

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення дисципліни «Хімія»
(розділ «Хімічний зв'язок»)
для студентів усіх спеціальностей

Затверджено
на засіданні Вченої ради
академії
Протокол № 10 від 18.12.09

УДК 54(07)

Методичні вказівки до вивчення дисципліни «Хімія» (розділ «Хімічний зв'язок») для студентів усіх спеціальностей / Укл. Н.П. Руденко. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2010. – 42 с.

Викладено ключові поняття, визначення і характеристики хімічного зв'язку, основи методу валентних зв'язків та методу молекулярних орбіталей. Описано напрямленість хімічних зв'язків і просторову будову молекул. Розглянуто особливості та характеристики йонного, металічного, водневого зв'язків та міжмолекулярних взаємодій.

Призначені для студентів усіх спеціальностей.

Друкується за авторською редакцією.

Укладач Н.П. Руденко, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний за випуск Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Рецензент С.М. Масленко, канд. техн. наук, доц. (НМетАУ)

Підписано до друку 01.11.2010. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір друк. Друк плоский. Облік.-вид. арк. 2,47. Умов. друк. арк. 2,44. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ

ВСТУП

Хімічний зв'язок значною мірою визначає будову молекул і тіла загалом, а отже, і властивості хімічних сполук, речовин і тіл.

Навчальний матеріал, присвячений хімічному зв'язку з погляду його природи, механізму утворення, характеристик та аналізу впливу його на будову молекул і властивості сполук є надзвичайно складним, і тому в даних методичних вказівках він розглядається коротко та спрощено – у формі найпростіших понять та визначень.

Природу хімічного зв'язку та механізм утворення молекул зумовлюють будова атома, стан електрона в ньому та вчення про періодичність. Отже, перед вивченням матеріалу слід ще раз уяснити такі поняття як: нормальний і збуджений стани атома; спарений і неспарений електрони та неподілена електронна пара зовнішнього (валентного) енергетичного рівня; розпаровування неподіленої пари електронів; потенціал та енергія йонізації; енергія спорідненості до електрона; електронегативність; ступені окиснення.

З погляду квантової механіки електрону з визначеною масою, зарядом та потенційною енергією в атомі відповідає тривимірною стоячою електромагнітною хвилею. Наявність граничних умов пов'язана з тим, що електрон **не залишає** атом та **рухається з кінцевою швидкістю**.

Наочно електрон розглядають як розливу в просторі навколо ядра хмарку **негативного** заряду, що дорівнює заряду електрона. Густина цього заряду у будь-якій точці простору пропорційна величині Ψ^2 (Ψ – хвильова функція в рівнянні Шредінгера, яка описує залежність амплітуди хвилі від координат електрона та з точки зору принципу невизначеності характеризує ймовірність перебування електрона в деякій точці простору).

Розподіл електронної густини в об'ємі ізольованого атома відрізняється від розподілу електронної густини того ж атома, який взаємодіє з іншими атомами в хімічній сполуці. Незмінними у сполуці залишаються лише ядро атома та найближчі до нього внутрішні орбіталі – **атомний кістяк**. Тому найпростішими структурними складовими хімічних сполук є не атоми, а ядра атомів та електрони. Отже, **молекула** – це фізично стійка система певного числа ядер і електронів, що закономірно розміщені в просторі та зв'язані хімічним зв'язком за допомогою валентних електронів.

В основі утворення хімічних зв'язків завжди лежить перерозподіл (делокалізація) електронної густини між двома або декількома центрами. Ця делокалізована зв'язуюча електронна густина притягується до відповідних центрів та притягує їх один до одного.

Усі теорії хімічного зв'язку в різний спосіб описують делокалізацію електронів та різними математичними методами знаходять хвильові функції молекул.

У **методі валентних зв'язків** будується така хвильова функція, яка описує обмін (або усупільнення) електронів, яке відбувається таким чином, що у просторі між атомами утворюється зона збільшеної електронної густини. Ця зона і забезпечує їх зв'язок.

У **методі молекулярних орбіталей** з одноелектронних атомних орбіталей будуються одноелектронні узагальнені молекулярні орбіталі, які охоплюють всю молекулу. Іншими словами, з двох рішень рівняння Шредингера для окремих атомів, що не взаємодіють між собою, отримують рішення для молекули.

Причина виникнення хімічного зв'язку зумовлюється можливістю зниження енергії вихідних атомів.

Утворення хімічного зв'язку завжди приводить до виникнення структур двох типів: а) замкнених, які називають молекулами; б) незамкнених, таких як кристали чи аморфні структури.

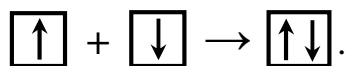
У залежності від характеру електронної густини виділяють три основних типи хімічного зв'язку: **ковалентний, йонний, металічний**. Існують ще такі види слабого міжчастинкового зв'язку як **водневий та вандерваальсовий**.

Для пояснення міжатомних та міжмолекулярних взаємодій у кристалах, рідинах та газах досить ознайомитися з цими п'ятьма типами хімічних зв'язків.

1. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

1.1. Умови утворення ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок виникає між неспареними електронами з антипаралельними спінами:



Підкреслимо, що утворення хімічного зв'язку зумовлене саме зниженням енергії, а не здатністю електронів з антипаралельними спінами до спаровування. Антипаралельність спінів створює умови для взаємодії тих електростатичних сил між електронами та ядрами, які визначають мінімізацію енергії зв'язування атомів у молекулі. На прикладі молекули водню (рис. 1.1) розглянемо сили, що діють у молекулах і зумовлюють зв'язування атомів.

Під час зближення двох атомів Гідрогену, спіни електронів яких напрямлені паралельно, енергія системи безперервно зростає (верхня крива). Сили відштовхування переважають, і молекула утворитися не може. При зближенні атомів з антипаралельними спінами між ними спочатку переважають сили притягання, внаслідок чого енергія системи «два ядра – два електрони» знижується. Мінімальне значення E_{\min} відповідає між'ядерній відстані r_0 (рівноважний стан). Після цього переважають сили відштовхування (нижня крива).

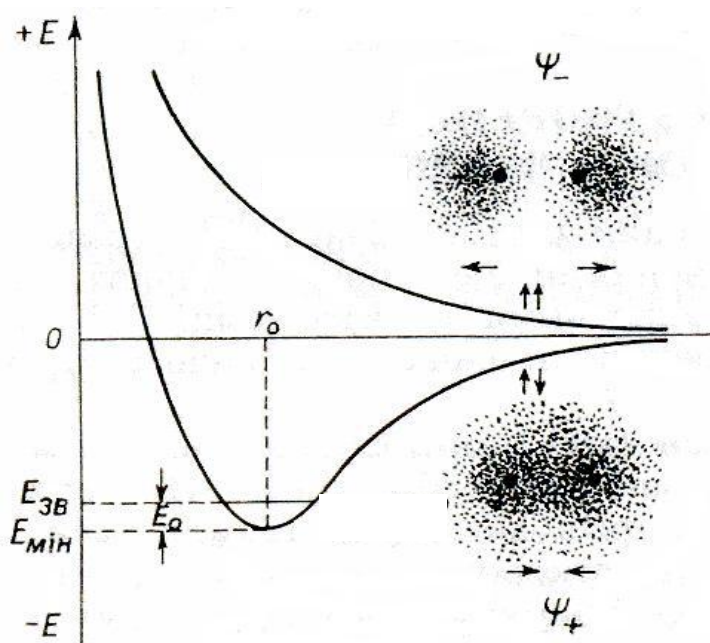


Рис. 1.1. Зміна потенціальної енергії та розподіл електронної густини при утворенні молекули водню (E_0 – поправка на значення коливальної енергії ядер)

Але щоб пара електронів виникла, потрібне перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену. При цьому відбувається істотний перерозподіл електронної густини у просторі зв'язування порівняно з простим накладанням електронних густин незв'язаних атомів, що перебувають на відстані зв'язку (рис. 1.2).

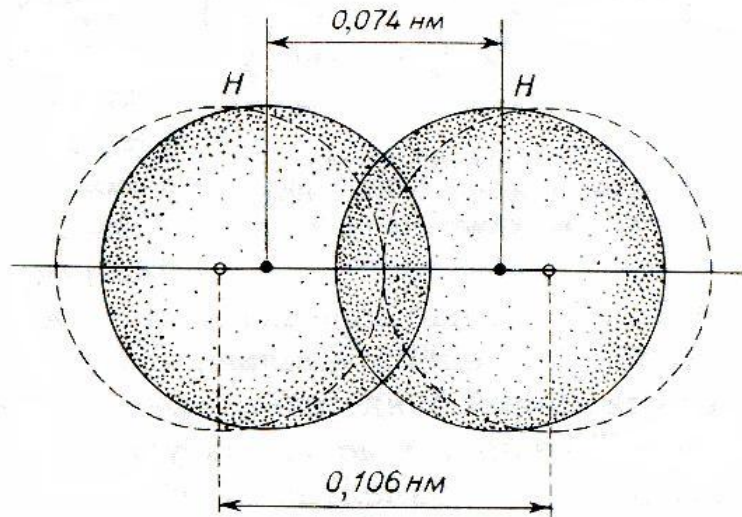


Рис. 1.2. Перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену в молекулі H_2

Відстань між центрами хімічно зв'язаних атомів називають **довжиною зв'язку**. У молекулі водню вона становить 0,074 нм.

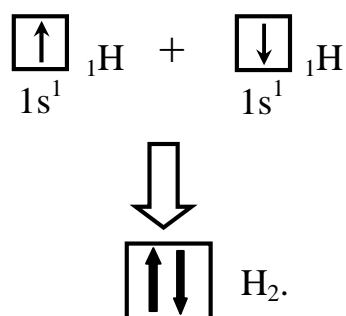
Ковалентний хімічний зв'язок виникає за двома механізмами: **обмінним** та **донорно-акцепторним**.

1.2. Механізми утворення ковалентного зв'язку

1.2.1. Обмінний механізм

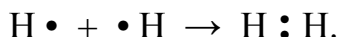
За обмінним механізмом кожний з атомів, що взаємодіють, віддає по одному електрону для спільної електронної пари:

а) мовою квантових комірок це буде виглядати у такий спосіб:



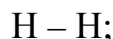
Нижче розміщення орбіталі H_2 підкреслює, що усупільнена електронна хмара має меншу енергію;

б) запис валентних електронів у вигляді крапок, що оточують символ елемента:



Дві розміщені поряд крапки означають пару електронів з протилежними спінами, що належать до однієї орбіталі;

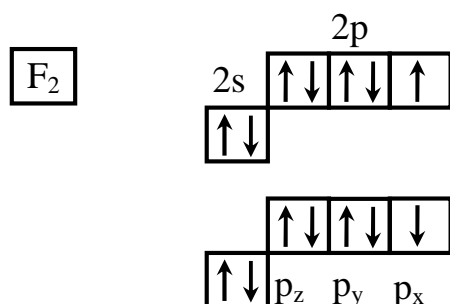
в) за допомогою рисок, що символізують усупільнену електронну пару:



г) за допомогою рисунка, який показує перекриття електронних хмар валентних електронів атомів, що взаємодіють.

Графічні електронні формули молекул та комплексних йонів, де для позначення узагальнених між атомами **зв'язувальних електронних пар** (хімічних зв'язків) використовують прямі лінії (валентні штрихи), а для позначення **неподілених пар** електронів використовують дві крапки, називають **л'юїсовими структурами** (валентними структурами, валентними схемами). Правило запису л'юїсових структур вимагає оточувати кожний елемент другого періоду октетом (вісімкою) електронів і тому називається **правилом октету**.

А як буде виникати ковалентний зв'язок, якщо електронні хмари вихідних атомів не сферичні (s-орбіталі), а схожі на гантелі (p-орбіталі)? Наприклад, як виникають молекули F_2 , S_2 , N_2 ?



Два атоми елемента Флуору мають енергетичні діаграми зовнішнього електронного рівня, на яких ми бачимо три квантових комірки. Дві з них заповнені парами електронів. А одна містить неспарений електрон. Зверніть увагу на спіни. Якщо вони антипаралельні, відбувається перекриття атомних орбіталей, схожих на гантель, якщо вони розміщені уздовж однієї лінії:



і два атоми Флуору існують вже у вигляді молекули F_2 (рис. 1.3). Міцність цього єдиного зв'язку – 155 кДж.

