

Тема 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

- 1 Теорія хімічної будови. Валентність
- 2 Природа хімічного зв'язку
- 3 Ковалентний зв'язок
 - 3.1 Механізм утворення ковалентного зв'язку
 - 3.2 Метод валентних зв'язків
 - 3.3 Гібридизація атомних орбіталей
 - 3.4 Характеристики ковалентного зв'язку
 - 3.5 Властивості сполук з ковалентним зв'язком
- 4 Іонний зв'язок
 - 4.1 Характеристики іонного зв'язку
 - 4.2 Властивості іонних сполук
- 5 Металічний зв'язок
- 6 Дальнодіючий хімічний зв'язок
 - 6.1 Водневий зв'язок
 - 6.2 Міжмолекулярна взаємодія
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Запитання для самоперевірки

4.1 ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ. ВАЛЕНТНІСТЬ

Вчення про хімічний зв'язок посідає значне місце у сучасній хімії, оскільки властивості речовин зумовлюються безпосередньо особливостями хімічних зв'язків у них.

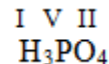
Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система (молекула, йон, радикал, кристал).

Основні поняття про будову хімічних сполук викладені в *теорії хімічної будови* О.М.Бутлерова (1861 р.), в основі якої лежить твердження: Атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей в певній послідовності. *Порядок і просторове розміщення атомів і атомних груп у молекулі та характер хімічних зв'язків між ними називається хімічна будова.*

Розрізняють стехіометричну валентність і ковалентність (або спінвалентність).

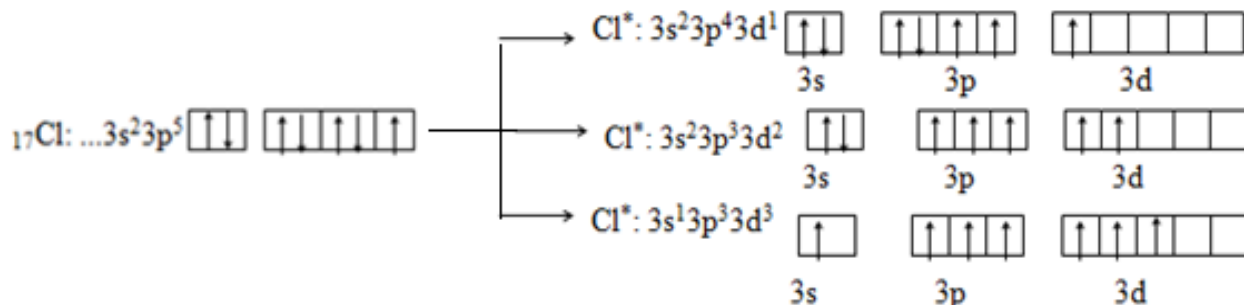
Стехіометрична валентність елемента – це кількісна характеристика здатності його атомів сполучатися з атомами інших елементів; яка визначає, скільки атомів гідрогену може приєднати один атом даного елемента або замінити його у сполуках.

Деякі елементи у свої сполуках виявляють *постійну* стехіометричну валентність. Так, *одновалентними* елементами є H, Li, Na, K, Rb, Ag, Cs, F, *двохвалентними* – O, Ca, Ba, Mg, Sr, Zn, Cd, Hg, *тривалентними* – Al, B. Але для більшості елементів характерна *змінна* стехіометрична валентність, величина якої залежить від якісного і кількісного складу сполуки. Валентність зазвичай записують римськими цифрами над хімічним символом елемента:



Для визначення стехіометричної валентності елемента в складних сполуках використовують певний алгоритм. У загальному випадку для бінарної сполуки A_xB_y , в якій буквами x і y позначені індекси, а

зовнішнього рівня. При цьому виникає додаткова можливість збільшення кількості неспарених електронів. Так, атом хлору в основному стані виявляє ковалентність один, а при збудженні – три, п'ять і навіть сім:



4.2 ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Однозначно встановлено, що будь-який хімічний зв'язок має електричну природу. Це означає, що при його утворенні найбільш суттєву роль відіграють сили взаємодії між електричними зарядами, носіями яких є негативно заряджені електрони й позитивно заряджені ядра атомів. Суть взаємодії полягає у відштовхуванні одноіменно заряджених частинок (ядро-ядро, електрон-електрон) і притяганні різноіменно заряджених (ядро-електрон).

Зрозуміло, що система буде стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування (рис.4.1).

