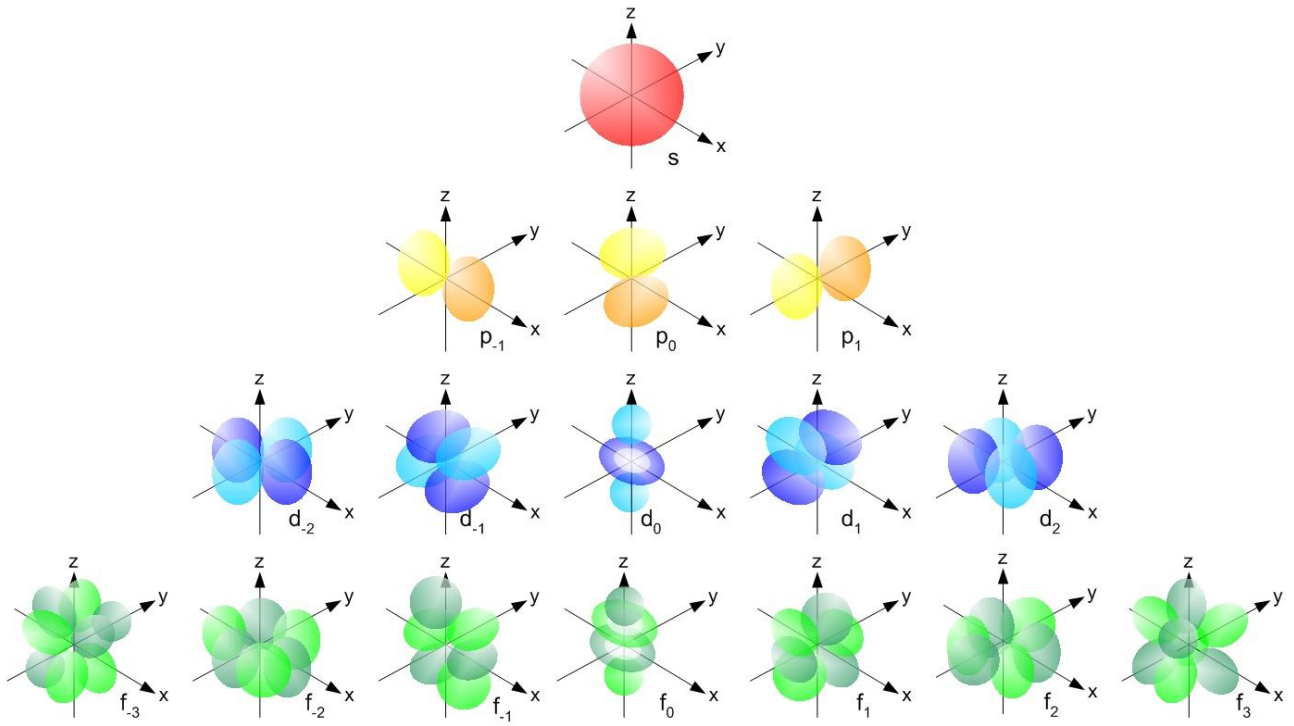
l (kampinis arba orbitinis kvantinis skaičius). Šis kvantinis skaičius labiausiai susijęs su elektrono radimo tikimybės pasiskirstymu erdvėje (t.y. orbitalės forma). Apie tai plačiau pakalbėsime, kai prieisime orbitalės apibrėžimą. Pagal l reikšmę elektronai skirstomi į

polygmenis. l reikšmės priklauso nuo n reikšmės. l gali įgyti sveikąsias reikšmes nuo 0 iki n-1. Pirmajame lygmenyje n = 1, l gali įgyti tik reikšmę 0. Viena reikšmė = vienas polygmuo. Antrajame lygmenyje jau gali būti du polygmenys, nes l gali būti lygi 0 arba 1. Trečiajame: trys polygmenys (l = 0, 1 arba 2). Ir t.t. Chemikai dažniau polygmenis vadina raidėmis: l = 0 polygmenį vadinsime s polygmeniu, l = 1 polygmenį: p polygmeniu, l = 2: d polygmeniu, l = 3: f polygmeniu, l = 4: g polygmeniu ir t.t. Realūs elementai pildo tik s, p, d, f polygmenius (priežastis — vėliau).

m_l (magnetinis kvantinis skaičius). Jis parodo orbitalių orientaciją erdvėje. Jei l reikšmės priklausė nuo n, tai m_l reikšmės priklauso nuo l (todėl ir l indeksas). m_l įgyja sveikąsias reikšmes nuo skaičiaus –l iki skaičiaus +l. s polygmenyje l = 0, tai m_l gali turėti vienintelę reikšmę: m_l = 0. p polygmenyje l = 1, tai m_l gali būti -1, 0 arba +1 (t.y. trys reikšmės). d polygmens atveju: 5 reikšmės: -2, -1, 0, 1, 2 ir t.t. Mums labiau svarbi ne pati reikšmė, bet jų kiekis: m_l reikšmių skaičius pasako, kiek polygmenyje gali būti orbitalių. s polygmenyje yra 1 orbitalė, p polygmenyje – 3 orbitalės, d – 5, f – 7 ir t.t.

Galiausiai pribrendo laikas sužinoti, kas ta **orbitalė**. Formaliai orbitalė yra banginė funkcija su bet kuriuo galimu tų trijų kvantinių skaičių rinkiniu n, l, m_l. Pavyzdžiui, Ψ(x) su kvantiniais skaičiais n = 2, l = 1, m_l = -1 yra orbitalė (ji yra 2 sluoksnyje, p polygmenyje arba, trumpiau tariant, 2p polygmenyje). Bet Ψ(x) su kvantiniais skaičiais n = 3, l = 3, m_l = +2 nėra orbitalė (nes l negali viršyti n-1).

Tačiau norisi labiau apčiuopiamo apibrėžimo: mes, chemikai, orbitale paprastai vadiname tam tikrą erdvę aplink atomo branduolį, kurią charakterizuoja tie trys kvantiniai skaičiai, ir kurioje yra ***didžiausia*** tikimybė rasti elektroną. Svarbu suprasti, kad elektrono skriejimo trajektorijos nustatyti neįmanoma. Atomui priklausantis elektronas tam tikru momentu gali būti net kitame Visatos gale. Tačiau jį rasti didžiausia tikimybė yra būtent tam tikrame erdvės lauke, kurį vadinsime orbitale. Pats metas užmesti akį, kaip atrodo tos orbitalės.

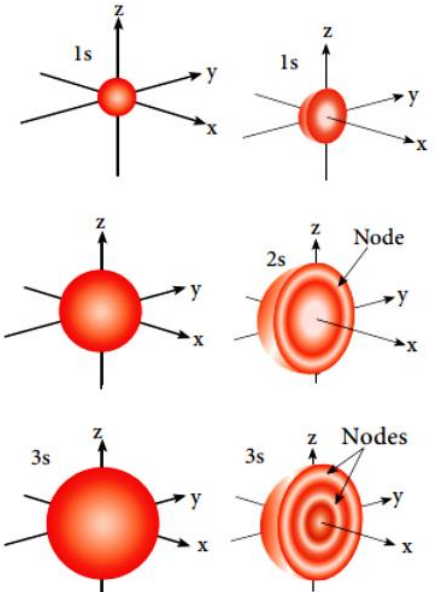


3 pav. s, p, d, f orbitalių formos.

Kaip matome iš 3 pav., labiausiai orbitalių formą lemia orbitinis kvantinis skaičius l. l = 0 arba s orbitalė būna viena polygmenyje ir ji yra sferos formos. Ką tai reiškia? Tai reiškia, jog elektroną rasti didžiausia tikimybė yra toje sferoje ir ji vis didėja artėjant prie sferos centro (kuriame, aišku, yra atomo branduolys). l = 1 (p) orbitalės būna trys ir jos yra aštuoneto formos: t.y. ties branduoliu yra taip vadinamas *mazgas*, jame elektrono radimo tikimybė lygi 0, bet po to į dvi skirtingas puses orbitalė išplatėja ir po to vėl susitraukia (todėl ir 8 forma). Kadangi orbitalė gali būti nukreipta trim skirtingomis kryptimis tridimensiniame pasaulyje, tai jų ir yra trys: jas žymime arba pagal erdvės kryptį (p_x – orientuota pagal x ašį, p_y – orientuota pagal y ašį, p_z – orientuota pagal z ašį) arba pagal magnetinį kvantinį skaičių (p_{-1}, p_0 ir p_1). Jų visų trijų energijos paprastai yra lygios.

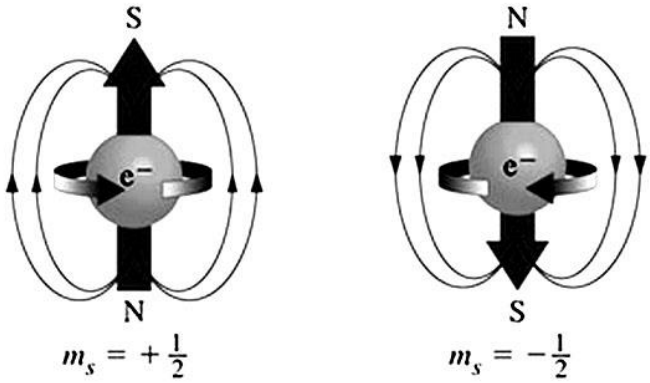
d orbitalių formos jau sudėtingesnės, keturios iš jų primena dvigubas p orbitales, bet penktoji (konkrečiai d_0) yra kaip p orbitalė su žiedu apie branduolį. f orbitalių formos dar sudėtingesnės.

Iš tikrųjų orbitalių formoms turi įtaką ir pagrindinis kvantinis skaičius n. 1s, 2s ir 3s orbitalės nėra vienodos: jos visos yra sferos formos, bet 2s yra didesnio spindulio nei 1s (tai natūralu, nes 2 lygmens elektronai linkę būti toliau nuo branduolio), taip pat 2s orbitalė turi mazgą: tam tikru atstumu nuo branduolio elektronų radimo tikimybė sumažėja, po to vėl padidėja. 4 pav. didelę elektronų radimo tikimybę (arba didelį elektronų tankį) rodo raudonos zonos, o balti žiedai – mazgai. 3s orbitalė turi du tokius mazgus. 4s – tris. Ir t.t. Lygiai taip pat yra ir su kitų polygmenų orbitalėms: 2p turi tik tą mazgą ties branduoliu, o 3p – ties branduoliu ir vieną žiedinį mazgą toliau nuo branduolio.



4 pav. 1s, 2s ir 3s orbitalių formos.

Yra žinoma, jog vienoje orbitalėje gali būti **maksimaliai 2 elektronai**. Kodėl? Tai susiję su tuo, jog elektronams būdingas dar vienas, ketvirtasis kvantinis skaičius, vadinamas **magnetiniu sukinio kvantiniu skaičiumi (m_s)**. Elektronas yra mažas magnetukas ir m_s nurodo, kokia kryptimi orientuojasi elektrono magnetiniai poliai magnetiniame lauke. Elektronas magnetiniame lauke gali arba orientuotis magnetinio lauko linijų kryptimi, arba prieš jas. Jei šiaurinis polius nukreiptas į vieną pusę, o pietinis į kitą, tokio elektrono m_s = -1/2, o jei jie nukreipti priešingai, tada m_s = +1/2 (5 pav.). Kitokių m_s reikšmių elektronams nebūna: arba -1/2, arba +1/2. Dėl to dažnai elektronai įvairiose schemose žymimi rodyklėmis ↑ ir ↓ (rodyklės kryptis parodo magnetinio lauko arba tiesiog sukinio kryptį).