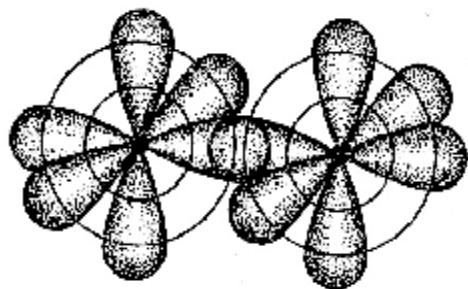
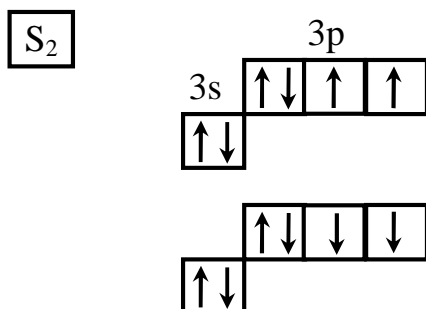
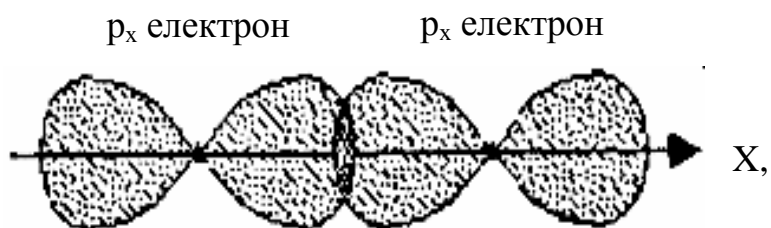


Рис. 1.3. Схема зв'язків у молекулі F_2

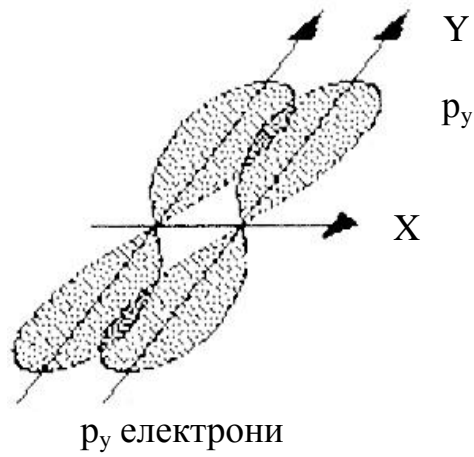
У двох атомів Сульфуру є вже по два неспарених електрони.



Перекриття буде відбуватися не тільки так, як у атома Флуору, вздовж лінії, яка з'єднує центри ядер атомів,



але й боковими частинами гантелі



У цьому випадку ковалентний зв'язок стає міцнішим, бо він **подвійний**, тому що його забезпечують дві електронні пари (рис. 1.4).

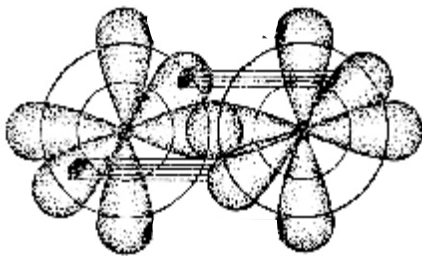
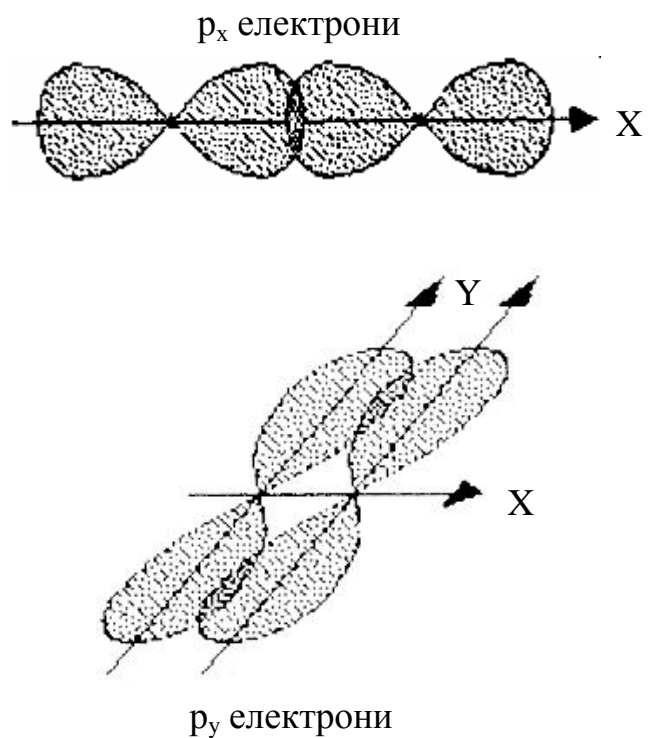
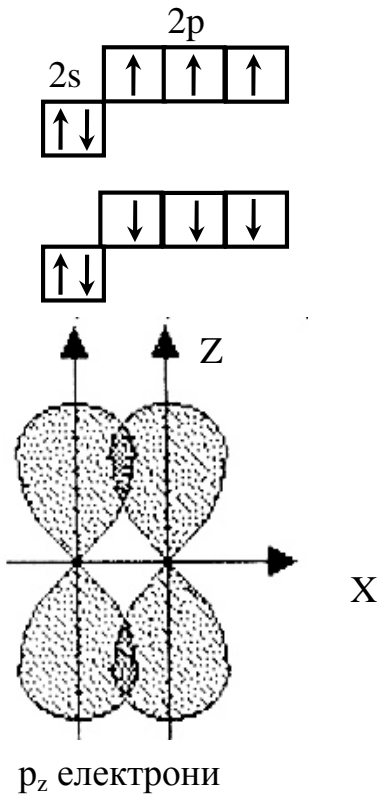


Рис. 1.4. Схема зв'язків у молекулі S₂

N₂ Ще міцнішим буде **потрійний** ковалентний зв'язок, який виникає в молекулі азоту. Нітроген має електронну конфігурацію атома 2s²p³, тобто наявність в основному стані трьох неспарених електронів (трьох одноелектронних p-орбіталей p_x, p_y, p_z).



За рахунок перекривання цих орбіталей утворюється молекула N_2 , будова якої показана на рисунку 1.5.

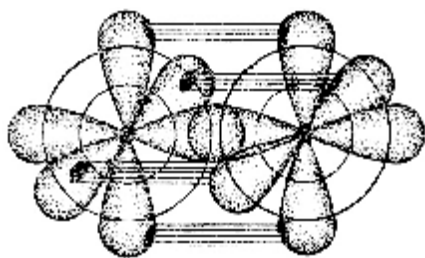


Рис. 1.5. Схема зв'язків у молекулі N_2

Це найбільш міцна з усіх двоатомних молекул елементів II періоду: середня енергія одного зв'язку в молекулі N_2 дорівнює 341 кДж.

Число електронних пар, які зв'язують атоми, визначають **кратність зв'язку**: одна електронна пара – це простий (одинарний) зв'язок; більш однієї – кратний. Підвищення кратності приводить до зміцнення зв'язку (більша енергія) та зменшення його довжини.

Особливість утворення сполук за обмінним механізмом – це **насичуваність**: одна орбіталь атома з неспареним електроном може утворювати тільки один ковалентний зв'язок.

Напрявленість ковалентного зв'язку обумовлена спрямованістю у просторі атомних орбіталей, які перекриваються. Залежно від способу перекривання та симетрії утворених орбіталей розрізняють сигма (σ -), пі (π -) та дельта (δ -) зв'язки.

Сигма-зв'язок здійснюється перекриванням орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує ядра атомів, тобто збігається з віссю симетрії орбіталей.

Цей зв'язок утворюють s_0 , p_0 , d_0 , f_0 -орбіталі та їх лінійні комбінації (магнітне квантове число $m_\ell = 0$). Оскільки для $m_\ell = 0$ здійснюються лише два стани електронів з $m_s = \pm 1/2$, то між двома атомами можливий лише один σ -зв'язок. Усі одинарні хімічні зв'язки – це σ -зв'язки.

Пі-зв'язок виникає при перекриванні орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра атомів. Його утворюють $p_{\pm 1}$, $d_{\pm 1}$, $f_{\pm 1}$ орбіталі та їх лінійні комбінації ($m_\ell = \pm 1$). Оскільки для $m_\ell = \pm 1$ та $m_s = \pm 1/2$ можливі чотири стани електрона, то кожний атом може утворювати не більше двох π -зв'язків. Пі-зв'язки розміщуються у двох взаємно перпендикулярних площинах.

Дельта-зв'язок утворюють лише орбіталі з $m_\ell = \pm 2$. Кожний атом може утворити два зв'язки за рахунок орбіталей $d_{\pm 2}$, $f_{\pm 2}$ та їх лінійних комбінацій. На

рисунку 1.6 показані приклади перекривання орбіталей при утворенні σ -, π -, δ - зв'язків.

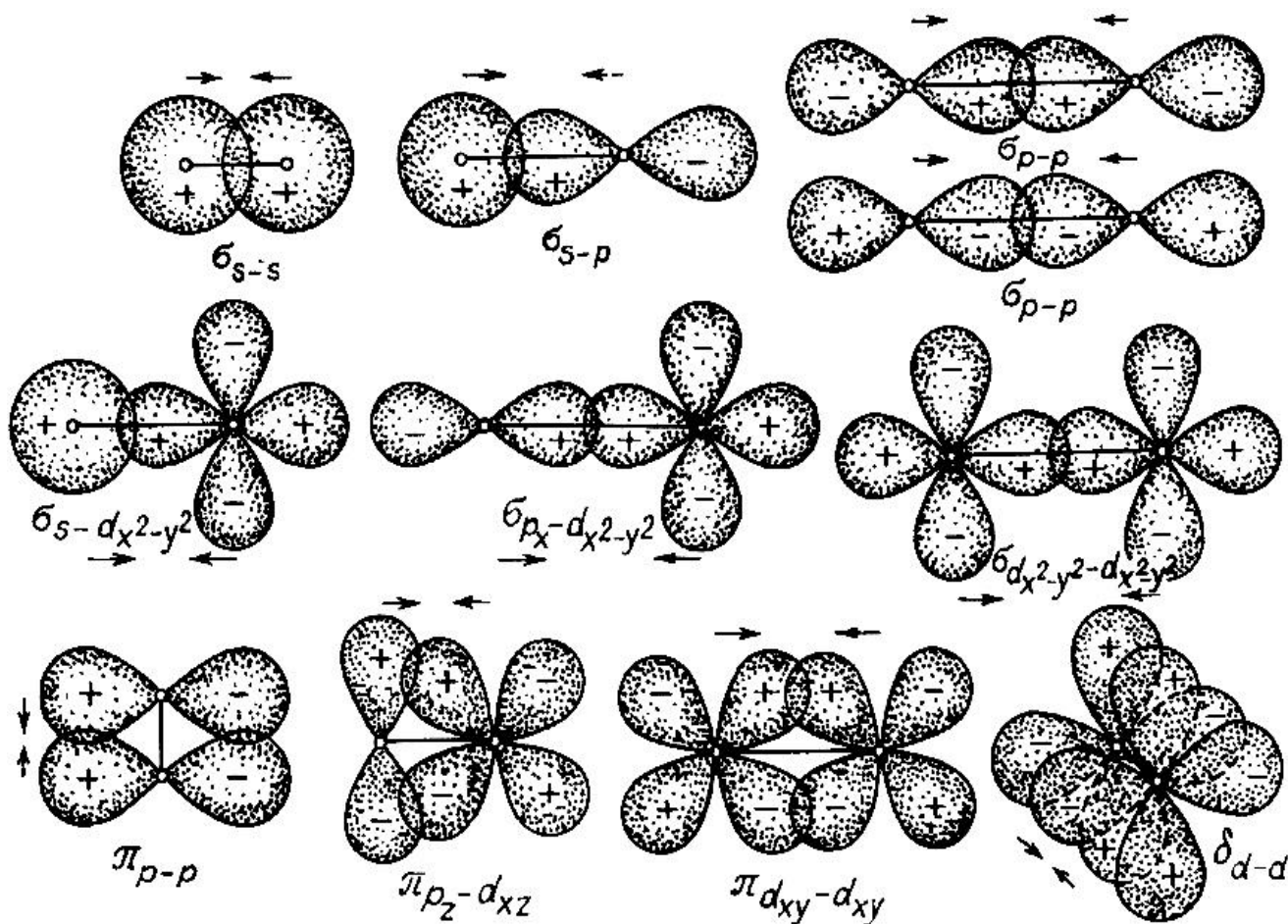
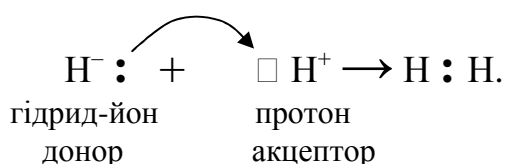


Рис. 1.6. Схема перекривання орбіталей при утворенні σ -, π -, δ - зв'язків:
 позитивне перекривання (зв'язування)

1.2.2. Донорно-акцепторний механізм

Інший механізм утворення ковалентного зв'язку – **донорно-акцепторний**. Такий зв'язок утворюється внаслідок переміщення неподіленої пари електронів одного з атомів (донора) на вільну орбіталь іншого атома (акцептор) для спільного користування.



Різновидом донорно-акцепторного механізму є **дативний механізм**, при якому один атом одночасно виступає і донором, і акцептором електронів.

Так аналог Флуору – Хлор утворює двоатомні молекули Cl_2 , в яких міцність зв'язку дорівнює 239 кДж. Збільшення міцності зв'язку порівняно з F_2 пояснюється кратністю зв'язків в цій молекулі (рис. 1.7).

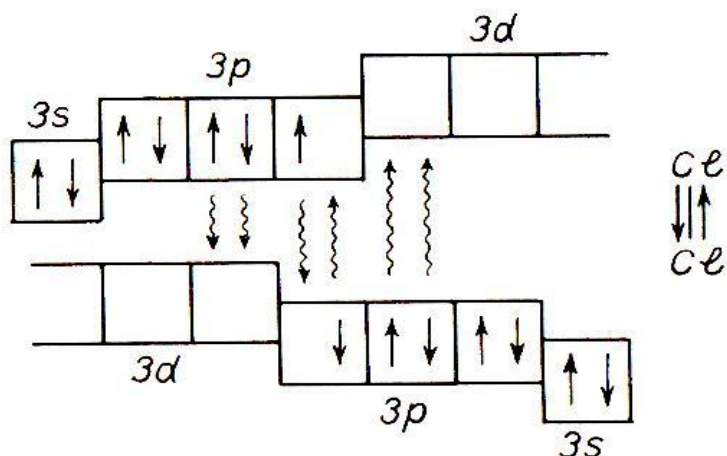


Рис. 1.7. Схема утворення зв'язків у молекулі Cl_2

На відміну від атомів Флуору, атоми Хлору мають вільні d-орбіталі. Хімічний зв'язок в молекулі хлору виникає не тільки за рахунок утворення σ_{p-p} зв'язків з двох неспарених $3p_x$ -орбіталей, але й за рахунок двоелектронної $3p_y$ -орбіталі одного атома Хлору та вільної $3d$ -орбіталі другого, утворюючи два додаткових π -зв'язки.

На цих прикладах розглянута електронна будова **гомоядерних молекул** – таких, що складаються з однакових атомів. На рисунку 1.8 показана схема валентних зв'язків у молекулі **гетероядерної** сполуки – CO.

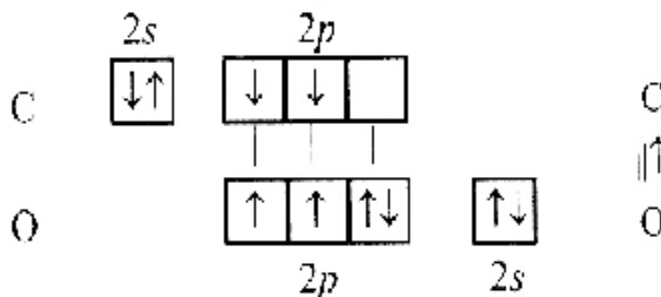


Рис. 1.8. Схема валентних зв'язків у молекулі CO

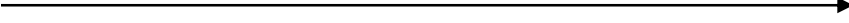
За рахунок двох неспарених $2p_x$ і $2p_y$ електронів кожного з атомів у молекулі CO утворюються по одному σ_{p-p} та π_{p-p} – зв'язку. Двоелектронна

p_z -орбіталь атома Оксигену та вільна p_z -орбіталь атома Карбону за рахунок донорно-акцепторної взаємодії утворюють третій ковалентний π_{p-p} – зв’язок.

Загальне число електронів, які приймають участь в утворенні хімічних зв’язків у молекулі CO, таке ж саме, як і в молекулі N_2 . Подібні молекули називають **ізоелектронними**.

Мірою міцності зв’язку є **енергія зв’язку**, що визначається кількістю енергії, яку треба витратити, щоб розірвати зв’язок, або виділенням енергії при утворенні сполуки з окремих атомів. Енергія розриву зв’язку позитивна; енергія утворення зв’язку така ж за значенням, але негативна за знаком. Для двоатомних частинок енергія зв’язку та енергія дисоціації збігаються. Для багатоатомних молекул користуються **середньою енергією зв’язку**. Для молекули AB_n середня енергія зв’язку $E(A-B) = \frac{E(AB_n)}{n}$.

Для визначення міцності хімічного зв’язку можна використати **відносні електронегативності (χ)** атомів. Наприклад:

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta\chi \rightarrow$	2,0	0,73	0,64	0,11
				
	Термодинамічна стійкість сполук знижується			

1.3. Полярність ковалентного зв’язку

Коли за допомогою ковалентних зв’язків утворюються молекули H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , електронні пари розташовані точно посередині між ядрами двох однакових атомів: $H : H$, $F : F$. Такий хімічний зв’язок називається **неполярним**. Набагато частіше зустрічаються різні атоми. Наприклад, атом Гідрогену та атом Флуору. Кожний має по одному неспареному електрону. Але ці електрони розміщені на різних по формі орбіталях: s-електрон атома Гідрогену рухається в кулеподібній електронній хмарі, а p-електрон атома Флуору обертається навколо ядра по витягнутій орбіталі, схожій на гантель. Та форма орбіталі не заважає взаємодії. Утворюється міцний ковалентний зв’язок. Тут важлива така особливість: атом Флуору має більшу електронегативність. Це значить, що його власні електрони міцно тримаються коло ядра і ніколи не відриваються від атома. Більш того, атом Флуору підтягує до себе й чужі

електрони. У даному випадку електрон атома Гідрогену. Як наслідок, електронна пара, що утворює зв'язок, зміщується до Флуору. Між атомами Н та F утворюється **ковалентний полярний зв'язок**. Молекула Н :F стає **диполем** (тобто часткою з двома електричними полюсами).

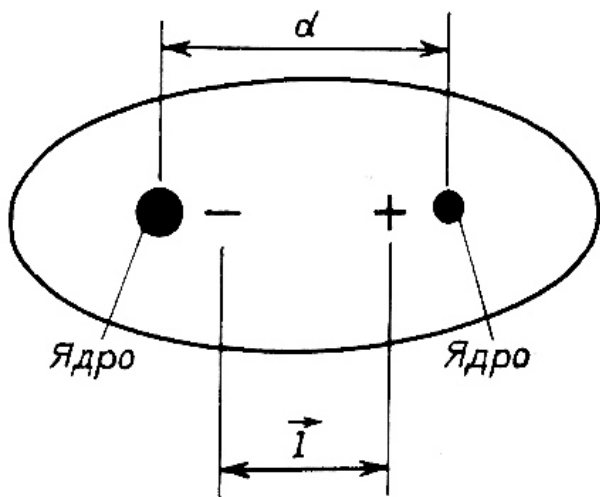


Рис. 1.9. Електричний диполь (мінусом і плюсом позначені центри тяжіння зарядів δ_{\pm}):
 d – довжина хімічного зв'язку, нм;
 l – довжина диполя, нм.

Основна характеристика диполя – дипольний момент μ (вимірюють у дебаях (Д), або кулон-метрах (Кл·м):

$$\mu = \delta \cdot \vec{l},$$

де δ – заряд полюса, Кл.

Полярність зв'язку (π) визначають за формулою:

$$\pi = \frac{l}{d}.$$

Чим більший дипольний момент, тим полярніший зв'язок:

	НСl	НBr	HI
$\mu \cdot 10^{-30}$, Кл·м:	3,44	2,64	1,26

→ зменшення полярності молекул

зі збільшенням протонного числа галогену.

Для двоатомних молекул полярність зв'язку та полярність молекули збігаються. Полярність багатоатомної молекули залежить як від полярності окремих зв'язків, так і від їх спрямованості. Загальний дипольний момент обчислюють за **правилом паралелограма**. Полярність молекули може змінюватися під впливом зовнішнього електричного поля та молекул, які її оточують. Властивості речовин залежать від полярності їх молекул. Речовини, утворені полярними молекулами, мають вищі температури плавлення та кипіння, добре проводять електричний струм у розчинах та розплавленому стані. Чим вища полярність розчинника, тим вища розчинність у ньому полярних сполук. Речовини, молекули яких неполярні, краще розчиняються в неполярних розчинниках (бензол, CCl_4 та інш.). Щодо донорно-акцепторного зв'язку, то можна було б очікувати, що цей зв'язок буде полярним. Але, слід зазначити, що, зазвичай, донори електронних пар – це елементи кінців періодів і тому електронегативні; вакантні орбіталі, навпаки, мають більш електропозитивні елементи. Пара електронів зміщується в бік більш електронегативного елемента (донора) і компенсує позитивний заряд, який на ньому утворився. Тому донорно-акцепторний зв'язок за своїми властивостями наближений до звичайного ковалентного зв'язку.

1.4. Просторова будова молекул

Стійкому стану молекули відповідає така геометрична структура, яка має мінімальну потенційну енергію. Геометрія молекули залежить від геометрії атомних орбіталей, що беруть участь в утворенні зв'язків.

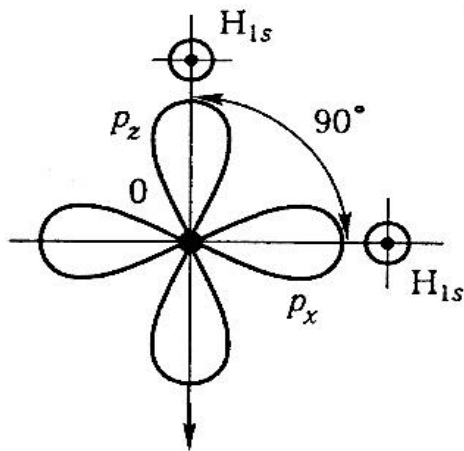
Геометрична конфігурація молекул зумовлюється просторовою напрямленістю ковалентних зв'язків взагалі та σ -зв'язків зокрема. Їх напрямленість характеризується кутами зв'язків. **Валентний кут молекули** – це кут між уявними осями, проведеними через ядра хімічно сполучених атомів, або між площинами, в яких є два однотипних зв'язки між атомами.

Утворення σ -зв'язків та просторова структура молекули води показані на рисунку 1.10.

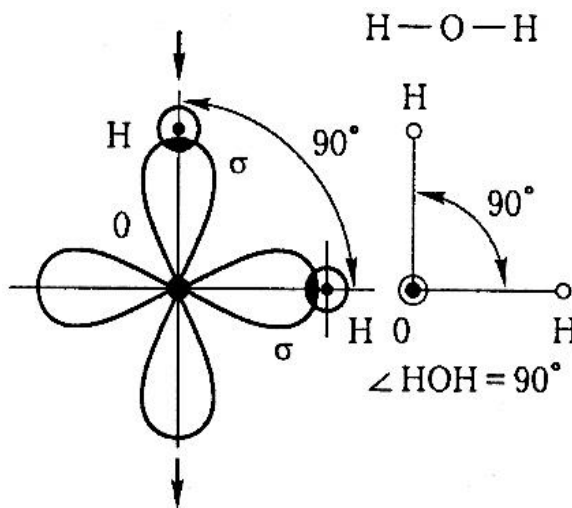
При утворенні молекули, форми та взаємне розміщення атомних орбіталей змінюються. Так кут між зв'язками О-Н в молекулі води повинен становити 90° . Насправді ж він дорівнює $104,5^\circ$ (аналогічна ситуація для молекули NH_3 та деяких інших). Для усунення протиріч між теорією та

експериментом на разі просторові структури атомів розглядають на основі двох концепцій: **гібридизації АО** та **відштовхування електронних пар**.

Вихідний стан АО атомів, що взаємодіють, Оксигену O + Гідрогену H:



Теоретично можлива (енергетично напружена) молекула і валентний кут між зв'язками:



$-E$ ↓ Енергія, що виділяється при стабілізації молекул

Енергетично стабільна (реальна) структура молекули і валентний кут між зв'язками:

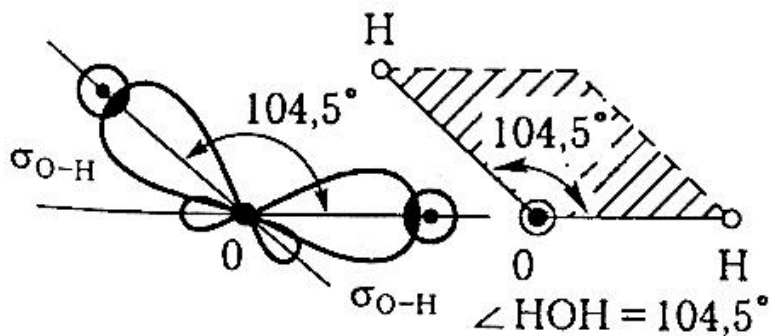


Рис. 1.10. Динаміка утворення σ -зв'язків $\sigma_{\text{O-H}}$ і просторова структура молекули води H_2O

1.4.1. Гібридизація атомних орбіталей

Зазначимо, що **гібридизація** не фізичне явище, а модель, **математичний спосіб**, який дозволяє кількісно описати реальну структуру молекули та її енергетику.