5 pav. Dvejopi elektrono sukiniai

Vienas svarbiausių kvantinės mechanikos tyrinėtojų Volfgangas Paulis atrado principą, kuris vadinamas **Paulio draudimo principu**. Nors jis galioja visiems fermionams, mums įdomūs

tik elektronai ir elektronų atveju principas skamba taip: vienoje sistemoje negali būti dviejų elektronų su sutampančiais kvantiniais skaičiais n, l, m_l ir m_s. Sistema mūsų atveju yra atomas. Taigi, jei elektronai yra vienoje orbitalėje (reiškia, n, l ir m_l sutampa), jie joje gali būti tik du: vienas, kurio m_s = +1/2, ir vienas, kurio m_s = -1/2. Trečio elektrono pridėjimas į orbitalę negalimas pagal Paulio draudimo principą.

Apibendrinkime viską, ką sužinojome iš kvantinių skaičių:

- Pirmajame lygmenyje n = 1 būna tik vienas polygmuo l = 0 (s), antrajame (n = 2): du polygmenys l = 0 (s) ir l = 1 (p), trečiajame: trys polygmenys l = 0 (s), l = 1 (p) ir l = 2 (d) ir t.t.
- s polygmenyje būna viena orbitalė, nes m_l = 0, p polygmenyje: trys orbitalės, nes m_l = -1, 0, +1, d polygmenyje: penkios orbitalės, nes m_l = -2, -1, 0, +1, +2 ir t.t.
- Vienoje orbitalėje gali būti du elektronai: m_s = +1/2 ir m_s = -1/2. Paprasčiau žymint: ↑ ir ↓.

Šitų kvantinės mechanikos taisyklių mums užtenka įsitikinti, kad:

- Pirmajame lygmenyje gali būti **daugiausiai 2 elektronai** (1s polygmenyje yra vienintelė orbitalė).
- Antrajame lygmenyje gali būti **daugiausiai 8 elektronai** (2s polygmenyje viena orbitalė, telpa 2 elektronai, ir 2p polygmenyje yra trys orbitalės, telpa dar 6 elektronai).
- Trečiajame lygmenyje gali būti **daugiausiai 18 elektronų** (3s polygmenyje 2 elektronai, 3p – 6 elektronai ir 3d – dar 10 elektronų, nes yra 5 orbitalės).
- Ir t.t. (informacija apibendrinta 6 pav.)

n	l	m_l	Orbital Notation	Number of Orbitals in Subshell	Number of Orbitals in Shell
1	0	0	1*s*	1	1
2	0	0	2*s*	1	4
	1	−1, 0, +1	2*p*	3	
3	0	0	3*s*	1	9
	1	−1, 0, +1	3*p*	3	
	2	−2, −1, 0, +1, +2	3*d*	5	
4	0	0	4*s*	1	16
	1	−1, 0, +1	4*p*	3	
	2	−2, −1, 0, +1, +2	4*d*	5	
	3	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	4*f*	7	

6 pav. Galimos kvantinių skaičių kombinacijos pirmuose keturiuose energijos lygmenyse

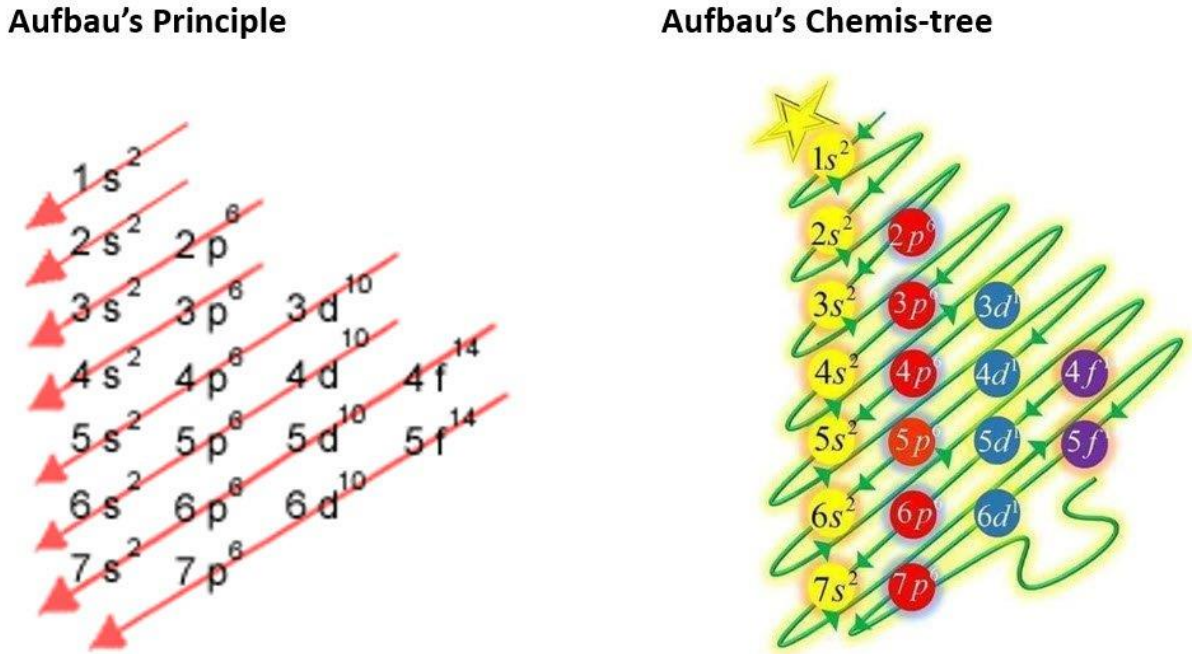
Bet tai dar nėra istorijos pabaiga: kodėl 3 periode ir tik 8 elementai, nors jų galėtų būti 18? Performuluojant klausimą: kodėl kalio paskutinis elektronas *pasirenka* būti 4 sluoksnyje, jei dar yra vietos 3 sluoksnyje? Negi tai nebūtų energetiškai geriau? Panagrinėkime, kaip realiuose elementuose elektronai pasiskirsto orbitalėse.

Elektronų pildymą orbitalėse lemia šie trys principai:

1) Mažiausios energijos (arba *Aufbau*) principas: elektronai pirmiausia užima žemiausios energijos orbitales, po to jos pildomos energijos didėjimo tvarka.
2) Hundo taisyklė: jei viename polygmenyje yra kelios vienodos energijos orbitalės, elektronai jas visas **pirmiausia** užpildo po vieną elektroną, o po to tik – po antrą elektroną.
3) Paulio draudimas: vienoje orbitalėje negali būti ↑↑ arba ↓↓ (vienodo sukinio elektronų). Gali būti tik ↑↓ (priešingo sukinio elektronai).

Iš tikrųjų klastingiausias iš šių principų yra pirmasis. Nors tikėtumėmes, kad orbitalių energija priklauso tik nuo lygmens ir galėtume laisvai pildyti elektronus pirmiausia į 1 lygmenį, po to bet kokia tvarka į 2 lygmens orbitales, jas visas užpildžius – į 3 lygmens orbitales ir t.t. Tačiau iš tikrųjų ir l reikšmė realiuose atomuose lemia energiją ir kai kada l reikšmė turi net lemiamą vaidmenį. Kuo didesnė l reikšmė, tuo didesnė ir energija. Todėl lyginant energijas 2p > 2s, 3d > 3p > 3s ir t.t. Bet štai pasirodo, kad 3d orbitalės dažniausiai netgi *nugali* aukštesnio lygmens 4s orbitalę pagal energiją. Taip yra dėl taip vadinamo **penetracijos efekto**: s orbitalių elektronams būti arčiau branduolio tikimybė didesnė nei d elektronams dėl orbitalių formų (d orbitalės turi mazgą ties branduoliu). Todėl 4s orbitalė yra labiau traukiama link branduolio, jos energija mažesnė nei 3d. Šita situacija pasikartoja ir 5s ir 4d atveju, taip pat netgi 6s orbitalės energija mažesnė nei 4f orbitalių.

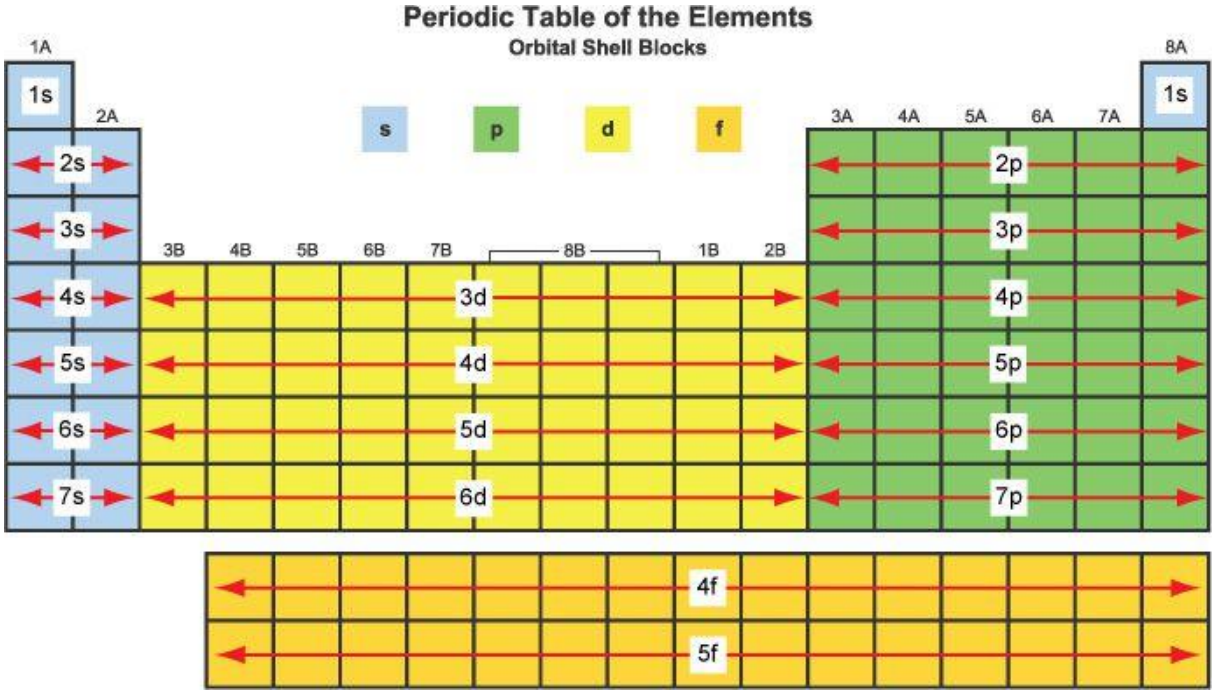
7 pav. iliustruoja, kaip teisingai nustatyti orbitalių energijos didėjimo seką. Tereikia eilutėmis susirašyti kiekvieno lygmens polygmenis ir subraukyti rodykles įstrižai žemyn. Tos rodyklės ir rodo energijos didėjimo seką: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d ir t.t.



7 pav. Orbitalių energijos didėjimo scheminis vaizdavimas: paprastas ir stilizuotas.