Відповідно до цієї моделі центральний атом в молекулі набуває збудженого стану. Електронні орбіталі такого атома різні за енергією, формою, просторовим розміщенням до збудження, стають однаковими за цими параметрами після збудження (гібридними ψ АО). Число гібридних орбіталей завжди дорівнює числу вихідних АО. Деякі види гібридних орбіталей, що утворюються з s - та p -вихідних орбіталей показані на рисунку 1.11.

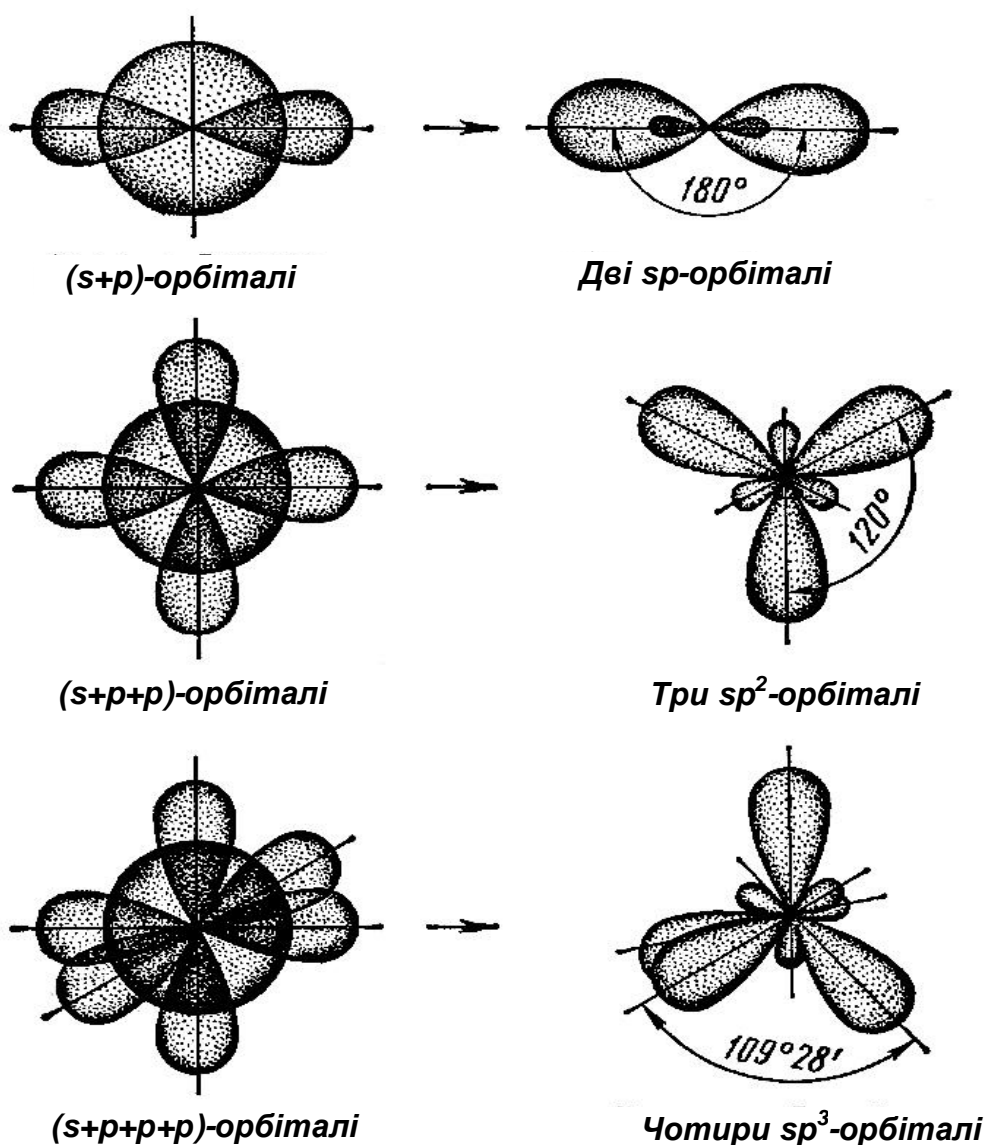
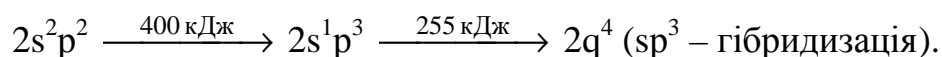


Рис. 1.11. Гібридизація валентних орбіталей

Головний чинник гібридизації – це той енергетичний вигравш, який стабілізує гібридний стан орбіталей, в результаті чого утворюється більш симетричний розподіл електронної густини та міцніші зв'язки.

Розглянемо енергетичні ефекти утворення молекули метану (CH₄). Атом Карбону в незбудженому стані має електронну конфігурацію 2s²p² (два неспарених електрони). При збудженні чотирьохвалентного стану один з 2s електронів займає вакантну 2p-орбіталь. Далі збуджені орбіталі 2s¹p³ переходять у гібридний стан – 2q⁴.



Ці два ступені збудження, які вимагають для здійснення 655 кДж, можуть відбутися тільки за умов, що подальший екзотермічний ефект утворення хімічних зв'язків перекриє їх. Дійсно, взаємодія гібридних орбіталей атома Карбону з чотирма атомами Гідрогену супроводжується екзо ефектом:



надлишок якого над ендоефектом гібридизації складає (– 1662) кДж, тобто на кожний С-Н зв'язок – 416 кДж.

У результаті утворюється міцна, симетрична, тетраедрична молекула CH₄.

Інші важливі умови гібридизації – **близкість між енергетичними рівнями** вихідних АО та відповідність вимозі **найбільшого перекривання орбіталей** атомів, що з'єднуються.

В атомах з малим зарядом ядра для гібридизації використовуються лише s- та p-орбіталі. Зі збільшенням заряду ядра різниця між енергіями s-, p-, d-орбіталей зменшується і вони можуть приймати участь у гібридизації.

Розглянемо геометричні конфігурації молекул, утворених елементами другого періоду періодичної системи – Be, B, C, що відповідають різним типам гібридизації центрального атома:

а) **sp-гібридизація.** Комбінація однієї s- та однієї p-орбіталі. Виникають дві sp-гібридні орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180°. Будова молекули

лінійна. На рисунку 1.12 показано утворення молекули BeCl_2 внаслідок sp -гібридизації центрального атома Be;

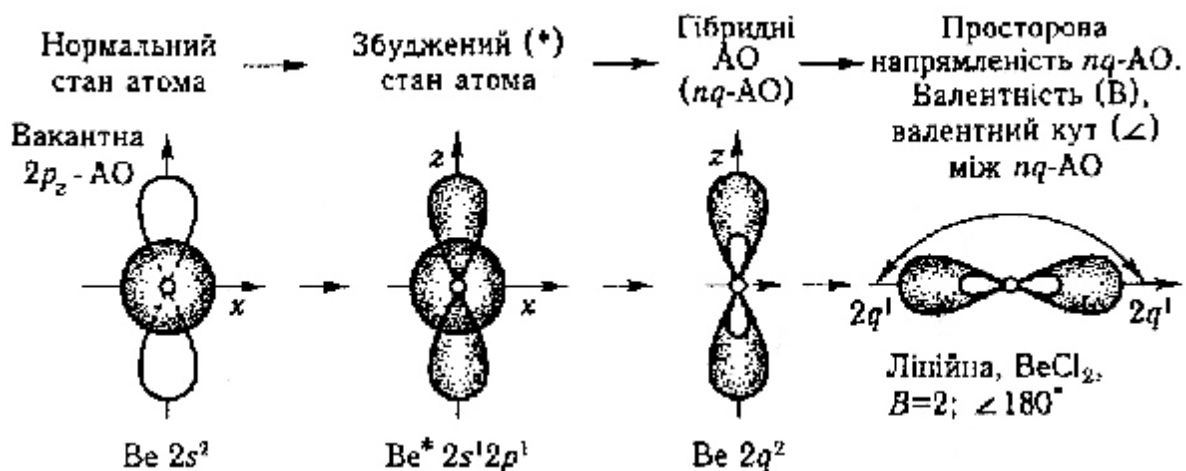


Рис. 1.12. Динаміка формування просторової структури молекул, утворених елементом другого періоду періодичної системи – Берилієм Be

б) sp^2 -гібридизація. Комбінація однієї s - та двох p -орбіталей. Утворюються три sp^2 -гібридні орбіталі. Будова молекули трикутна. На рисунку 1.13 показано утворення молекули BCl_3 внаслідок sp^2 -гібридизації центрального атома B;

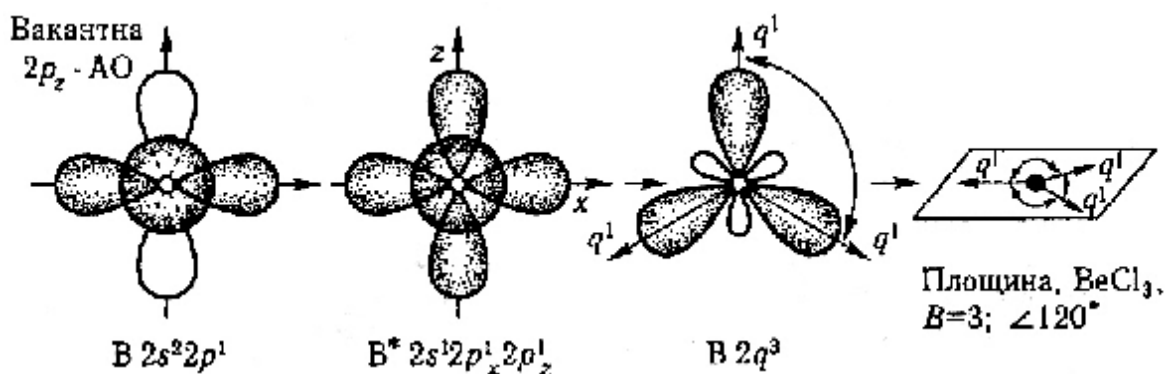


Рис. 1.13. Динаміка формування просторової структури молекул, утворених елементом другого періоду періодичної системи – Бором B

в) sp^3 -гібридизація. Комбінація однієї s - та трьох p -орбіталей. Чотири гібридні sp^3 -орбіталі утворюють тетраедр. Утворення у такий спосіб молекули CCl_4 показано на рисунку 1.14.

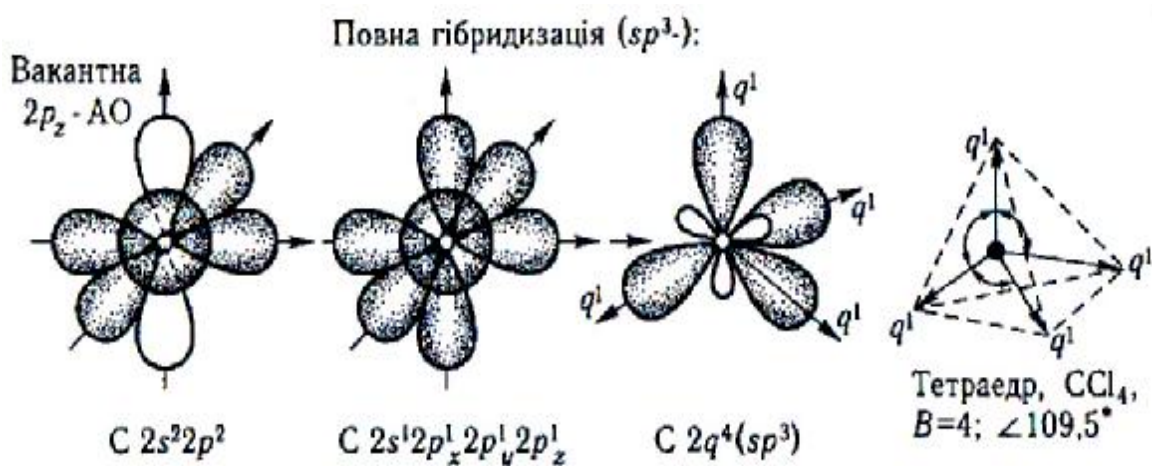


Рис. 1.14. Динаміка формування просторової структури молекул, утворених елементом другого періоду періодичної системи – Карбоном С

У елементів третього та наступних періодів в утворенні гібридних орбіталей можуть брати участь d- і f-орбіталі (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Просторові структури молекул

Тип гібридизації	Стеричне число	Розміщення електронних пар	Число		Структура і склад сполук	Приклади сполук	Полярність молекули
			ЗП	НП			
1	2	3	4	5	6	7	8
sp	2	Лінійне	2	0	Лінійна AX_2	BeH_2 , $BeCl_2$, CO_2	Неполярна
sp^2	3	Трикутне	3	0	Плоска тригональна AX_3 Кутова зігнута AX_2E	SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} SO_2 , O_3 , $SnCl_2$	Неполярна Полярна
sp^3	4	Тетраедричне	4	0	Тетраedr AX_4	CH_4 , CF_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-}	Неполярна
			3	1	Тригональна піраміда AX_3E	NH_3 , PF_3 , SO_3^{2-}	Полярна
			2	2	Кутова зігнута AX_2E_2	H_2O , H_2S , OF_2	Полярна
sp^3d	5	Тригонально-біпірамідальне	5	0	Тригональна біпіраміда AX_5	PCl_5 , PF_5 , AsF_5	Неполярна
			4	1	Неправильний тетраedr AX_4E	SF_4 , $TeCl_4$	Полярна
			3	2	T-подібна AX_3E_2	ClF_3	Полярна
			2	3	Лінійна AX_2E_3	XeF_2 , ICl_2^-	Полярна

Закінчення табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
sp^3d^2	6	Октаедричне	6	0	Октаедр AX_6	SF_6, PF_6^- , SiF_6^{2-}	Неполярна
			5	1	Квадратна піраміда AX_5E	IF_5, SbF_5^{2-}	Полярна
			4	2	Плоский квадрат AX_4E_2	XeF_4, ICl_4^-	Неполярна
sp^3d^3	7	Пентагонально-біпірамідальне	7	0	Пентагональна біпіраміда AX_7	IF_7	Неполярна
			6	1	Неправильний октаедр AX_6E	XeF_6	Полярна

Гібридизація електронних орбіталей не обов'язково поширюється на всі орбіталі атома. Інколи частина орбіталей лишається негібридною.

На рисунку 1.15 показана схема молекули етилену C_2H_4 . З чотирьох одноелектронних орбіталей атома Карбону ($2s^1p^3$) три орбіталі гібридні. Вони утворюють фігуру трикутника (sp^2 -гібридизація). Одна р-орбіталь лишається негібридною. Вона розташована перпендикулярно до площини трикутника. За рахунок гібридних sp^2 -орбіталей атом Карбону утворює три σ -зв'язки: два – з атомами Гідрогену і один – з другим атомом Карбону, який має аналогічно розташовану р-орбіталь.

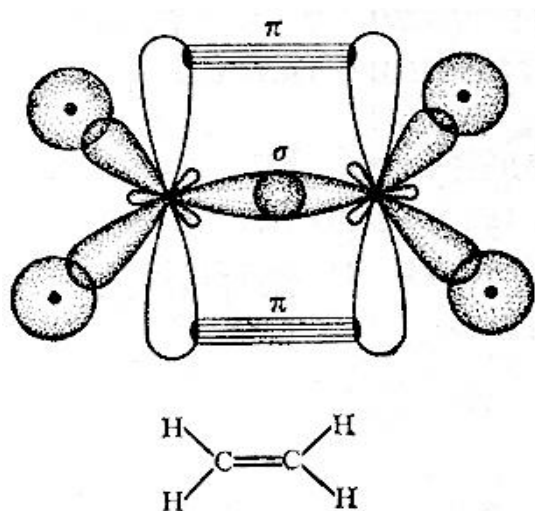


Рис. 1.15. Схема молекул з σ - та π -зв'язками при наявності sp^2 -гібридизації орбіталей атома Карбону

Негібридні р-орбіталі утворюють π -зв'язок, в результаті два атоми Карбону виявляються зв'язаними подвійним зв'язком.

Таким чином, sp^2 -гібридизація за участю негібридної р-орбіталі збільшує кратність зв'язку. Можна сказати інакше: при утворенні кратних зв'язків

кожний кратний зв'язок знижує гібридизацію на один порядок та спрощує форму молекули.

В молекулі ацетилену ($\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$) кожний атом Карбону утворює по два σ - та два π -зв'язки. Гібридизація атома Карбону – sp , молекула C_2H_2 лінійна. Для визначення просторової будови молекули, крім методу гібридизації, існує більш спрощений підхід – це **теорія відштовхування електронних пар валентної оболонки**.

1.4.2. Відштовхування валентних електронних пар

Сутність цієї теорії полягає в тому, що валентні електрони, як **зв'язувальні пари (ЗП)**, так і **незв'язувальні пари (НП)** – повинні бути розташовані навкруги відповідних ядер таким чином, щоб відштовхування між ними було мінімальним, тобто при максимальній віддаленості їх одна від одної.

При цьому слід враховувати різницю між зв'язувальними та неподіленими парами. Неподілена пара – це **власні електрони центрального атома**, вони локалізовані біля ядра. Зв'язувальні пари **розподілені вздовж зв'язку**. Електрони неподіленої пари сильніше відштовхуються один від одного і тому займають більший простір біля центрального атома.

Отже, неподілені пари сильніше відштовхують від себе зв'язувальні пари, ніж ті одна від одної:

$$(\text{НП} - \text{НП}) > (\text{НП} - \text{ЗП}) > (\text{ЗП} - \text{ЗП}).$$

Для того, щоб уявити просторову будову багатоатомної молекули AB_n , слід виконати таку послідовність дій:

- а) визначити число валентних електронів центрального атома А;
- б) визначити загальне число зв'язувальних та неподілених електронних пар, які оточують центральний атом – це **стеричне число (СЧ)**;
- в) визначити форму молекули. Уявно розподілити електронні пари симетрично навкруги центрального атома на однакових відстанях від нього та максимальних відстанях одна від одної. Якщо атом має одну або декілька неподілених електронних пар, то їм теж треба уявно виділити такі ж місця, як і зв'язувальним парам. Напрямки до зв'язувальних пар – це і є напрямки хімічних зв'язків (див. табл. 1.1).

Якщо центральний атом А не має неподілених пар електронів, то молекули мають ідеальні конфігурації. Однак, якщо такі пари є, то відбувається деформація ідеальної структури. Наприклад, сполука BF_3 (тип AX_3) має форму правильного трикутника, а молекула SnCl_2 (тип AX_2E з однією незв'язуючою парою Е) – зігнуту V-подібну форму з валентним кутом меншим за 120° .

Наявність у молекулі кратних зв'язків не впливає на передбачення її конфігурації.

Ці міркування пояснюють зменшення валентних кутів у ізоелектронному ряду молекул CH_4 , NH_3 , H_2O з однаковим стеричним числом ($\text{СЧ} = 4$).

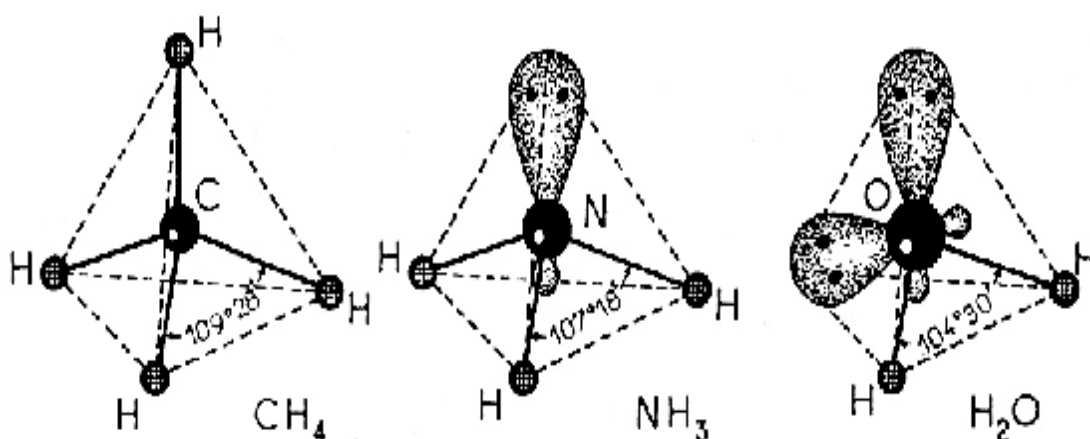


Рис. 1.16. Вплив електронних НП на структуру молекул: CH_4 – тетраедрична; NH_3 – тригонально-пірамідальна; H_2O – кутова

Зі зростанням електронегативності атомів, зв'язаних з центральним атомом, ЗП локалізуються у меншому об'ємі, що відповідно зменшує валентний кут: NH_3 (107°) та NF_3 (102°), H_2O (105°) та OF_2 (103°).

Вплив кратності на значення валентних кутів молекул зумовлюється тим, що електронна хмара подвійного чи потрійного зв'язку займає більший міжатомний простір порівняно з одинарним σ -зв'язком і тому чинить більшу відштовхувальну дію. Це приводить до збільшення кутів між зв'язками, з яких хоча б один є кратним. Наприклад, у молекулі COF_2 кути зв'язку $\text{F}-\text{C}-\text{O}$ (126°) більші, ніж кут зв'язку $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ (108°).

2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

В основі методу МО лежать уявлення про молекулу як єдину систему, а не сукупність атомів, що зберігають свою індивідуальність. Кожен електрон належить молекулі в цілому й рухається в усередненому полі всіх її ядер і електронів. На відміну від одноцентрової атомної орбіталі, молекулярна орбіталь – багатоцентрова, оскільки число ядер у молекулі не менше двох. Сукупність МО, заповнених електронами, визначає електронну конфігурацію молекули.

Точно визначити стан електрона в полі декількох ядер неможливо. Одним з найпоширеніших спрощень є метод МО-ЛКАО (**молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей**).

Звернемось до рисунків 1.1 та 1.2, на яких показана зміна потенціальної енергії системи, що складається з двох взаємодіючих атомів Гідрогену та зміна електронної густини внаслідок перекривання орбіталей.

Комбінація двох ядер та двох електронів більш стійка (менша енергія), ніж наявність двох ізольованих ядер, кожне зі своїм електроном. Взаємодія, яка робить молекулу H_2 стійкою – це притягання ядер до сконцентрованої між ними електронної густини. Для спрощення замінимо позначення атомної хвильової функції ψ_{1s} на $[1s]$, тоді електронну густину атома Гідрогену можна описати функцією $[1s]^2$. Молекулярну орбіталь побудуємо як суму двох атомних хвильових функцій атомів Гідрогену а та b: $1s_a + 1s_b$. Електронна густина ймовірності в такому вже молекулярному стані визначається як $[1s_a + 1s_b]^2$. Ця комбінація атомних орбіталей відповідає накопиченню електронної густини між ядрами, тобто утворенню хімічного зв'язку. Молекулярна орбіталь такого типу називається **зв'язувальною (ЗМО)** (рис. 2.1 а).

Якщо побудувати молекулярну орбіталь відніманням атомних орбіталей (таких, що мають протилежні знаки) $[1s_a - 1s_b]$, то хвильова функція змінює свій знак між ядрами, а $[1s_a - 1s_b]^2$ перетворюється в нуль на вузловій поверхні, яка розташована посередині між ядрами. Коли електрони перебувають на цій орбіталі, то ймовірність знайти їх на вузловій поверхні дорівнює нулю. Електронна густина у цьому випадку концентрується за межами між'ядерної ділянки, а електрони на такій орбіталі розштовхують ядра молекули.

Молекулярна орбіталь такого типу називається **розслаблювальною** (РМО) (рис. 2.1 б).