Svarbu tai, jog šioje eilutėje atsiskleidžia ir periodinės lentelės struktūra. 1 periodas: 1s (2 elementai), 2 periodas: 2s, 2p (8 elementai), 3 periodas: 3s, 3p (8 elementai), 4 periodas: 4s, 3d, 4p (18 elementų), 5 periodas: 5s, 4d, 5p (18 elementų), 6 periodas: 6s, 4f, 5d, 6p (32 elementai) ir t.t. Pagal tai periodinė lentelė dar dažnai skirstoma į 4 blokus: s, p, d ir f blokus (8 pav.). s blokui priklauso IA ir IIA grupės ir joje yra elementai, kurių ***paskutinis*** pildomas polygmuo yra s. p blokui priklauso IIIA-VIIIA grupės, jo elementų paskutiniai elektronai yra p polygmenje. d blokas

yra pereinamieji elementai, juose aukščiausios energijos elektronai yra d polygmenyse. Galiausiai, f blokas yra lantanoidai ir aktinoidai. Ši periodinės lentelės sandara labai padeda, kai norime pavaizduoti, kaip išsidėsto bet kurio elemento elektronai orbitalėje.



8 pav. Periodinės lentelės blokinė sandara.

Panagrinėkime klausimą: kaip Fe atomo orbitalėse išsidėstę elektronai? Tą nustatyti pagal dabar turimus principus paprasta: tereikia eiti pagal orbitalių energijos seką. Turime 26 elektronus. Užpildome 1s dviem elektronais. Lieka 24. Užpildome 2s elektronais. Lieka 22. Užpildome tris 2p orbitales elektronais. Lieka 16. Užpildome 3s – lieka 14. Užpildome tris 3p orbitales – lieka 8. Užpildome 4s – lieka 6. Ir pagal eilę prieiname 3d. Šiame polygmenyje yra 5 orbitalės. Tai dabar remiames Hundo taisykle ir teigiame, jog 5 elektronai užpildys 5 orbitales po vieną ir paskutinis 6-asis atsiras bet kurioje 3d orbitalėje jau susiporavęs su kitu. Hundo taisyklės laikytis gan svarbu, nes elektronai stumia vienas kitą, jie energetiškai *nenori* būti vienoje orbitalėje, todėl, jei yra kitų tos pačios energijos orbitalių polygmenyje, jas užpildo po vieną.

Visa tai, ką aptarėme žodžiu, galime pavaizduoti **orbitalių energijos diagrama**.

	s	p			d					f						
4	↑↓															
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑							
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
1	↑↓															

Joje vieną orbitalę vaizduoja vienas langelis, o elektronus jose sužymime ↑ ir ↓. Nepamirštame laikytis Paulio draudimo principo.

Taip pat elektronų išsidėstymą galime aprašyti **elektronų konfigūracija**. Joje surašomi polygmenys (paprastai energijos didėjimo tvarka) viršutiniame indekse nurodant tame

polygmenyje esančių elektronų skaičių. Nagrinėjamu Fe atveju tai būtų: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$. Kaip matome, išties Fe yra d bloko elementas, nes jo paskutinis elektronais pildytas polygmuo yra 3d.

Galima ir **sutrumpinta elektronų konfigūracija**. Joje vietoj žemesnių sluoksnių polygmenų įrašomas inertinio elemento iš žemesnio periodo simbolis laužtiniuose skliaustuose. Fe yra 4 periodo elementas, todėl galime įrašyti 3 periodo inertinį elementą Ar. Kadangi Ar elektronų konfigūracija yra $1s^22s^22p^63s^23p^6$, tai vietoj jos įrašę [Ar], geležies elektronų sutrumpinta konfigūracija atrodys taip: $[Ar]4s^23d^6$.

Paimkime dar vieną pavyzdį: alavą (Sn). Tai p bloko elementas 5 periode, turi 50 elektronų. Vėlgi, einame pagal orbitalių energijos eilę: 1s – 2 elektronai. Lieka 48. 2s – 2 elektronai. Lieka 46. 2p – 6 elektronai. Lieka 40. 3s – 2 elektronai. Lieka 38. 3p – 6 elektronai. Lieka 32. Užpildome 4s – lieka 30. 3d – 10 elektronų. Lieka 20. 4p – 6 elektronai. Lieka 14. 5s – 2 elektronai. Lieka 12. 4d – 10 elektronų. Lieka 2. Galiausiai prieiname 5p ir to polygmens orbitalėse elektronus pagal Hundo taisyklę išdėliojam neporuodami: dviejose orbitalėse bus po 1 elektroną, trečia lieka tuščia. Galutinis rezultatas:

	s		p				d						f			
5	↑↓	↑	↑													
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
1	↑↓															

Elektronų konfigūracija: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^2$. Sutrumpiname ją pakeisdami dalį orbitalių 4 periodo inertiniu elementu kriptonu, kurio konfigūracija yra $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$. Gauname: $[Kr]5s^24d^{10}5p^2$.

Dabar galite sugrįžti į 1 pav. ir įsitikinti, ar jau suprantate, kodėl Ne atome yra būtent tokios orbitalės, kurias užpildo elektronai!

Prieš pabaigdami skyrelį, norime paminėti, kaip pavaizduoti jonų orbitalių energijų diagramas. Anijonams tą padaryti nesunku, galioja tie patys principai. Pavyzdžiui, S^{2-} jonas turi 18 elektronų, pildydami elektronus ta pačia tvarka gauname:

	s		p				d		
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
1	↑↓								

Elektronų konfigūracija: $1s^22s^22p^63s^23p^6$ arba tiesiog [Ar] (idealiai sutampa su argono elektronų konfigūracija).

Katijonams situacija kiek sudėtingesnė. Visada reikėtų pradžioj pavaizduoti neutralaus atomo orbitalių diagramą, po to nuspręsti, kurie elektronai bus prarandami iš atomo. Pabandykime pavaizduoti Fe^{3+} jono orbitalių diagramą. Fe diagramą jau turime aukščiau. Logiška būtų teigti, jog Fe turėtų prarasti 3 elektronus iš 3d polygmens, juk to polygmens elektronai turi aukščiausią energiją. Pasirodo, tai **netiesa**. 3d polygmuo yra aukštesnės energijos

kol 4s polygmuo yra tuščias. Dėl elektronų stūmos 4s elektronų penetracija susilpnėja, todėl jau užpildytuose elektronais atomuose 3d jau yra žemesnės energijos nei 4s. Būtent todėl katijonams formuojantis pirmiausia atiduodami 4s elektronai, o po to tik – 3d. Taigi, Fe virs į Fe^{3+} tada, kai atiduos abu 4s elektronus ir dar vieną 3d elektroną (būtent tą, kuris yra suporuotas, dėl tos pačios elektronų stūmos). Todėl Fe^{3+} orbitalių energijos diagrama atrodo taip:

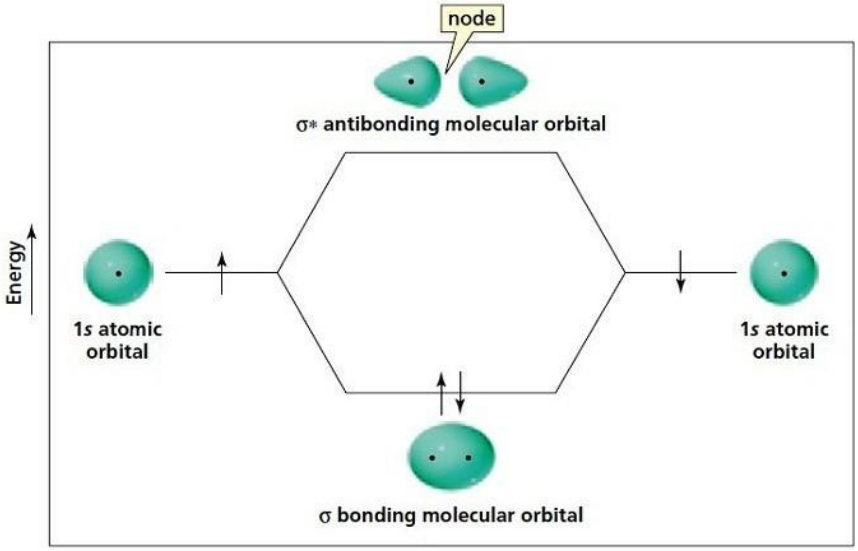
	s	p			d					f						
4																
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑							
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
1	↑↓															

Elektronų konfigūracija: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ arba $[Ar]3d^5$.

2 tema. Cheminio ryšio susidarymas persiklojant orbitalėms.

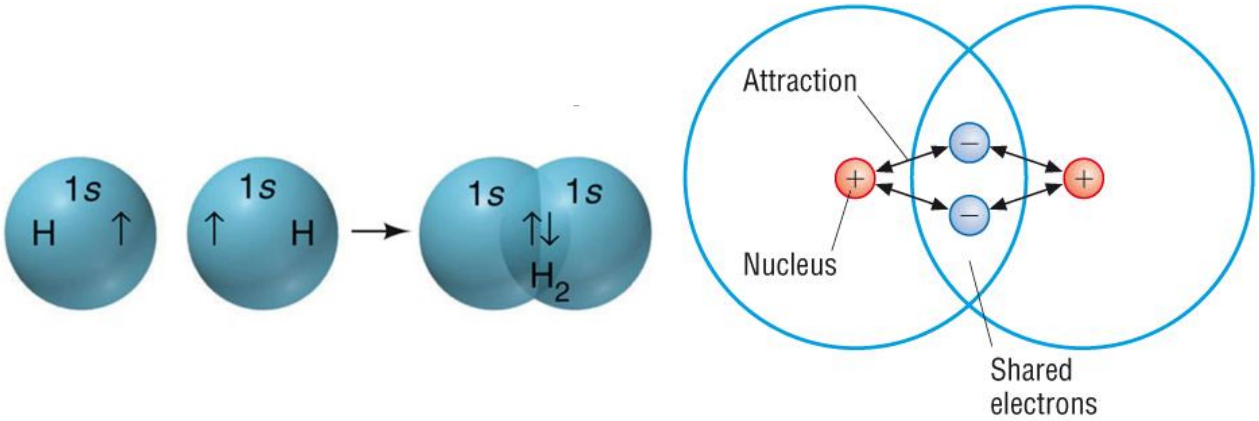
Kvantinis atomo modelis yra itin galingas įrankis aiškinant cheminius ryšius, ypač kovalentinį ir metališkąjį ryšį.

Šiuo metu pažangiausia cheminius ryšius aiškinanti teorija yra **molekulinių orbitalių (arba tiesiog MO) teorija**, kurioje teigiama, jog sąveikaujant dviejų atomų atominėms orbitalėms, jų banginės funkcijos interferuoja taip, kad susidaro dvi naujos molekulinės orbitalės, iš kurių viena atsakinga už ryšio susidarymą (susidariusi konstruktyvios interferencijos atveju), o kita – už ryšio skilimą (susidariusi destruktyvios interferencijos atveju). Pirmoji vadinama rišančiąja molekuline orbitale, antroji – skiriančiąja. Cheminis ryšys susidaro tuo atveju, kai rišančiojoje molekulinėje orbitalėje yra daugiau elektronų nei skiriančiojoje. Ryšio stiprumas priklauso nuo rišančiosios MO energijos ir elektronų skaičiaus skirtumo (arba ryšio eilės). 8 pav. pateiktas MO energijų diagrama paprasčiausiai molekulei: H_2.



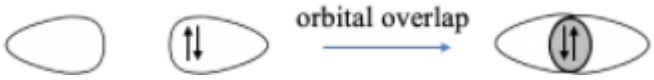
8 pav. H atomų 1s orbitalės sudaro dvi molekulinės orbitales: rišančiąją σ ir skiriančiąją σ*. Elektronai užpildo žemesnės energijos σ orbitalę, todėl susidaro viengubasis kovalentinis ryšys.

Kadangi MO teorija, nors tiksliausiai paaiškina, kaip susidaro ryšys, bet labai sudėtingėja didesnėms molekulėms, mes jos šiame skyrelyje plačiau nenagrinėsime. Labiau pasigilinsime į paprastesnę **valentinių jungčių (angl. valence bond, VB) teoriją**. Ji prieštarauja MO teorijai neigdama, jog vyksta banginių funkcijų interferencija ir susidaro naujos orbitalės. VB teorijos pagrindinė idėja yra ta, jog cheminis ryšys susidaro tuomet, kai persikloja dviejų atomų orbitalės. Persiklodamos orbitalės sudaro taip vadinamą sanklodą: erdvę, kurioje tikėtinas ir vienos, ir kitos orbitalės elektronų buvimas. Todėl kartais yra sakoma, jog ryšį sudaro elektronų pora: kai abu elektronai atsiduria toje sanklodos erdvėje, jie link savęs traukia abiejų atomų branduolius ir ši trauka yra vadinama cheminiu ryšiu (9 pav.).



9 pav. Kairėje: H atomų 1s orbitalės persikloja. Sanklodos erdvėje tikėtinas abiejų elektronų buvimas, todėl jie abu vadinami ryšio elektronų pora. Dešinėje: traukos jėgos tarp sanklodos regione esančių elektronų ir branduolių.

Galimas ir kitoks cheminio ryšio susidarymo būdas: jei vienas atomas turi užpildytą orbitalę, o kitas tuščią. Tokiu atveju vėl turėsime sankloda, kurioje bus 2 elektronai, tik šįkart jie abu priklauso elektronų donoro orbitalei. Tai yra kovalentinis ryšys, bet jis susidaro **donoro-akceptoriniu (arba koordinaciniu) būdu:** yra elektronų donoras (arba Gilbert N. Lewis pasiūlytoje teorijoje: Lewis bazė), kuriam priklauso tie 2 elektronai, ir yra elektronų akceptorius arba Lewis rūgštis, kuri turi tuščią orbitalę.

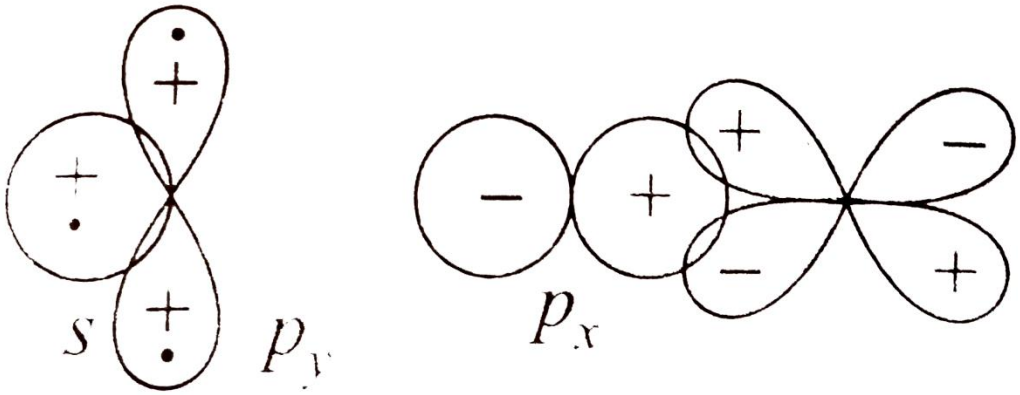


10 pav. Orbitalių sankloda tarp Lewis rūgšties tuščios orbitalės ir Lewis bazės užpildytos orbitalės.

Užpildyta dviem elektronais ir pusiau užpildyta (vienu elektronu) orbitalės gali persikloti, bet ryšys tokiu atveju nesusidaro, nes sanklodoje esant trim elektronams yra prieštaraujama Pauli draudimui. Todėl įprastas būdas ir koordinacinis būdas yra vieninteliai kovalentinio ryšio susidarymo būdai. Tiesa, dar būna ryšių, kuomet sanklodoje yra tik vienas elektronas, tačiau tai pasitaiko tik gan egzotiškose molekulėse (žymiausias pavyzdys: diboranas B_2H_6).

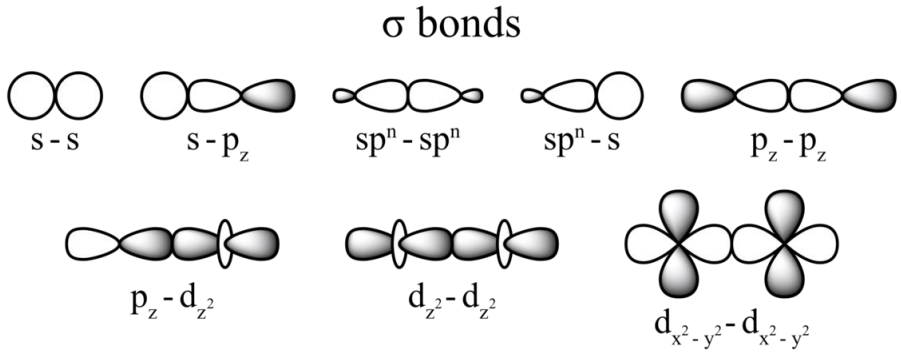
Kita svarbi pastaba apie orbitalių sankloda yra ta, jog skirtingų polygmenų orbitalės persikloja tik tam tikrais būdais. Kai kurie iš būdų negalimi dėl priežasčių, kurių VB teorija nepaaiškina, tiksliau, susijusios su banginių funkcijų interferencija. Pavyzdžiui, vieno atomo s orbitalė su kito atomo p orbitale negali persikloti tokiu būdu, kad vienu metu persiklotų su abiem p „aštuoniukės“ galais, p orbitalė su d negali persikloti taip, kad p orbitalės vienas galas persiklotų su abiem d orbitalės galais ir pan (11 pav.). Kitaip tariant, negalimos „1 regionas-2

regionai“ tipo sanklodos. Pamatysime, jog galimos tik sanklodos „1 regionas-1 regionas“, „2 regionai-2 regionai“, „4 regionai-4 regionai“ ir pan., kur persiklojančių sričių skaičius sutampa.



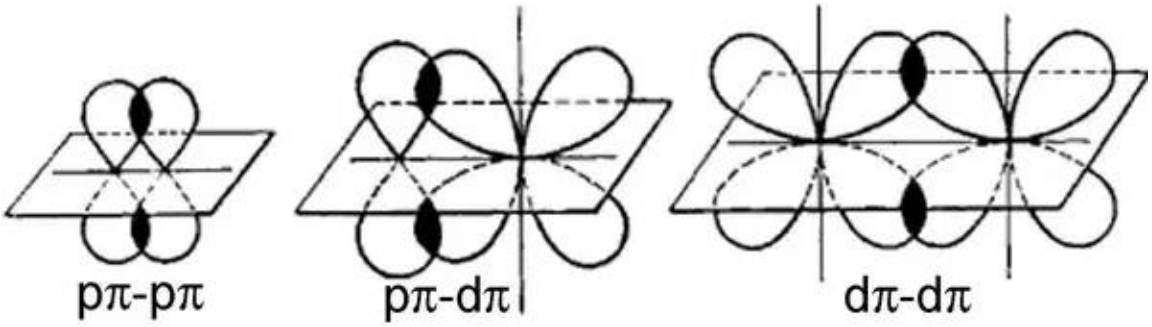
11 pav. Negalimos s-p, p-d orbitalių sanklodos, kuriose vienas elektronų tankio regionas vienu metu persikloja su dviem kitos orbitalės elektronų tankio regionais.

„1 regionas-1 regionas“ tipo sanklodos yra vadinamos **σ (sigma) ryšiais**. Jos gali susidaryti s-s, s-p, s-d, p-p, p-d ir kt. atvejais. Svarbu atkreipti dėmesį, kad, pavyzdžiui, p ir p orbitalės persikloja „galais“, t.y. dalyvauja tik vienas aštuoniukės galas sanklodoje ir todėl tai yra σ ryšys. 12 pav. pastebėsite ir jums dar nepažįstamas sp^n-s ir sp^n-sp^n sanklodas, kurios primena s-p ir p-p sanklodas, tačiau jas aptarsime kiek vėliau.



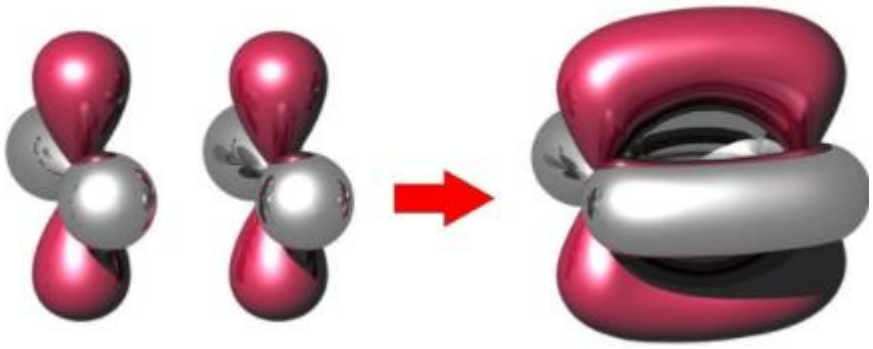
12 pav. σ ryšio susidarymo atvejai.

„2 regionai-2 regionai“ tipo sanklodos yra **π (pi) ryšiai**. Jos, aišku, negalimos s orbitalių atveju, nes jos yra sudarytos tik iš vieno sferinio regiono, bet galimos p-p, p-d, d-d ir kt. atvejais. Pavyzdžiui, p ir p orbitalės persikloja „šonais“ ir susidaro 2 sanklodos regionai tarp abiejų aštuoniukių galų. Nepaisant to, kad sanklodos regionai yra 2, tai vis tiek yra vienas π ryšys.



13 pav. π ryšio susidarymas p-p, p-d, d-d atvejais.

Yra galimos ir „4 regionai-4 regionai“ sąveikos arba δ (delta) ryšiai. Jie galimi d arba f orbitalių sąveikos metu, bet tai yra gan retai pasitaikanys ryšiai. Dar retesni: φ (fi) ryšiai arba „6 regionai-6 regionai“ sąveikos.



14 pav. δ ryšio susidarymas iš dviejų d orbitalių.

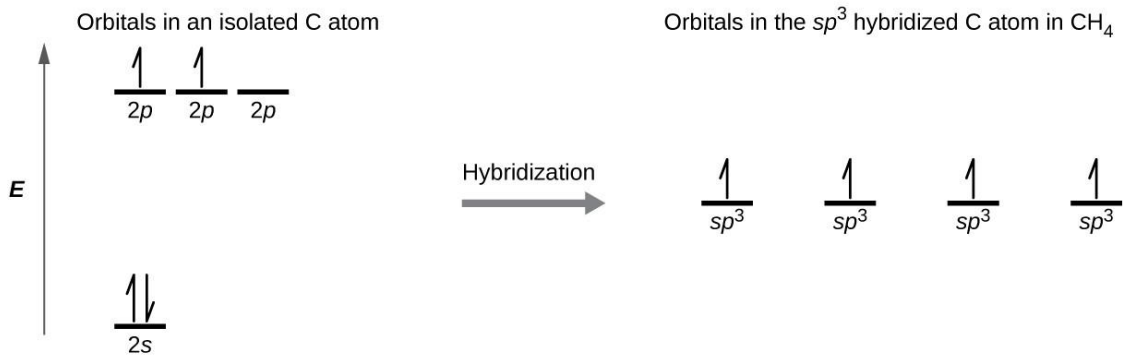
δ ir φ ryšių retumas lyginant su σ ir π yra susiję su energijomis. Mat „1 regionas-1 regionas“ sanklodos reikalauja mažiausiai energijos sąnaudų, elektronų debesėliai turi suartėti tik vienoje vietoje. Tuo tarpu „2 regionai-2 regionai“ sąveikoms jau reikia energijos tiksliai orientuoti elektronus taip, kad susidarytų dvi sanklodos. Situacija vis labiau sudėtingėja δ ir φ atveju. Kitaip tariant, **σ ryšys yra stipriausias cheminis ryšys, π ryšys silpnesnis, o δ ir φ – labai silpni ryšiai.** Ir dėl to, jei susitinka du atomai, kurie turi neporuotų elektronų, arba elektronų donoras susitinka su elektronų akceptoriumi, jie pirmiausia sudaro σ ryšį, po to π ryšius, po to δ ryšius ir galiausiai φ ryšius.