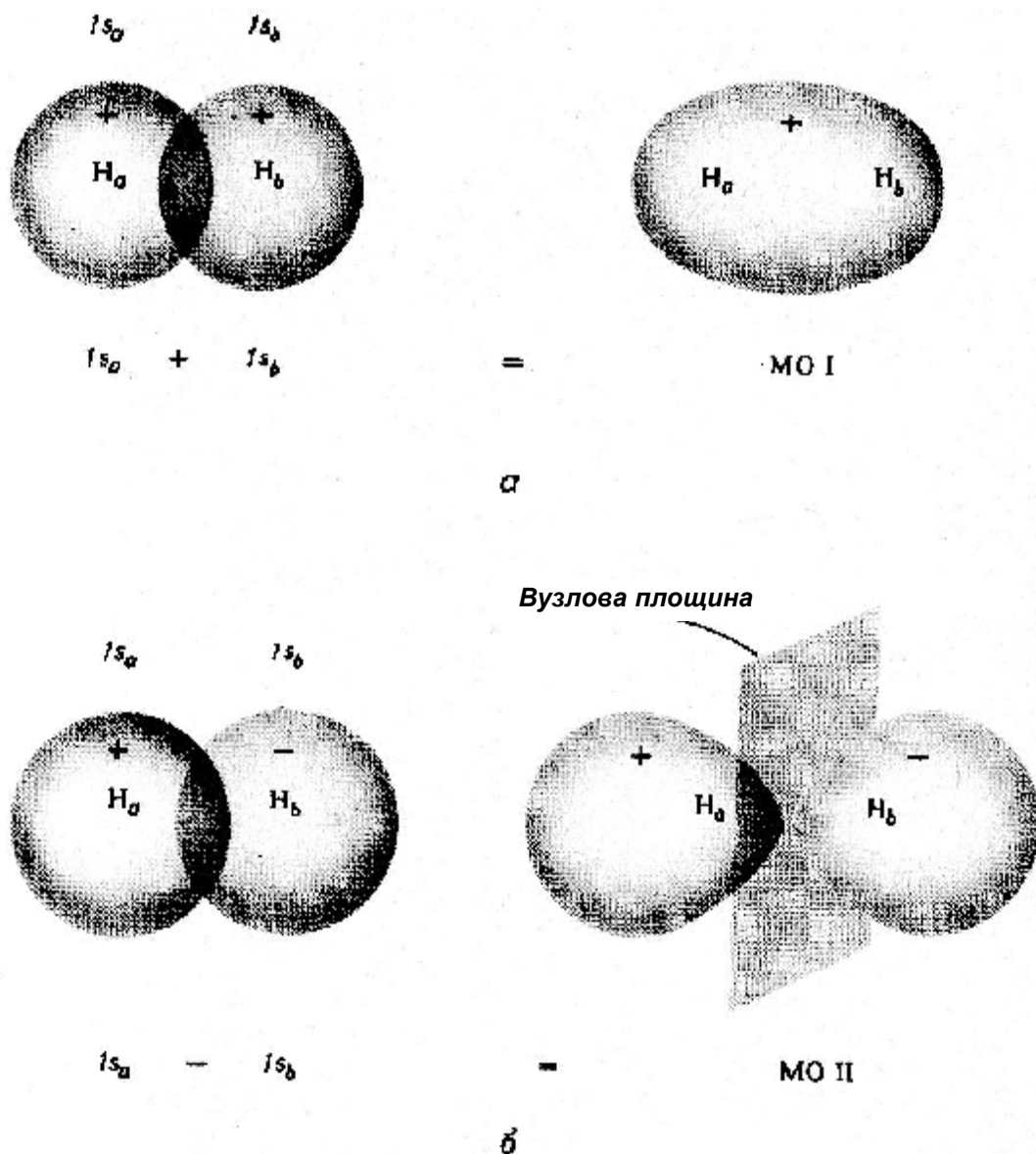


Рис. 2.1. Комбінації двох атомних 1s-орбіталей, що утворюють дві молекулярні орбіталі (МО)

Таким чином, з двох атомних орбіталей побудовано дві молекулярні орбіталі – одна зв'язувальна, а друга – розслаблювальна. На рис. 2.2 показані енергії зв'язувальної та розслаблювальної МО при рівноважній між'ядерній відстані (рівноважна довжина зв'язку). Вони порівняні з енергією електронів на 1s-орбіталях ізольованих атомів.

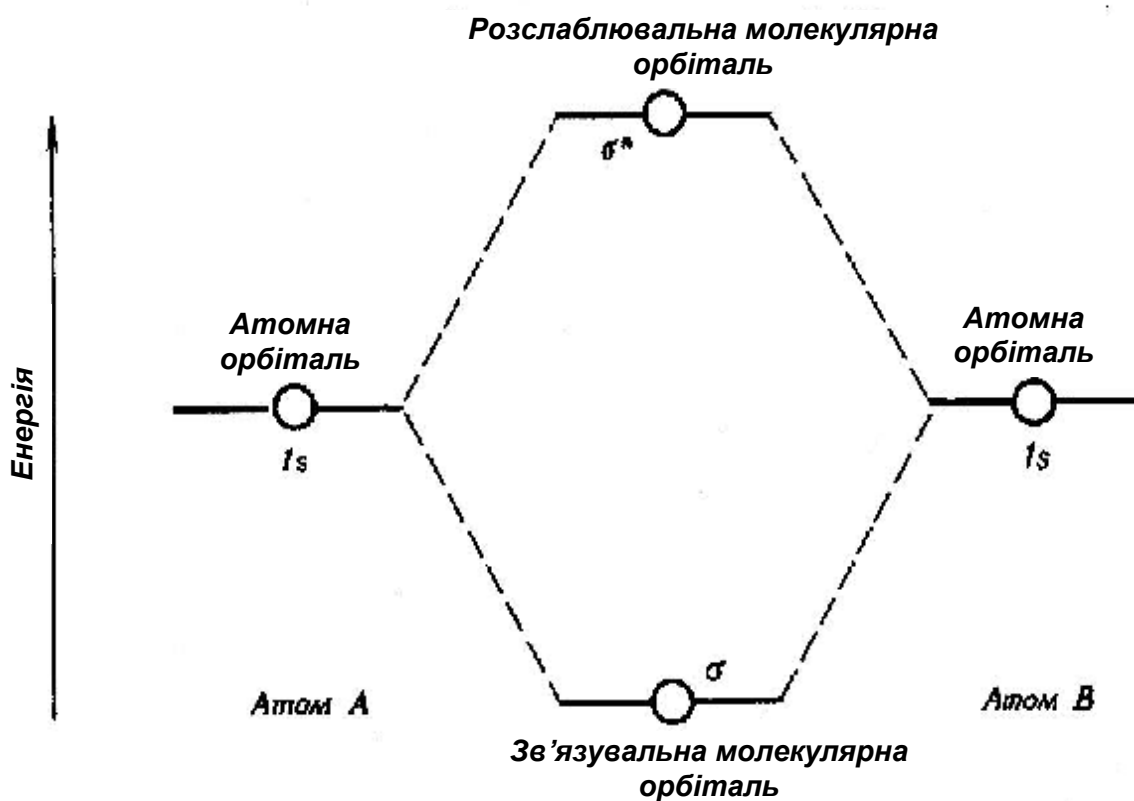


Рис. 2.2. Енергетика утворення зв'язку в молекулі H_2

Обидві молекулярні орбіталі симетричні відносно обертання навколо лінії, яка з'єднує ядра. Орбіталі з такою симетрією називаються сигма (σ)-орбіталями. Розслаблювальну орбіталь, на відміну від зв'язувальної, позначають значком * (σ^*). МО різних типів позначають символами σ , π , δ , ... по аналогії з позначенням АО: s, p, d, ... Молекулярні орбіталі π -типу при обертанні навколо між'ядерної осі молекули виявляються антисиметричними: **знак хвильової функції змінюється на протилежний**. При комбінації атомних $2p_x$ -орбіталей виникають молекулярні $\sigma 2p_x$ та $\sigma^* 2p_x$ орбіталі; при комбінації $2p_z$ та $2p_y$ АО утворюються однакові за енергією та формою $\pi 2p_y$, $\pi^* 2p_y$ та $\pi 2p_z$, $\pi^* 2p_z$ МО. Таким чином, молекулярні π -орбіталі двічі **вироджені енергетичні рівні**.

Відзначимо, що схему рівнів МО ми створюємо незалежно від числа електронів в молекулі, так само, як, наприклад, при побудові атома – спочатку одержуємо орбіталі, а потім заселяємо їх електронами. **Використання методу молекулярних орбіталей** для пояснення будови двоатомних, та ще більш складних молекул, можна коротко сформулювати таким чином:

1. Складання відповідних комбінацій АО для одержання набору МО. Загальна кількість МО завжди дорівнює числу вихідних АО.
2. З'ясування послідовності енергій цих МО (рис. 2.3).

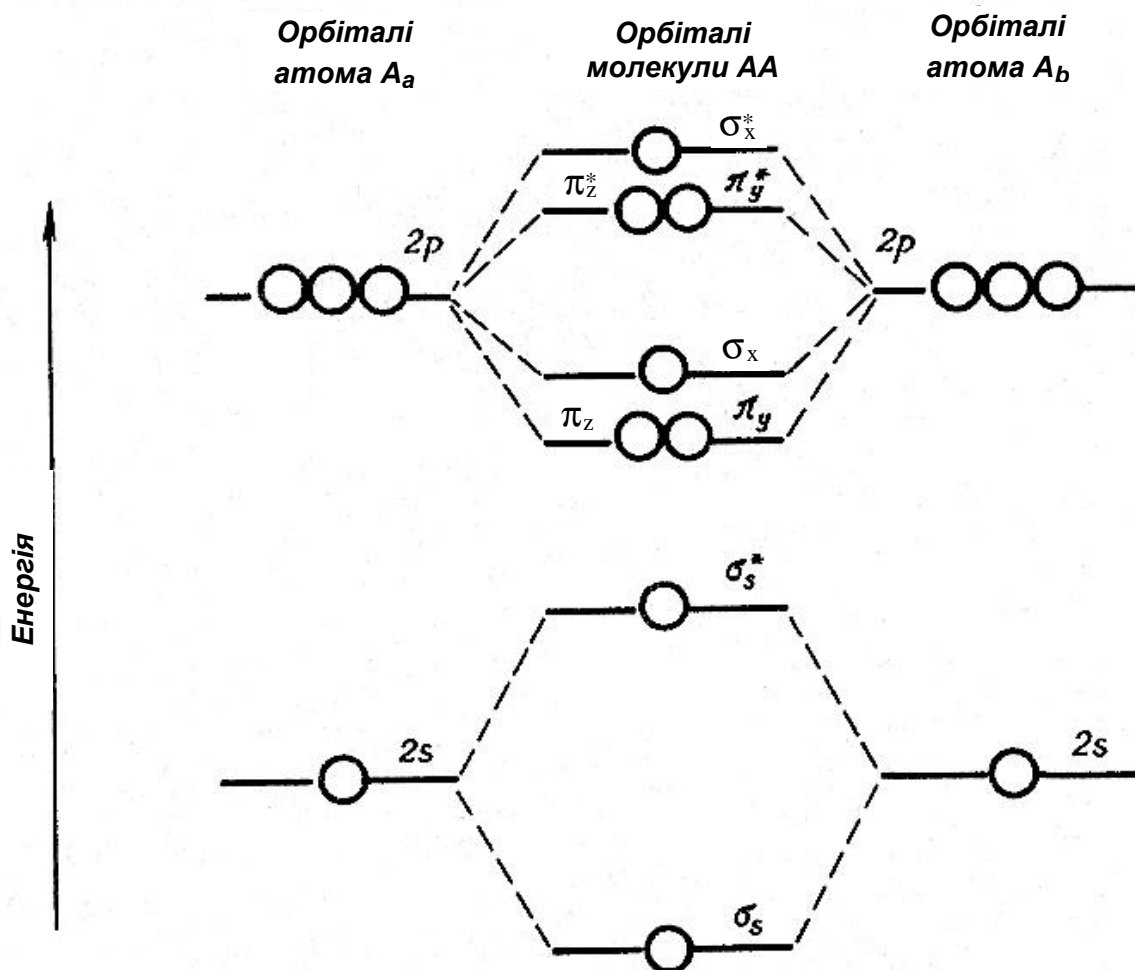


Рис. 2.3. Енергетичні рівні МО, що побудовані з атомних 2s- та 2p-орбіталей

Дослідження молекулярних спектрів показало, що орбіталі в молекулах елементів початку II періоду (до Нітрогену включно) розміщуються за порядком зростання енергії:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^* .$$

Для елементів кінця періоду порядок заповнення МО змінюється:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^* .$$

3. Заселення всіх електронів молекули по визначеним МО, починаючи з самої нижньої; на кожену МО можна розмістити максимум два електрони. Якщо

МО мають однакову енергію, то їх заповнення електронами здійснюється за правилом Гунда (на орбіталях з однаковою енергією електрони розміщуються поодинці).

4. Дослідження заповнених електронами орбіталей за їх зв'язувальним або розслаблювальним характером для визначення ефективного числа зв'язуючих електронів. (Деякі розслаблюючі орбіталі можуть мати нижчу енергію, ніж зв'язувальні, і тому заповнюються електронами раніше). Наявність двох некомпенсованих зв'язуючих електронів відповідає простому зв'язку моделі Л'юїса.

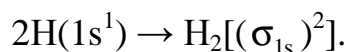
Вилучення електрона зі зв'язувальної МО знижує енергію зв'язку, а приєднання – підвищує. Електрон, що з'являється на РМО, послаблює зв'язок. Вилучення електрона з РМО зміцнює зв'язок між атомами.

Відповідно до метода МО порядок (кратність) хімічних зв'язків визначається числом зв'язувальних електронів (на ЗМО), які не скомпенсовані розслаблюючими електронами (на РМО). Якщо числа зв'язувальних і розслаблюючих електронів однакові, то зв'язок не утворюється і молекула не існує.

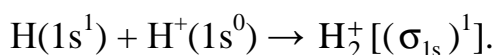
$$\text{Порядок зв'язку} = \frac{\text{Число зв'язувальних електронів} - \text{Число розслаблювальних електронів}}{2}.$$

Розглянемо у рамках теорії молекулярних орбіталей електронну будову деяких молекул та йонів.

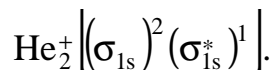
У разі утворення молекули водню обидва електрони з протилежними спінами заповнюють σ 1s-орбіталь:



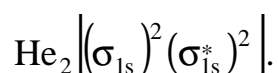
При утворенні молекулярного йона H_2^+ з атомної 1s-орбіталі на молекулярну зв'язувальну σ -орбіталь переходить один електрон:



У молекулярному йоні Гелію He_2^+ два електрони заповнюють зв'язувальну σ_{1s} -орбіталь, а третій електрон йде на розслаблювальну σ_{1s}^* -орбіталь:

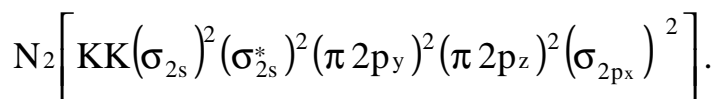


Гіпотетична молекула He_2 має конфігурацію:



Оскільки два розслаблювальних електрони компенсують дію двох зв'язувальних електронів, то така молекула існувати не може.

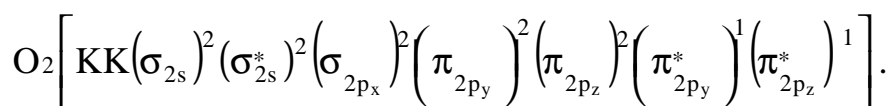
У молекулі N_2 в утворенні хімічного зв'язку беруть участь по два $2s$ і по три $2p$ -електрони від кожного атома Нітрогену. Чотири $2s$ -електрони заповнюють σ_{2s} та σ_{2s}^* -орбіталі й не беруть участі в утворенні зв'язку. Два з шістьох p -електронів розміщені на σ_{2p} -ЗМО, а чотири – на двох вироджених $\pi_{2p_{y,z}}$ -ЗМО:



Символ K означає наявність електронів на внутрішніх оболонках з $n = 1$, які не впливають на хімічний зв'язок.

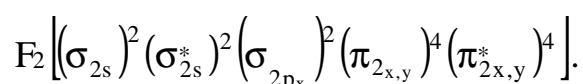
Отже, у молекулі азоту на вісім зв'язувальних електронів припадає два розслаблювальних, тобто порядок зв'язку дорівнює трьом. Відсутність неспарених електронів пояснює **діамагнетизм** молекули N_2 .

Порівняно з молекулою азоту молекула кисню має на два електрони більше. З восьми електронів лише шість можуть розміститися на трьох ЗМО, а два переходять на РМО. Електрони розміщуються на вироджених $\pi_{2p_y}^*$ – та $\pi_{2p_z}^*$ – орбіталах по одному. Електронна конфігурація молекули O_2 має вигляд:



Зверніть увагу, що послідовність енергетичних рівнів σ_{2p_x} та $\pi_{2p_{z,y}}$ змінилась. Метод МО дає змогу пояснити наявність у молекулі O_2 двох неспарених електронів, які зумовлюють **парамагнетизм** кисню. Надлишок зв'язувальних електронів становить чотири, отже, порядок зв'язку в молекулі O_2 дорівнює двом.

Молекула фтору має всього два некомпенсованих зв'язувальних електрони, що рівноцінно утворенню простого ковалентного зв'язку:

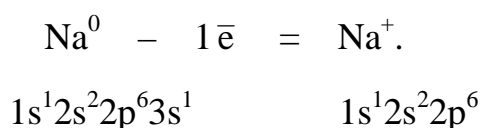


Молекула F_2 діамагнітна.

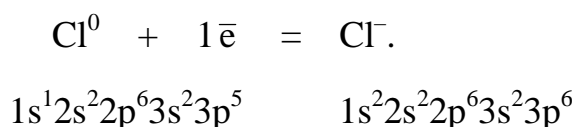
3. ВЛАСТИВОСТІ ЙОННОГО ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Розглянемо, який вигляд буде мати хімічний зв'язок, якщо його утворюють атоми дуже різні за електронегативностями – наприклад, лужний метал натрій та галоген хлор.

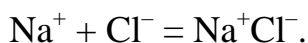
Атом Натрію легко віддає свій 3s-електрон і перетворюється на Натрій-катіон (Na^+), який має стійку електронну конфігурацію з восьми електронів, характерну для інертних газів:



Атом Хлору легко приєднує електрон, утворюючи при цьому Хлор-аніон (Cl^-). На зовнішньому енергетичному рівні теж виникає стійка електронна конфігурація $s^2 p^6$.



Протилежно заряджені частки притягуються електростатичними силами – виникає молекула, побудована за йонним типом (**йонний зв'язок**):



Йонні молекули можуть існувати тільки за високих температур у стані пари. За звичайних умов ці сполуки – тверді кристалічні речовини. Так кристал Натрій хлориду NaCl є сполученням великої кількості йонів Na^+ і Cl^- , які взаємно орієнтовані певним чином.

Йонний зв'язок досить міцний, а самі кристали – стійкі утворення з високими температурами плавлення і кипіння. У розплавах і розчинах вони виявляють електропровідність.

Визначальні особливості йонного зв'язку – **ненапрявленість** та **ненасичуваність**, що відрізняють його від ковалентного зв'язку.

Йонний зв'язок утворюють: сполуки типових металів з типовими неметалами; тверді гідроксиди типових металів: NaOH, KOH, RbOH; солі оксигеновмісних кислот та s-металів.

Сучасна теорія розглядає неполярний ковалентний, полярний ковалентний та йонний зв'язок як зв'язки однієї природи, які відрізняються один від одного тільки ступенем зсуву спільної електронної хмари, тобто поляризацією.

Для встановлення типу зв'язку А-В користуються різницею електронегативностей атомів А та В: $\Delta\chi_{\text{AB}} = \chi_{\text{B}} - \chi_{\text{A}}$. Чим більша ця різниця, тим сильніше електронна пара зв'язку зміщується в бік елемента В і тим полярнішим буде ковалентний зв'язок А-В.

$\Delta\chi$	$1,9 \div 3,24$	зв'язок йонний;
$\Delta\chi$	0	зв'язок ковалентний неполярний;
$0 < \Delta\chi < 1,9$		зв'язок ковалентний полярний.

4. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ

Деякі тверді речовини існують у вигляді **молекулярних кристалів**, тому що всі валентні орбіталі атомів, що їх складають, використані для побудови внутрішньомолекулярних зв'язків або зайняті незв'язуючими електронами.

Міжмолекулярні зв'язки, які утримують молекули разом в кристалі, називаються **вандерваальсовими**. Вони набагато слабші за внутрішньомолекулярні. Якщо йонні та ковалентні зв'язки мають енергію зв'язку ≈ 400 кДж·моль⁻¹, то вандерваальсові – до 2 кДж·моль⁻¹. Та вони мають набагато більше значення, ніж можна очікувати з величини енергії, бо утворюються у великій кількості.

Молекулярні кристали утворюють такі речовини, як, наприклад, водень, азот, йод, сірка, вода, більшість органічних сполук.

Міжмолекулярна взаємодія має електромагнітну і квантово-механічну природу і складається з сил притягання та відштовхування. Сили притягання є результатом дії трьох ефектів:

- а) взаємодії полярних молекул (**орієнтаційний**);
- б) збудження (індукція) полярними молекулами неполярних молекул з послідуною взаємодією їх диполів (**індукційний**);
- в) взаємодія неполярних молекул, яка виникає в результаті **дисперсійного ефекту**. Це найбільш універсальний тип вандерваальсових сил, оскільки зумовлюється взаємодією частинок за рахунок їхніх миттєвих мікродиполів, які виникають внаслідок флуктуації руху електронів і коливань ядер. Для неполярних частинок дисперсійні сили практично єдине джерело сил.

При тісному зближенні частинок починають виявлятися сили взаємного відштовхування електронних оболонок атомів. Ці сили більш близькодійочі, ніж сили притягання, і зменшуються при збільшенні відстані. Внаслідок урівноваження сил притягання та відштовхування кожному атому й кожній молекулі відповідає певний радіус – **вандерваальсовий**.

Відносні внески різних ефектів в енергію вандерваальсової взаємодії залежать від полярності та поляризованості молекул, що взаємодіють.

Між молекулами неполярних та малополярних речовин (інертні гази, CO) діють лише дисперсійні сили притягання. Зі збільшенням полярності (HCl,

NH₃, H₂O) збільшується частка орієнтаційних сил. Індукційна взаємодія має другорядне значення навіть для полярних молекул.

5. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Назва цього хімічного зв'язку показує, що в його утворенні приймає участь Гідроген. Це особливий тип зв'язку, який виникає між молекулами в тому випадку, коли атом Гідрогену безпосередньо зв'язаний з дуже електронегативними елементами (F, O, N). Електронегативність інших елементів порівняна з електронегативністю Гідрогену, тому полярність зв'язків E-H у цьому випадку невелика і водневі зв'язки не виникають.

Між атомом Гідрогену та сильноелектронегативним елементом утворюється полярний ковалентний зв'язок за умови появи молекули. Електронна хмара, яка належала Гідрогену, зсувається в бік елемента з високою електронегативністю, в результаті цього зміщення останній набуває негативного заряду, а ядро атома Гідрогену (протон) втрачає електронну хмару. Протон, який має дуже малий розмір, здатен взаємодіяти з неподіленими парами електронегативних атомів сусідніх молекул (електронегативний атом – донор, атом Гідрогену іншої молекули – акцептор).

На рисунку 5.1 показані можливості утворення водневих зв'язків в молекулах HF, H₂O, NH₃.

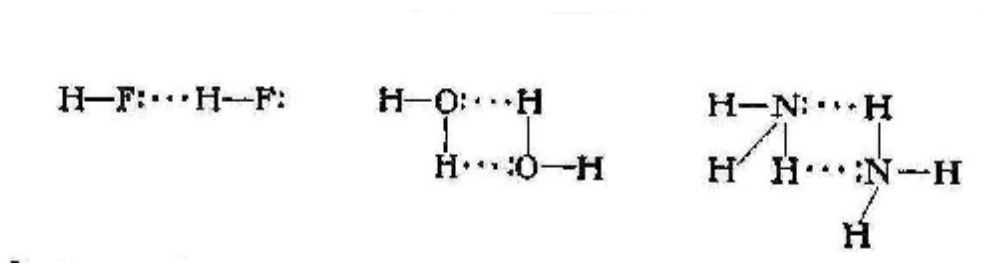


Рис. 5.1. Утворення водневих зв'язків в молекулах HF, H₂O, NH₃

Саме частково донорно-акцепторний характер водневого зв'язку багато в чому зумовлює структуру речовини в конденсованому стані, наприклад, структуру води (рідкої та льоду).

Енергія водневого зв'язку приблизно на порядок нижча, ніж енергія хімічного зв'язку, але в кілька разів вища за енергію міжмолекулярної взаємодії.

Водневий зв'язок значно впливає на хімічні й фізичні властивості органічних сполук, полімерів і білків. Існуванням водневого зв'язку пояснюється також і особлива роль води в живій природі.

6. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Металічний стан речовин суттєво відрізняє метали від усіх інших сполук у твердому та рідкому станах. Такі властивості, як висока електро- і теплопровідність; позитивний температурний коефіцієнт електроопору; здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск та непрозорість); висока пластичність; явище фотоефекту та інш. – все це властиво тільки металам. Природа хімічного зв'язку теж помітно відрізняється від вже розглянутих типів зв'язку.

Металічні кристали утворюють елементи, в яких число валентних електронів невелике порівняно з числом валентних орбіталей близьких за енергією. Як наслідок – **хімічний зв'язок дуже делокалізований**. На відміну від ковалентних і йонних сполук у металах невелике число електронів одночасно зв'язує велике число атомних ядер, тобто він **багатоцентровий**. Тому металічний тип зв'язку характерний лише для конденсованого стану речовини. У газуватому стані атоми всіх речовин, у тому числі й металів, зв'язані між собою тільки ковалентним зв'язком.

У вузлах кристалічної ґратки металів містяться катіони (атомні кістяки), зв'язані між собою узагальненими електронами (**електронний газ**), які рухаються в періодичному полі йонів та атомів. У кристалі металу між атомами виникають ковалентні зв'язки, які переміщуються в його масі й миттєво заміщують сили електростатичної взаємодії між утворюваними на мить йонами металу та його усупільненими електронами.

7. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У ЗАПИТАННЯХ ТА ВІДПОВІДЯХ

1. Запишіть електронні формули Л'юїса для атомів та йонів: Na, C, Si, Cl, Ca²⁺, K⁺, Ar, Cl⁻, S²⁻.