Grįžkime prie jau minėtų sp^n-s ir sp^n-sp^n sąveikų. Kas per dalykas yra sp^n orbitalės? Arba dar sudėtingesnės sp^nd^m orbitalės? Pradėkime šį klausimą nagrinėti nuo tokios dilemos: mes žinome CH_4 (metano) dujas. Pavaizdavę jos Lewis taškinę formulę pastebėsime, jog susidaro 4 C-H ryšiai. O dabar pavaizduokime anglies atomo orbitalių energijos diagramą.

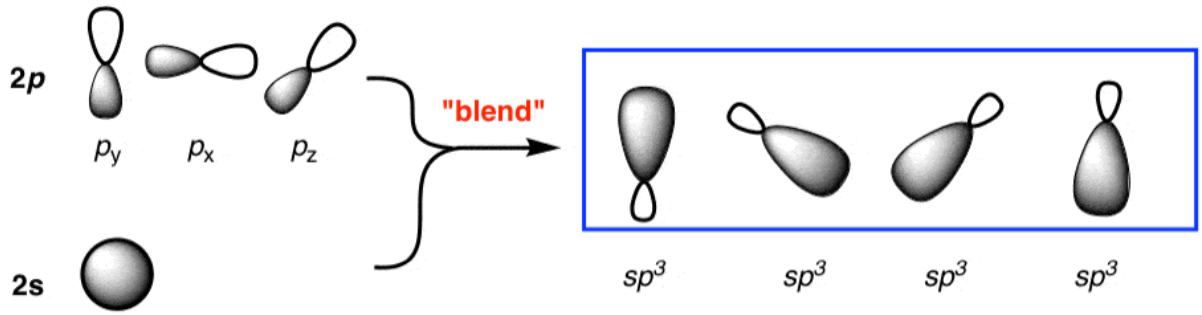
	s	p		
2	↑↓	↑	↑	
1	↑↓			

Yra tik du neporuoti elektronai C atome. Taip pat 1s elektronai nėra išoriniai elektronai, jie yra giliai prie branduolio ir ryšio susidaryme dalyvauti tikrai negali. Tai kaip anglis sudaro 4 ryšius, jei yra tik 2 neporuoti elektronai? Pastebėkite, jog jie vieną 2s elektroną perkeltume į tuščią 2p orbitalę, CH_4 susidarymas būtų labai logiškas. Deja, 2p orbitalė yra aukštesnės energijos, elektronas ten ilgai neužsibūtų. Tačiau vandenilio ar bet kurie kiti atomai, būdami šalia anglies atomo, paskatina reiškinį, vadinamą **orbitalių hibridizacija**, t.y. procesą, kurio metu susidarant junginiui suvienodėja ir skirtingų polygmenų orbitalės tiek pagal energiją, tiek pagal formą. Taigi, CH_4 molekulėje anglies atomas turi nebe 2s ir tris 2p orbitales, bet keturias $2sp^3$ orbitales. sp^3 jas vadiname dėl to, jog jos susidarė hibridizuojantis vienai s ir trim p orbitalėms (15, 16 pav.).

Svarbu pastebėti, jog turint vienodas hibridines orbitales įmanoma, kad jos išsidėstytų simetriškai. Keturios $2sp^3$ orbitalės išsidėsto taip, kad būtų kuo toliau viena nuo kitos ir tai atitinka tetraedro (taisyklingos trikampės piramidės) formą. Todėl metano molekulė yra simetriškas tetraedras (17 pav.). Vadinasi, hibridizacija leidžia paaiškinti molekulių formą, bet apie tai daugiau sužinosite 3 sesijos metu.

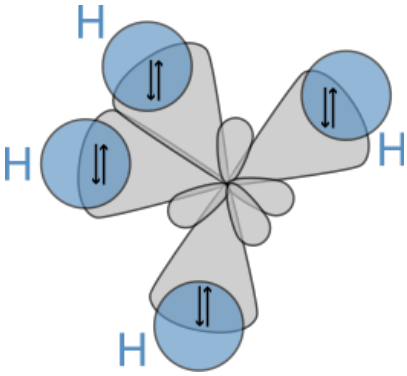


15 pav. CH_4 molekulėje vykstančios hibridizacijos metu suvienodėja s ir p orbitalės pagal energiją.



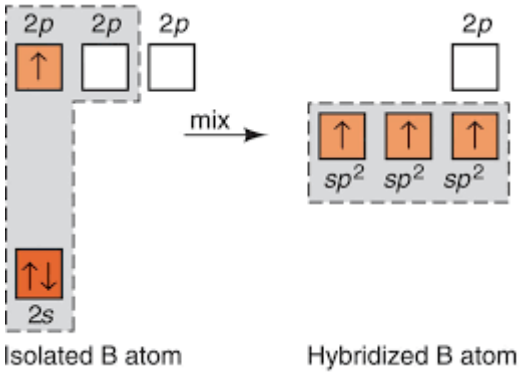
16 pav. CH_4 molekulėje vykstančios hibridizacijos metu suvienodėja s ir p orbitalės pagal formą.

Taip pat galimos ir kitokios hibridizacijos, pavyzdžiui, sp^2, sp, sp^3d, sp^3d^2 ir pan. sp^2 hibridizaciją galime gauti BF_3 atveju. Boro elektronų konfigūracija yra $1s^22s^22p^1$. Nors vėl turime suporuotus 2s elektronus, hibridizacijos metu jie išsiporuoja ir reikia dar vienos p orbitalės tą elektroną „patalpinti“. Tačiau paskutinė p orbitalė lieka tuščia: ji nesihibridizuoja (nes nėra energetinės prasmės tą daryti). Todėl iš vienos 2s ir dviejų 2p orbitalių susidaro trys $2sp^2$ hibridinės orbitalės.

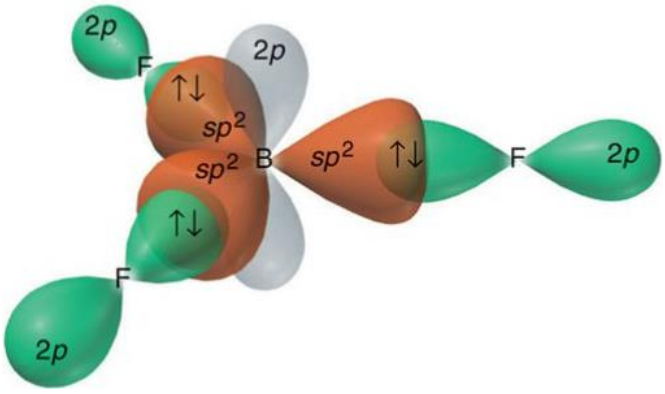


17 pav. Anglies $2sp^3$ orbitalės (pilkos) ir vandenilio 1s orbitalės (mėlynos) CH_4 molekulėje.

Iš tiesų dalinai hibridizuojasi ir fluoro atomai, bet paprastumo dėlei laikysime, jog hibridizacija vyksta tik centriniuose atomuose. Todėl 19 pav. matysime, jog σ ryšys susidaro galais persiklojant boro $2sp^2$ ir fluoro 2p orbitalėms. Lieka tuščia boro 2p orbitalė, dėl kurios BF_3 gali sudaryti

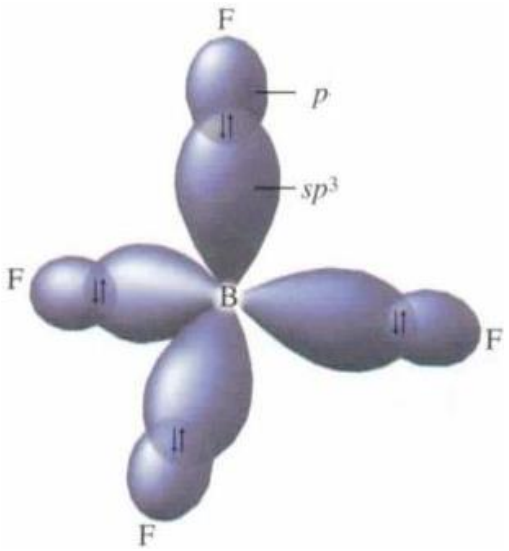


18 pav. Boro atomo orbitalių hibridizacija BF_3 molekulėje



19 pav. BF_3 orbitalių modelis.

koordinacinį ryšį su Lewis baze (pavyzdžiui, su F^- susijungiant į BF_4^-). Įdomu tai, jog BF_4^- susidarymo metu hibridizacija vyksta iš naujo ir kadangi 2p orbitalė tokiu atveju nebėra tuščia, ji dalyvauja hibridizacijoje ir susidaro $2sp^3$ hibridinės orbitalės (20 pav.).

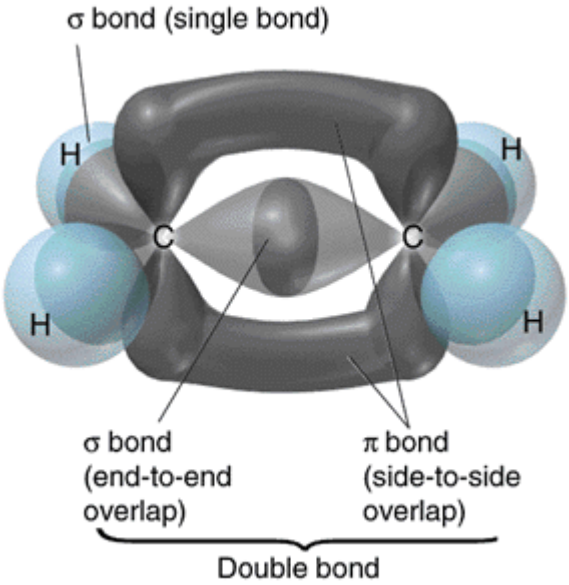


20 pav. BF_4^- jone boro orbitalės jau yra sp^3 hibridizuotos.

sp^2 hibridizacija susidaryt gali ir anglies junginiuose. Pavyzdžiui, eteno molekulėje $H_2C{=}CH_2$ anglis jungia dvigubasis ryšys. Kaip susidaro dvigubasis ryšys? Svarbu pastebėti, jog σ jungtis susidaro tik vieną kartą tarp tų pačių atomų, kadangi „1 regionas-1 regionas“ sankloda galima tik toje pačioje tiesėje, ties kuria yra ir atomų branduoliai. Nukrypusios nuo tos tiesės sanklodos yra per silpnos. Todėl dvigubajame ryšyje yra viena σ jungtis, o kita jungtis jau yra π. Ir labai svarbu, jog π jungtis susidaro būtinai tarp nehibridizuotų orbitalių (sp^n negali gerai persikloti dviejuose regionuose). Turime tokią anglies orbitalių energijos diagramą:

	s	p		
2	↑↓	↑	↑	
1	↑↓			

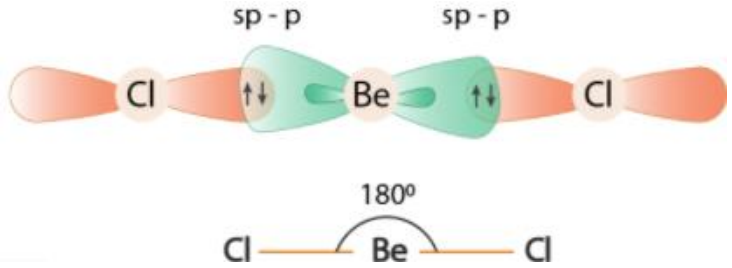
Bet tarkime, kad tas mėlynas elektronas panaudojamas π jungčiai sudaryti ir pabėga į tuščią p orbitalę (mėlynas langelis). Tuomet hibridizuojasi tik likusios trys orbitalės ir susidaro trys $2sp^2$ hibridinės orbitalės. Jos panaudojamos sudaryti dviem σ jungtims su H atomais ir vienai σ jungčiai tarp anglies atomų (21 pav.).