Відповідь: Na•; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}$; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Si}}}$; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$; Ca²⁺; K⁺; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Ar}}}$; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$ ⁻; $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$ ²⁻.

2. Якими будуть Л'юїсові структури двоатомних молекул та молекулярних йонів: O₂, CO, Li₂⁺, CN⁻?

Відповідь: $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$; $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$; Li•Li⁺; $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ ⁻.

3. Запишіть Л'юїсові структури для BaCl₂, H₂O та H₂O₂.

Відповідь: $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ ²⁺; H $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$; H $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ H.
Н

4. Запишіть Л'юїсову структуру для молекули S₂. Більша чи менша енергія зв'язку S₂ порівняно з енергією зв'язку молекули Cl₂?

Відповідь: $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Енергія зв'язку в молекулі S₂ повинна бути більшою, ніж в молекулі Cl₂ $\left(\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}} \right)$, оскільки в S₂ усупільнюються дві пари електронів, а в Cl₂ – тільки одна пара.

5. Поясніть, чому довжина зв'язку C-O в молекулі CO коротша за довжину зв'язку в CO₂?

Відповідь: $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$. Довжина зв'язку в CO менша, ніж

в CO₂, оскільки в CO усупільнені три пари електронів, а в CO₂ між кожною парою атомів усупільнюються тільки дві пари електронів.

6. Довжина диполя ℓ молекули HCl дорівнює $0,23 \cdot 10^{-8}$ см. Обчисліть дипольний момент (μ) молекули HCl.

Відповідь: Дипольний момент μ розраховують за формулою $\mu = \delta \cdot \ell$, де δ – величина електростатичного заряду $\delta = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (або А·с); $\ell = 2,3 \cdot 10^{-11}$ м.

$\mu = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,3 \cdot 10^{-11} = 3,43 \cdot 10^{-30}$ Кл·м = $(3,43 \cdot 10^{-30}) / (3,33 \cdot 10^{-30})$ Д = 1,03 Д (Дебая, причому 1 Д = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

7. Обчисліть полярність зв'язку в молекулі HJ, довжина зв'язку якої 0,16 нм, а довжина диполя – 0,008 нм.

Відповідь: Полярність зв'язку визначають за формулою $\pi = \ell/d = 0,008/0,16 = 0,05$ або 5 %.

8. Для якої з молекул H₂, O₂, HF, HJ, J₂ можна очікувати наявності дипольного моменту?

Відповідь: HF та HJ повинні мати дипольний момент. Решта молекул симетрична.

9. В якій послідовності буде збільшуватися ступінь йонності зв'язку в молекулах ClF, BrF, JF? В якій з молекул, BrF або JF, більший дипольний момент?

Відповідь: Ступінь йонності зростає зі збільшенням значення різниці електронегативності $\Delta\chi$ сполучених атомів. Тому вона зростає в ряду ClF < BrF < JF. Більший дипольний момент повинен бути у JF.

10. Яка гібридизація валентних орбіталей Ge в молекулі GeH₄? Чи буде ця молекула полярною?

Відповідь: sp³-гібридизація. Гібридні орбіталі орієнтовані до вершин тетраедра. Утворені σ -зв'язки полярні, але оскільки молекула симетрична, то в цілому вона неполярна.

11. Яка геометрія зв'язків навколо кожного з атомів Карбону в молекулі оцтової

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$$
кислоти H₃C–C–OH? Яка гібридизація атома Карбону в групі – CH₃? У групі

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$? Який із зв'язків С-О в молекулі оцтової кислоти найдовший?

Відповідь: В групі – CH₃ атом Карбону має sp³-гібридизацію; хімічні зв'язки розташовані навколо нього тетраедрично. У групі >C = O sp²-гібридизація, зв'язки розміщені у плоскому трикутнику. Зв'язок С–О в групі –С–О–Н найдовший, бо він простий.

12. Вкажіть гібридизацію валентних орбіталей центрального атома, геометричну форму та полярність кожної з молекул: а) CS₂; б) CBr₄; в) PF₃; г) H₂Te; д) SiH₄; е) SF₂; ж) BF₃; з) OF₂.

Відповідь:

а) CS₂: атом С має sp-гібридизацію; молекула лінійна, неполярна через наявність симетрії;

б) CBr₄: атом С має sp³-гібридизацію; молекула тетраедрична, неполярна через наявність симетрії;

в) PF₃: атом Р має sp³-гібридизацію з однією незв'язувальною електронною парою; молекула пірамідальна, полярна;

г) H₂Te: атом Те має sp³-гібридизацію з двома незв'язувальними електронними парами; будова молекули – кутова зігнута; молекула полярна;

д) SiH₄: атом S має sp³-гібридизацію; молекула тетраедрична, неполярна через наявність симетрії;

е) SF₂: атом S має sp³-гібридизацію з двома незв'язувальними електронними парами; молекула кутова зігнута, полярна;

ж) BF₃: атом В має sp²-гібридизацію; будова молекули – плоский трикутник, неполярна через наявність симетрії;

з) OF₂: атом О має sp³-гібридизацію з двома незв'язувальними електронними парами; молекула кутова зігнута, полярна.

13. Визначте тип гібридизації та будову молекул SO₃, SeO₃, TeO₃.

Відповідь: У цих молекулах утворюється шість зв'язків за рахунок гібридних орбіталей. Якби всі зв'язки були σ-зв'язками, то в утворенні цих зв'язків брали участь s¹p³d²-гібридні орбіталі. Але в цих молекулах є три (O = E = O)



σ - та три π -зв'язки, тому гібридизація знижується на три порядки, тобто фактично виявляється sp^2 -гібридизація. Форма такої молекули – плоский трикутник.

14. Визначте тип гібридизації та будову йонів SO_4^{2-} і PO_4^{3-} .

Відповідь: В йоні SO_4^{2-} $\left[\begin{array}{c} -O \quad \diagdown \\ \quad \quad S \\ -O \quad \diagup \end{array} \begin{array}{l} =O \\ =O \end{array} \right]$ центральний атом Сульфуру утворює

шість зв'язків з Оксигеном (чотири σ -зв'язки та два π -зв'язки). Гібридизація за наявності двох кратних зв'язків знижується на два порядки $s^1p^3d^2 \rightarrow sp^3$.

Форма йону – тетраедр. В йоні PO_4^{3-} $\left[\begin{array}{c} -O \quad \diagdown \\ \quad \quad P \\ -O \quad \diagup \\ -O \end{array} \begin{array}{l} =O \\ =O \end{array} \right]$ гібридизація знижується на порядок $s^1p^3d \rightarrow sp^3$. Форма йону – тетраедр.

15. Визначте геометричну будову кожної з означених молекул: CH_4 , BF_3 , NF_3 , H_2O , використовуючи метод відштовхування валентних електронних пар.

Відповідь:

CH_4 : Стеричне число (СЧ) = 4, незв'язувальних пар немає. Молекула симетрична – тетраедр.

BF_3 : СЧ = 3, будова молекули – плоский трикутник.

NF_3 : СЧ = 4 (є одна незв'язувальна електронна пара).

Будова – тетраедрична, але форма молекули – пірамідальна.

H_2O : СЧ = 4 (є дві незв'язувальні електронні пари).

Будова – тетраедрична, але форма молекули – кутова зігнута.

16. Поясніть закономірність, яка спостерігається в ряду температур плавлення наступних речовин, які складаються з тетраедричних молекул: CF_4 90К, CCl_4 250К, CBr_4 350К, CI_4 440К.

Відповідь: Вандерваальсові сили притягання сильніші між більш важкими атомами галогенів.

17. Кристали якого типу утворюються з молекул BF_3 та NF_3 ? Які міжмолекулярні взаємодії мають найбільше значення в кожному випадку?

Відповідь: BF_3 та NF_3 утворюють молекулярні кристали. В NF_3 найважливіші диполь-дипольні (орієнтаційні) та вандерваальсові взаємодії. В BF_3 , окрім цих сил, повинні виявлятися донорно-акцепторні взаємодії між неподіленими парами електронів на атомах Флуору (донор) та орбіталями атомів Бору (акцептор) в інших молекулах.

18. Виходячи зі структури графіту, поясніть: а) модель зв'язку якого типу найкраще описує зв'язування усередині кожного шару структури графіту; б) до якого типу належить зв'язок між шарами структури графіту; в) графіт, на відміну від алмазу, дуже м'яка речовина, але, як і алмаз, має високу температуру плавлення. Чому це так?

Відповідь: а) неметалічний ковалентний зв'язок; б) вандерваальсовий зв'язок; в) вуглецеві шари в графіті ковзають один відносно другого тому, що зв'язок між ними слабкий; плавлення потребує великої перебудови сильних ковалентних зв'язків усередині шарів атомів Карбону, тому температура плавлення графіту така ж висока, як і у алмаза.

19. У якій з молекул CS_2 чи H_2S більший дипольний момент?

Відповідь: Оскільки молекула CS_2 лінійна, то диполі зв'язків C-S компенсують один одного; дипольний момент молекули дорівнює нулю. Молекула H_2S зігнута, тому диполі зв'язків H-S не компенсують один одного. Загалом H_2S має дипольний момент.

20. Поясніть значення дипольних моментів: $\text{NH}_3 = 1,47\text{Д}$; $\text{PH}_3 = 0,55\text{Д}$; $\text{NF}_3 = 0,23\text{Д}$.

Відповідь: Усі три молекули мають тригонально пірамідальну будову (атоми N та P sp^3 -гібридизовані), тому дипольні моменти їх зв'язків не компенсують один одного. Молекула NH_3 має максимальний дипольний момент, оскільки зв'язок N-H найполярніший (його утворили атоми з найбільшою різницею електронегативностей); менш полярний зв'язок P-H і мінімальна полярність зв'язку N-F.

8. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Обчислити полярність сполуки HBr , якщо довжина диполя її молекули становить $0,018 \text{ нм}$, а довжина зв'язку – $0,144 \text{ нм}$.

(Відповідь: $\pi = 12,5 \%$).

2. Дипольний момент сполуки $\text{KCl} - 3,42 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$, довжина зв'язку – $0,267 \text{ нм}$. Обчислити ступінь іонності.

(Відповідь: $\pi = 80 \%$).

3. В якій з наведених речовин наявний йонний тип хімічного зв'язку: а) Cu ; б) KBr ; в) OF_2 ; г) SiH_4 ; д) P_2O_5 ?

(Відповідь: б).

4. В якій з молекул H_2Se чи H_2O менший дипольний момент?

(Відповідь: H_2Se).

5. Метод відштовхування валентних електронних пар дозволяє передбачити: а) довжину зв'язку; б) енергію зв'язку; в) порядок зв'язку; г) валентні кути.

(Відповідь: г).

6. Яка сполука Бору та Гідрогену ізоелектронна з метаном та йоном амонію:

а) BH_3 ; б) BH_4^- ; в) B_2H_6 ; г) BH_4^+ .

(Відповідь: б).

7. Яка з наступних молекул має найбільшу енергію зв'язку: а) O_2 ; б) Cl_2 ; в) N_2 ; г) F_2 ?

(Відповідь: в).

8. Яке з наступних затверджень відносно π -орбіталей правильне: а) вони повністю симетричні відносно між'ядерної осі; б) вони мають вузлову поверхню, що знаходиться між ядрами та перпендикулярна між'ядерній осі; в) їх хвильові функції змінюють знаки при обертанні на 180° навколо між'ядерної осі; г) вони завжди розслаблюючі.

(Відповідь: в).

9. Яка з молекул: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , BH_3 має найбільший дипольний момент?

(Відповідь: а).

10. Яка з молекул має кутову форму: CaF_2 , SiF_4 , BF_3 , F_2O ?

(Відповідь: F_2O).

11. Визначити тип гібридизації при утворенні молекули SF_6 .

(Відповідь: $s^1p^3d^2$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінджибало В.В. Основи загальної хімії. Підручник. / За ред. В.С. Телегуса. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.: іл.
2. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия: Учебник для вузов. – СПб: Химия, 1997. – 624 с.: ил.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	
1. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ.....	5
1.1. Умови утворення ковалентного зв'язку.....	5
1.2. Механізми утворення ковалентного зв'язку.....	6
1.2.1. Обмінний механізм.....	6
1.2.2. Донорно-акцепторний механізм.....	11
1.3. Полярність ковалентного зв'язку.....	13
1.4. Просторова будова молекул.....	15
1.4.1. Гібридизація атомних орбіталей.....	17
1.4.2. Відштовхування валентних електронних пар.....	22
2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ (МО)	24
3. ВЛАСТИВОСТІ ЙОННОГО ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	30
4. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ.....	32
5. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	33
6. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	34
7. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У ЗАПИТАННЯХ ТА ВІДПОВІДЯХ.....	35
8. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ.....	40
ЛІТЕРАТУРА.....	41