21 pav. Eteno $H_2C{=}CH_2$ orbitalių modelis.

sp^2 hibridinės orbitalės visada išsidėsto į trikampį. Taigi etene du vandeniliai ir anglis sudaro trikampio formą. BF_3 molekulėje trys fluorai irgi sudaro trikampio formą, kurio centre buvo B atomas.

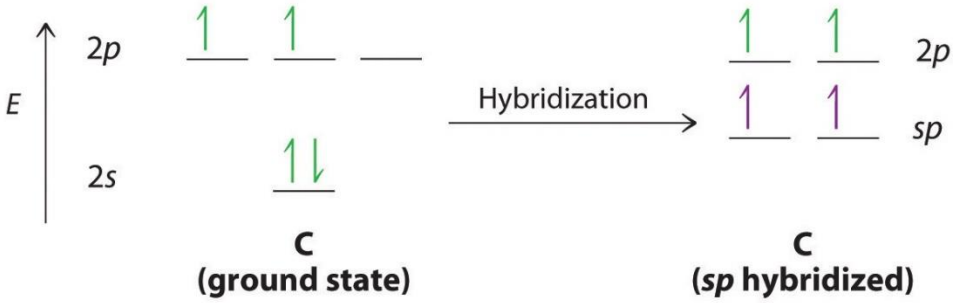
Galima ir sp hibridizacija. Neorganinės molekulės pavyzdys: $BeCl_2$. Berilio elektronų konfigūracija yra $1s^22s^2$. Hibridizacijos metu išsiporuoja du 2s orbitalės elektronai, bet vis tiek dvi 2p orbitalės lieka tuščios. Tik viena 2s ir viena 2p orbitalės panaudojamos hibridizacijai iki dviejų 2sp orbitalių, kurios ir sudaro sanklodą su chloro 3p orbitalėmis. Dvi sp orbitalės išsidėsto kuo toliau viena nuo kitos: t.y. priešingose pusėse (180° kampu arba tiesiog tiesė) (22 pav.).



22 pav. $BeCl_2$ orbitalių modelis ir molekulės forma.

Organinis pavyzdys galėtų būti etinas HC≡CH, kuomet anglys jungiasi trigubuoju ryšiu. Kadangi vienas C atomas sudaro tik dvi σ jungtis (su H ir su kitu C atomu), vadinasi, sp hibridizacija yra ideali tokiam atvejui. O likusios dvi anglies 2p orbitalės gali dalyvauti dviejų π jungčių sudaryme. Dvi π jungtys išsidėsto statmenai viena kitos atžvilgiu, kad elektronai būtų kuo toliau vieni nuo kitų. Vadinasi, trigubąjį ryšį sudaro viena σ jungtis ir dvi π jungtys.

23 pav. Etino HC≡CH orbitalių modelis.

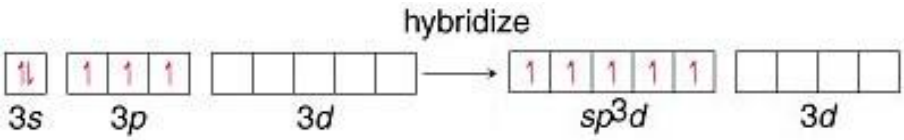


24 pav. Etine susidaro dvi 2sp hibridinės orbitalės, kurios sudaro σ ryšius poruojantis elektronams, ir lieka 2p nehibridinės orbitalės, kurių elektronai poruojasi sudarydami dvi π jungtis.

Galiausiai, hibridizuotis gali ir aukštesnių polygmenų, pavyzdžiui, d orbitalės. Yra žinoma, kad egzistuoja PCl_5 molekulė. Užmeskime akį į fosforo orbitalių energijos diagramą:

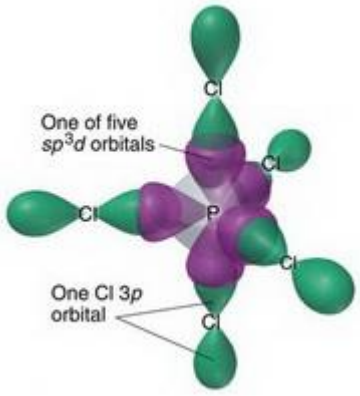
	s	p			d				
3	↑↓	↑	↑	↑					
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
1	↑↓								

Turime tik 3 neporuotus elektronus. Bet vėlgi, jei išporuosime 3s elektronus, vieną (raudonai pažymėtą) iš jų patalpinsime į 3d polygmenį ir suhibridizuosime, gausime, jog junginyje gali susidaryti penkios $3sp^3d$ hibridinės orbitalės. Jos išsidėsto į trikampės bipiramidės (t.y. dviguba piramidė su dviem viršūnėm ir į viršų ir į apačią, kurios pagrindas yra trikampis) formą.

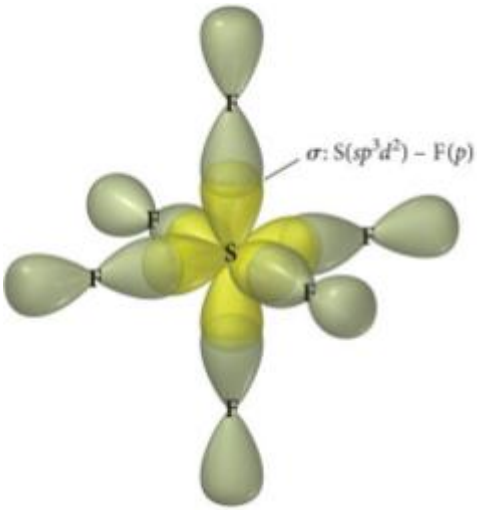


25 pav. sp^3d hibridinių orbitalių susidarymo schema.

Analogišku principu SF_6 molekulėje galime stebėti sp^3d^2 hibridizacija, kuomet 6 valentiniai sieros elektronai pasiskirsto šešiose hibridinėse $3sp^3d^2$ orbitalėse. Jos išsidėsto į oktaedro (keturkampės bipiramidės) formą.



26 pav. PCl_5 molekulės orbitalių modelis.

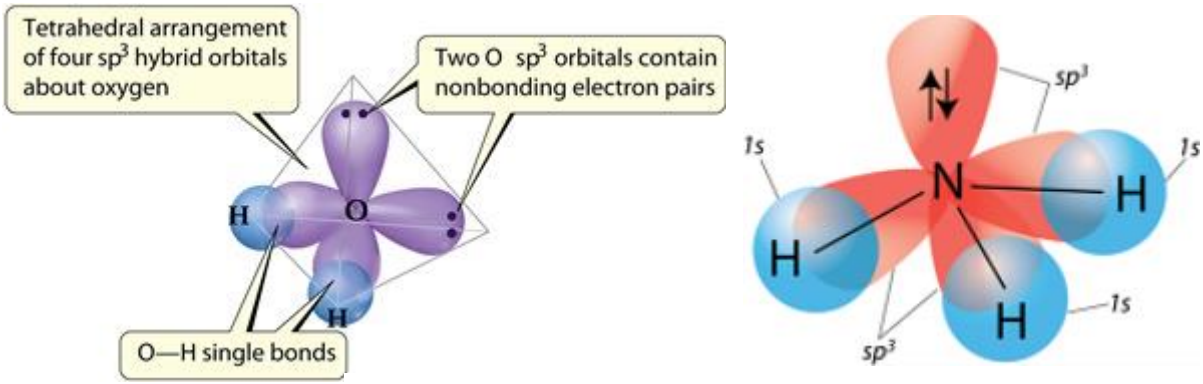


27 pav. SF_6 molekulės orbitalių modelis.

Paskutinis svarbus pastebėjimas galioja molekulėms, kuriose centrinis atomas turi laisvų elektronų porų. Kadangi laisvų elektronų porų nevaržo jokie sanklodos reikalavimai, o jos irgi siekia išsidėstyti simetriškai ir kuo toliau nuo kitų elektronų, jos taip pat dalyvauja hibridizacijoje. Štai imkime H_2O molekulę. Deguonies orbitalių energijos diagrama yra tokia:

	s	p		
2	↑↓	↑↓	↑	↑
1	↑↓			

Atrodytų, kad turime du neporuotus elektronus, jie susiporuoja su vandenilio 1s elektronais, susidaro dvi s-p sanklodos ir jokios hibridizacijos nereikia. Tačiau hibridizacija vis tiek vyksta, įtraukiant dvi išorinio sluoksnio elektronų poras (pažymėtas raudonai), kurios liko kaip laisvos elektronų poros vandens molekulėje. Taigi, šios dvi orbitalės hibridizuojasi su dviem orbitalėm, kurios dalyvauja ryšio susidaryme. Todėl vandens molekulėje deguonis turi keturias $2sp^3$ hibridines orbitales ir dvi elektronų poros ir du vandenilio atomai išsidėsto į tetraedro formą, kaip būdinga sp^3 hibridizacijai. Tas pats nutinka NH_3 atveju, tik ten turime tris vandenilius ir vieną laisvą elektronų porą, bet susidaro tos pačios keturios $2sp^3$ hibridinės orbitalės.



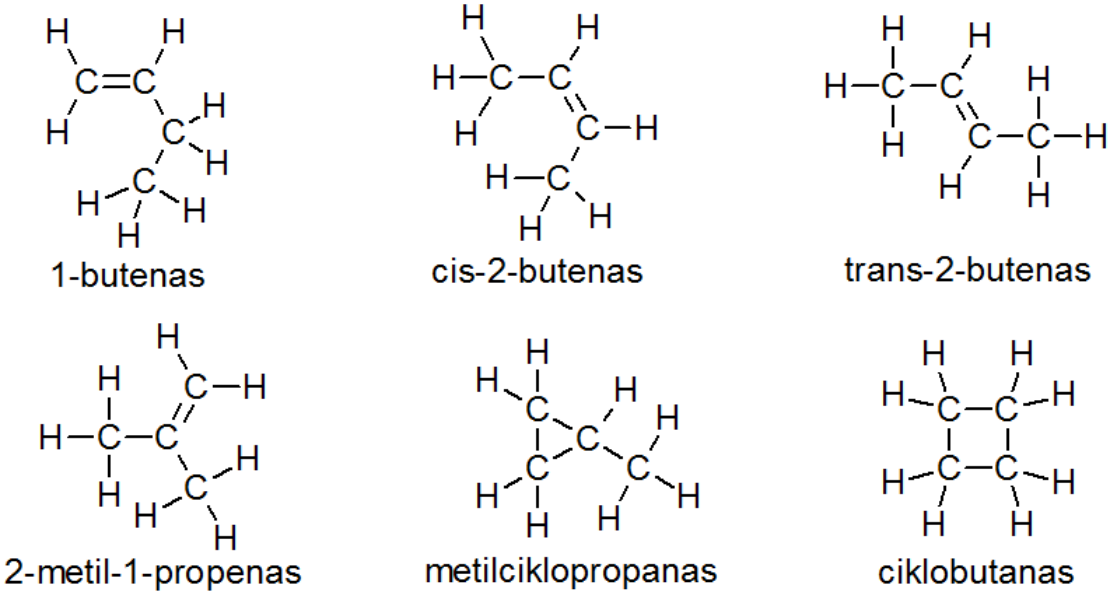
28 pav. H_2O ir NH_3 orbitalių modeliai.

3 tema. Organinių junginių struktūros ir jų vaizdavimas.

Paskutinis svarbus dalykas, kurį vertėtų išsiaiškinti prieš 3-ąją sesiją: kokie yra organinių junginių struktūrų vaizdavimo būdai. Organiniai junginiai yra tokie sudėtingi struktūros prasme, kad dažnai molekulinė formulė apie juos nieko nepasako. C-C jungčių energetinis tvirtumas, galimybė sudaryti ilgas anglies atomų grandines, π jungčių susidarymo galimybė užtikrina, jog organinių junginių yra daug ir įvairių. Štai molekulinę formulę C_4H_8 gali turėti net šeši skirtingi organiniai junginiai (29 pav.). Junginiai, kuriems būdinga ta pati molekulinė formulė, bet skirtingas atomų išsidėstymas molekulėje, vadinami **izomerais**.

Dažniausiai pasitaiko **struktūriniai izomerai:** tokie izomerai, kuriuose skiriasi atomų sujungimo tvarka. 1-butenas ir cis-2-butenas yra struktūriniai izomerai vienas kitam: jei 1-

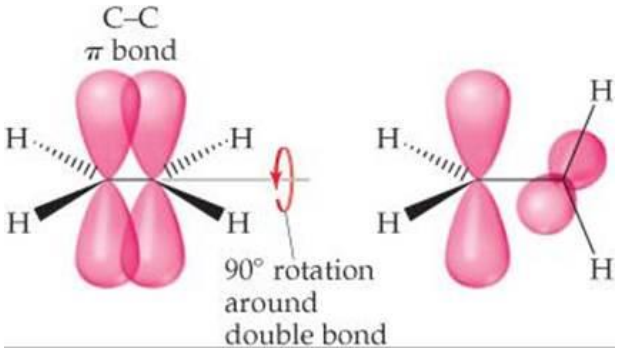
buteno atveju dvigubasis ryšys susidaro tarp pirmos ir antros anglies, tai cis-2-buteno atveju: tarp antros ir trečios anglies. Automatiškai pasikeičia ir prisijungtų vandenilių skaičius prie anglių. Atminkite, jog anglis gali sudaryti maksimaliai keturias jungtis!



29 pav. Šeši C_4H_8 izomerai.

2-metil-1-propenas ir metilciklopropanas irgi yra struktūriniai izomerai. Pastarajame vietoj dvigubo ryšio susidaro papildomas viengubasis ryšys tarp dviejų anglių, taip susidarant *trinariam ciklui* (arba uždarai trijų anglies atomų grandinei).

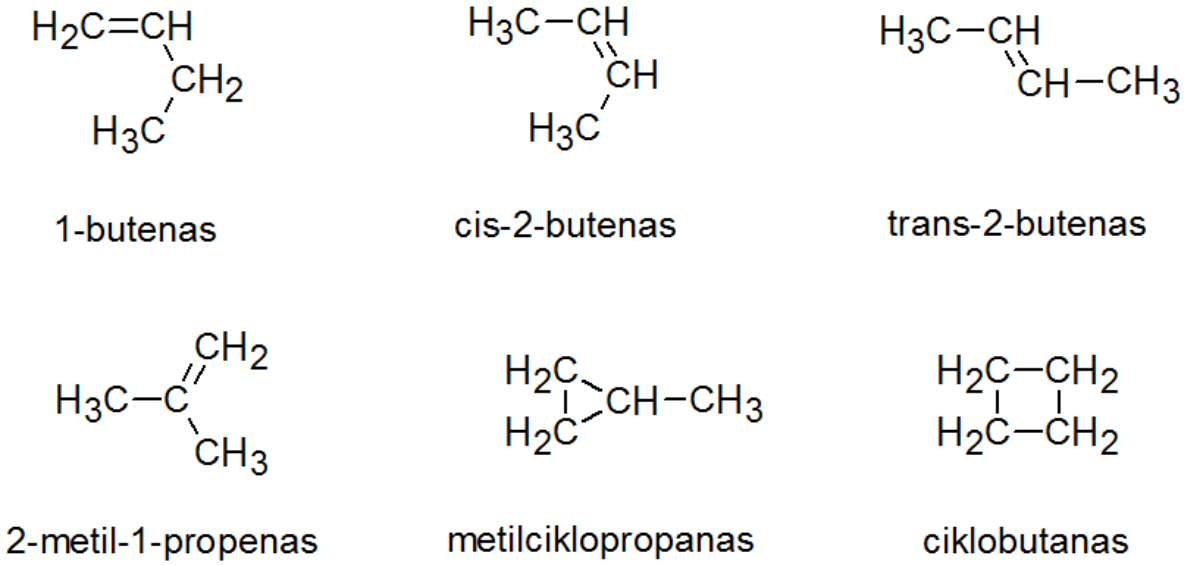
Bet būna ir **geometriniai izomerai**. Tai yra tokie izomerai, kuriuose atomų sujungimo tvarka nesiskiria, tačiau skiriasi pakaitų išsidėstymas aplink tam tikrus ryšius ir tas išsidėstymas negali keistis. Tokie izomerai yra cis-2-butenas ir trans-2-butenas. Kaip pastebėsime, jie struktūriškai nesiskiria: kraštinės anglys turi po tris H atomus, vidurinės sujungtos dvigubuoju ryšiu. Bet skiriasi tuo, jog cis-2-butene kraštinės anglys abi nukreiptos į vieną pusę (pagal 29 pav. į kairę) nuo dvigubo ryšio, o trans-2-butene kraštinės anglys yra į priešingas puses nuo dvigubo ryšio (29 pav. viena į kairę, kita į dešinę). Šis skirtumas yra neištaisomas, nes funkcinės grupės (organinėje chemijoje funkcinėmis grupėmis vadiname įvairias iš kelių atomų sudarytas grupes) apie dvigubąjį ryšį suktis negali. Sukimasis apie viengubą σ jungtį galimas, bet apie dvigubą ryšį sukimąsi varžo π jungtis: sukimosi metu iširtų abi π jungties sanklodos, tam reikia labai daug energijos, kurios molekulė neturi (30 pav.). Todėl, jei apie dvigubą jungtį atomų grupės išsidėsto skirtingai, susidaro geometriniai izomerai, kurių fizikinės ir cheminės savybės yra skirtingos.



30 pav. Sukimasis apie dvigubą jungtį negalimas dėl π ryšio suirimo.

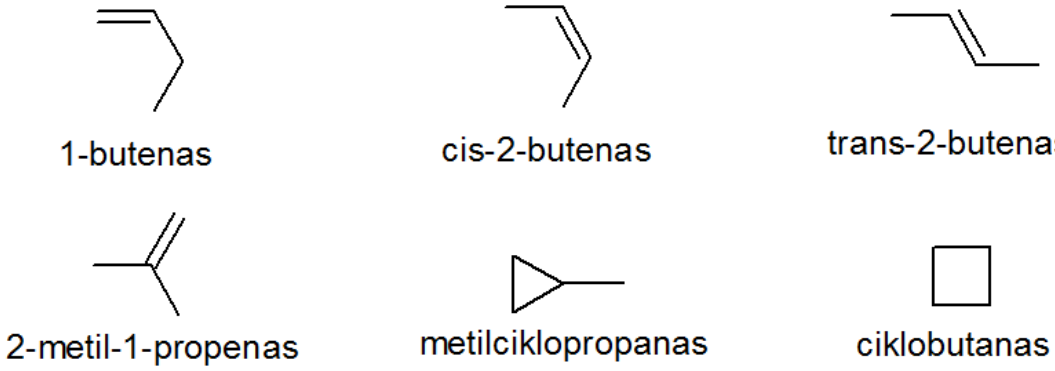
Taip pat dar būna ir erdviniai arba **stereoizomerai**, kurie tarpusavyje skiriasi tik pakaitų išsidėstymu erdvėje, bet juos aptarsime 3 sesijoje.

Kaip matome, organinius junginius tikslinga atvaizduoti struktūra, ne molekuline formule. Bet būna ir tokių didelių junginių kaip $C_{27}H_{44}O$ (vitaminas D_3). Atvaizduoti tiek daug atomų pilnoje struktūrinėje formulėje užimtų daug laiko. Todėl kartais naudojamos **sutrumpintos struktūrinės formulės**: jos nuo pilnų struktūrinių formulių skiriasi tuo, jog nevaizduojami C-H ryšiai (arba bet kurie kiti ryšiai su vandeniliu): vietoj to vandeniliai tiesiog prirašomi prie anglies, prie kurios prisijungę. Aukščiau pateiktų šešių izomerų sutrumpintos struktūrinės formulės pateiktos 31 pav.



31 pav. Šešių C_4H_8 izomerų sutrumpintos struktūrinės formulės.

Tačiau dažniausiai naudosime dar trumpesnį organinių molekulių vaizdavimą **skeletinėmis formulėmis**. Jose nežymimi net anglies atomai. Anglies atomus atspindi vietos, kuriose susiduria ryšiai arba kuriose baigiasi ryšiai. Vandeniliai, prisijungę prie anglies atomų, taip pat lieka nepažymėti, tačiau jų skaičių visada galime sužinoti iš 4 atėmę skeletinėje formulėje į tam tikrą anglį ateinančių ryšių skaičių (nes skeletinėje formulėje vaizduojami visi kiti, ne su vandeniliais susiję ryšiai). C_4H_8 izomerų skeletinės formulės vaizduojamos 32 pav.

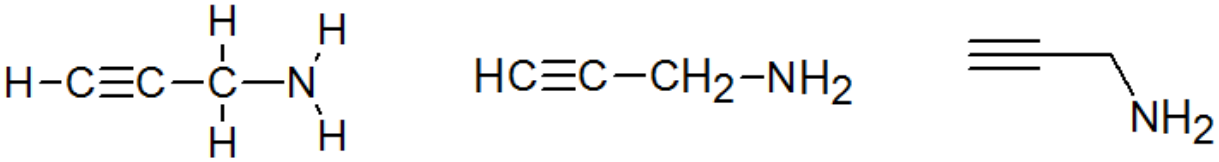


32 pav. Šešių C_4H_8 izomerų skeletinės formulės.

Tačiau skeletines formules reikia vaizduoti atsargiai, nes reikia paisyti molekulių geometrijos. Štai jei anglis sudaro viena dvigubąjį ryšį, vadinasi, ji yra sp^2 hibridizacijos, todėl būtinai ryšius aplink tokią anglį vaizduoti taisyklingo trikampio forma (geriausiai tas atsispindi 2-metil-1-propeno skeletinėje formulėje, kur aplink centrinę anglį C=C ir du C-C ryšiai išsidėsto

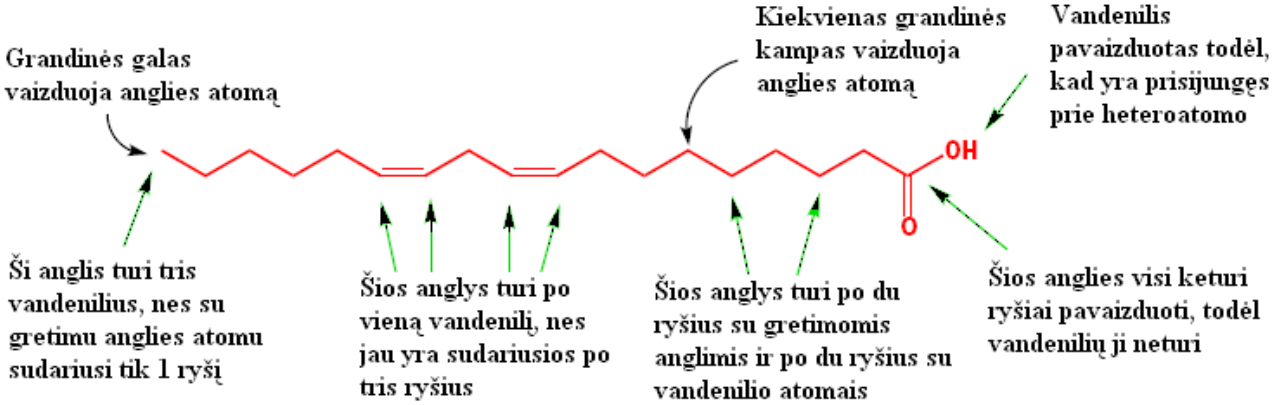
į taisyklingą trikampį). sp^3 hibridizacijos anglių ryšiai vaizduojami tiesiog buku kampu (iš tikrųjų kampas turėtų būti ~109°, bet iš akies tokio kampo nepamatuosi). Galiausiai, jei turime anglį su dviem dvigubaisiais ar vienu trigubuoju ryšiu, ji bus sp hibridizacijos. Tokiu atveju du ryšiai, kuriuos sudaro ta anglis, turi būti vaizduojami 180° kampu arba vienoje tiesėje.

Jei turime kitokį atomą nei anglis ar vandenilis (paprastai vadinamą **heteroatomu**) jį ir prie jo prisijungusius vandenilius skeletinėje formulėje užrašome pilnai, kaip tą darome sutrumpintoje struktūrinėje formulėje. 33 pav. pateiktos organinio junginio propargilamino struktūrinės formulės. Atkreipkite dėmesį, kad trigubasis ir viengubasis C-C ryšiai yra vienoje linijoje, o funkcinė $-NH_2$ grupė nukreipta buku kampu, nes ji yra prisijungusi prie sp^3 hibridizacijos anglies.



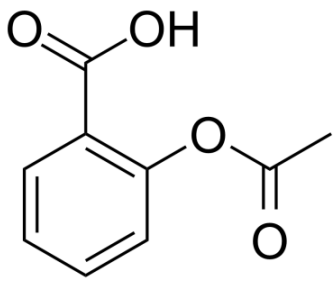
33 pav. Propargilamino pilna struktūrinė, sutrumpinta struktūrinė ir skeletinė formulės.

Apibendrintai skeletinių formulių vaizdavimo taisykles vaizduoja 34 pav.

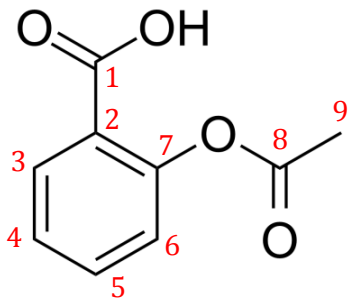


34 pav. Skeletinių formulių vaizdavimo taisyklių santrauka.

Pabaigai, išspręskime paprastą uždavinuką. Kokia 35 pav. pavaizduoto junginio (aspirino) molinė masė? Lengviausiai į šį klausimą atsakysime suskaičiavę visas anglis ir prie jų esančius vandenilius. Mes jau matome 4 deguonis ir vieną vandenilį pavaizduotus, dėl jų nekyla klausimų. O 36 pav. pavaizduotos 9 anglių pozicijos skaičiais 1-9. Pastebėsime, kad į 1, 2, 7 ir 8 anglis ateina po keturias jungtis, vadinasi, prie jų vandenilių nėra. Prie 3, 4, 5 ir 6 anglies yra po vieną vandenilį, nes į jas ateina po tris jungtis, o 4 – 3 = 1. Ir tik 9 anglis turi tris vandenilius, nes pavaizduota tik viena jungtis su 8-ąja anglimi. Sudėję visus vandenilius ir nepamiršę –OH grupės vandenilio gauname molekulinę formulę $C_9H_8O_4$. Aspirino molinė masė:



35 pav. Aspirino skeletinė formulė.



36 pav. Aspirino skeletinė formulė su sunumeruotais C atomais.

$M(C_9H_8O_4) = 12{,}011 \cdot 9 + 1{,}008 \cdot 8 + 15{,}999 \cdot 4 =$ **180,16 g/mol**

Namų darbų užduotys. (PAGALIAU!!!)

1. 1,1-dinitrometanas ($CH_2N_2O_4$) yra bespalvė skystos būsenos silpna rūgštis. Vandenyje ši medžiaga jonizuojasi, o susidariusi konjuguota bazė 1,1-dinitrometionidas ($CHN_2O_4^-$), turi ryškiai geltoną spalvą. Šio jono koncentraciją galime nustatyti naudodamiesi Beer-Lambert dėsniu:

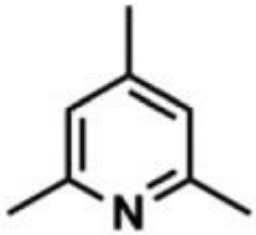
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Kur A – sugertis, ε – 1,1-dinitrometionido molinė sugerties konstanta, lygi 3162 $l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$, c – 1,1-dinitrometionido koncentracija ($mol \cdot l^{-1}$), l – tirto mėginio sluoksnio storis, lygus 1 cm.

0,88 g 1,1-dinitrometano ištirpinta 100 ml vandens ir nustatyta mėginio sugertis A = 1,10.

- **a)** Užrašykite 1,1-dinitrometano jonizacijos lygtį.
- **b)** Apskaičiuokite 1,1-dinitrometionido molinę koncentraciją.
- **c)** Apskaičiuokite 1,1-dinitrometano jonizacijos laipsnį duotame tirpale.
- **d)** Apskaičiuokite 1,1-dinitrometano jonizacijos logaritminę konstantą pK_a.

2. Gaminant buferį, 2,67 ml organinės bazės s-kolidino (ρ = 0,917 g/ml; pK_b = 6,57) ištirpinta 50,0 ml vandens, pridėta 9,0 ml 1M HCl ir atskiesta iki bendro 100 ml tūrio. s-kolidino skeletinė formulė duota dešinėje.



- **a)** Užrašykite s-kolidino molekulinę formulę.
- **b)** Užrašykite reakcijos tarp s-kolidino ir HCl lygtį.
- **c)** Apskaičiuokite gauto buferinio tirpalo pH.

3. Užrašykite šių druskų tirpaluose vykstančios hidrolizės jonines lygtis ir nurodykite šių druskų tirpalų terpę (rūgštinė, šarminė ar neutrali):

- **a)** $KClO_2$
- **b)** $(CH_3)_2NH_2I$
- **c)** $CH_3CHCHCOOLi$
- **d)** $ZnBr_2$
- **e)** NH_4NO_2

4. Bismuto gryninimo metu vykdoma bismuto (III) nitrato elektrolizė. Jos metu vyksta tokios puslygtės (jų standartiniai redukcijos potencialai pateikti dešinėje):

Bi^{3+} (aq) + $3e^-$ → Bi (k) $E^\circ = +0{,}31$ V

$2H_2O$ (s) → O_2 (d) + $4H^+$ (aq) + $4e^-$ $E^\circ = +1{,}23$ V

Atlikite šias užduotis:

- **a)** Sudėkite puslygtes ir užrašykite išlygintą elektrolizės lygtį.
- **b)** Kuris iš pateiktų procesų vyksta ant anodo?
- **c)** Elektrolizei naudojamas įtampos šaltinis turi viršyti reakcijos elektrovaros modulį. Kokios įtampos šaltinio reikia, jei visų medžiagų koncentracijos yra 1 mol/l ir daliniai slėgiai yra 1 bar, o temperatūra standartinė (T = 298 K)?
- **d)** Kokios įtampos šaltinio reikia, jei bismuto jonų koncentracija lygi 0,3 mol/l, o vandenilio jonų koncentracija lygi 0,05 mol/l? Deguonies dujų slėgis lygus 1 bar.

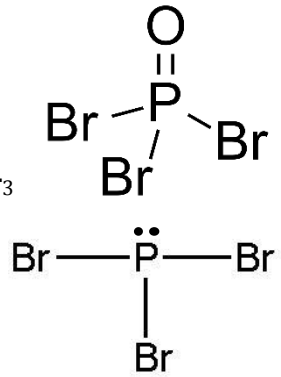
e) Elektrolizę ruošiames vykdyti 4 valandas naudodami 2,8 A elektros srovę. Kokią masę bismuto galėsime išgauti tokiomis sąlygomis?

5. Žemiau pateikta nežinomo elemento orbitalių energijos diagrama:

	s		p				d						f			
6	↑↓															
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑							
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
1	↑↓															

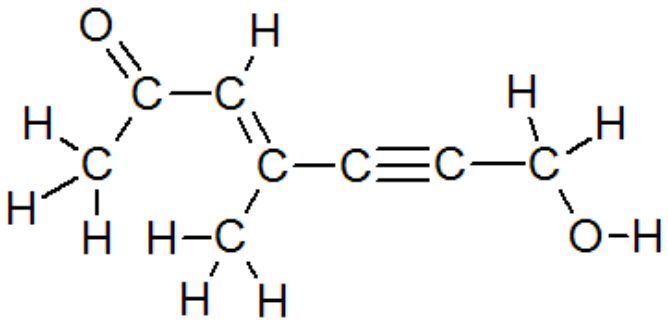
a) Koks tai cheminis elementas?
b) Kuriam periodinės lentelės blokui (s, p, d ar f) jis priklauso?
c) Kiek šio elemento atome yra elektronų, kurių orbitinis kvantinis skaičius l = 1?
d) Kiek šio elemento atome yra elektronų, kurių magnetinis kvantinis skaičius m_l = +3?
e) Užrašykite pilną ir sutrumpintą elemento elektronų konfigūraciją.
f) Pavaizduokite to elemento katijono, kurio krūvis +3, orbitalių energijų diagramą.

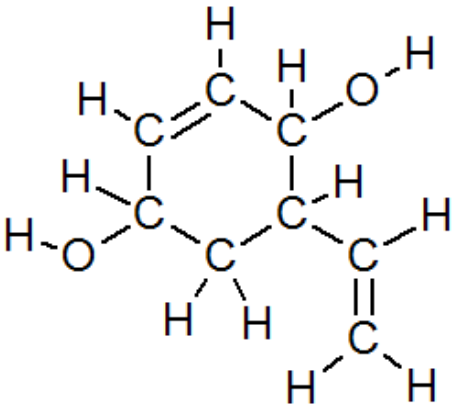
6. $POBr_3$ ir PBr_3 molekulių struktūrinės formulės pateiktos dešinėje.



a) Kiek σ ir kiek π jungčių yra $POBr_3$ molekulėje?
b) Kiek σ ir kiek π jungčių yra PBr_3 molekulėje?
c) Kokia yra fosforo atomo orbitalių hibridizacija $POBr_3$ molekulėje? Paaiškinkite, kaip nustatėte.
d) Kokia yra fosforo atomo orbitalių hibridizacija PBr_3 molekulėje? Paaiškinkite, kaip nustatėte.

7. Taisyklingai pavaizduokite žemiau pateiktų dviejų junginių skeletines formules. Ar jie yra struktūriniai izomerai?





Pabaiga!