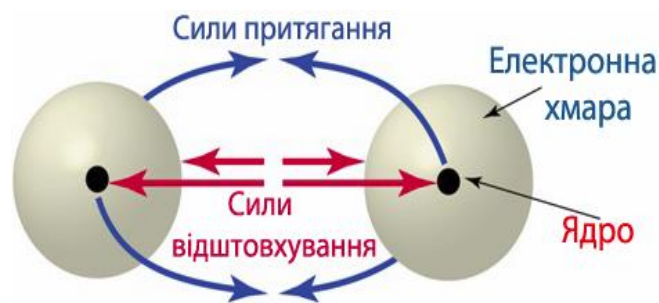


Рисунок 4.1 – Сили міжатомної взаємодії: відштовхування між електронними оболонками двох атомів та між їх ядрами; притягання між ядром одного атома і електронною оболонкою іншого і навпаки

Зростання сил притягання при утворенні молекули порівняно з ізольованими атомами супроводжується виділенням енергії, внаслідок чого енергія системи зменшується. Отже, *рушійною силою утворення хімічного зв'язку є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду, що притягує до себе позитивно заряджені ядра атомів.*

При утворенні хімічного зв'язку найважливішими є *електрони зовнішнього шару*, тобто **валентні електрони**, які утримуються ядром найменш міцно. Саме тому будова електронної конфігурації атомів є визначальним чинником при розгляданні умов утворення хімічного зв'язку.

Відповідно до запропонованого Льюїсом **правило октету** найбільш стабільними й енергетично вигідними є зовнішні оболонки з електронними конфігураціями благородних газів, тобто такі, що містять два (у випадку найближчого до ядра енергетичного рівня) або вісім електронів (рис.4.2).

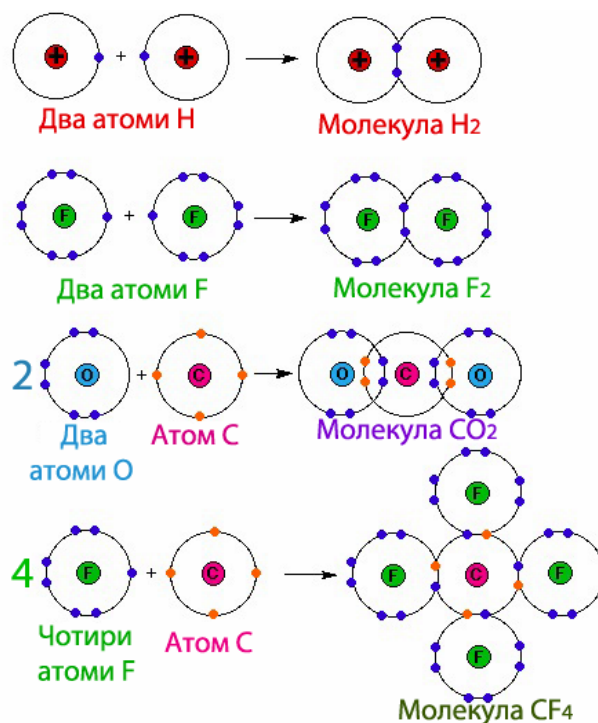


Рисунок 4.2 – Утворення електронного дублету і електронних октетів за схемою Льюїса

Згідно з сучасними уявленнями залежно від відстані, на якій виявляється дія хімічного зв'язку, його поділяють дві групи

1. **Короткодійчий хімічний зв'язок**, який утворюється у результаті перекривання електронних хмар при зближенні атомів, що зумовлює виникнення *узагальненої (зв'язувальної) електронної хмари* – області підвищеної густини електричного заряду, залежно від розподілу якої розрізняють такі основні типи короткодійчого хімічного зв'язку:

- *ковалентний*, коли спільна електронна хмара розміщується лише між двома ядрами сусідніх атомів;
- *іонний*, при якому узагальнена електронна хмара настільки сильно зміщується до ядра одного з атомів, що практично належить тільки йому;
- *металічний*, якщо спільна багатоелектронна хмара належить одночасно всім атомам, які віддали для її утворення по одному або декілька електронів.

Залежно від ступеня *усуспільнення електронної густини* розглядають такі види хімічного зв'язку як:

- **локалізований хімічний зв'язок**, при якому електронна густина зв'язку сконцентрована (локалізована) у межах двох найближчих хімічно сполучених атомів;
- **делокалізований хімічний зв'язок**, коли електронна густина розподілена між трьома (трицентровий) чи більшою кількістю ядер (багатоцентровий). Делокалізованим найбільш часто буває іонний і металічний зв'язок.

2. **Дальнодійчий хімічний зв'язок** характерний, в основному, для речовин у рідкому та твердому стані, його дія виявляється на відстанях, що в багато разів перебільшують розміри не тільки атомів, а й молекул. Дальнодійчий зв'язок поділяється на такі види:

- *водневий зв'язок* за участю протонізованого атома Гідрогену;
- *міжмолекулярна взаємодія*, для якої притаманні свої специфічні особливості.

Речовин, у будові яких реалізується лише один з перелічених типів хімічних зв'язків, зовсім небагато. У більшості випадків спостерігається сумісне існування кількох типів зв'язків.

Будь-який хімічний зв'язок утворюється, якщо це енергетично вигідно – коли зближення ізольованих атомів приводить до зменшення повної енергії системи. Для

характеристики енергії системи, що містить два ізольованих атоми, які наближуються один до одного, застосовують так звані *потенціальні криві* (рис.4.3). Верхня потенціальна крива відображає збільшення загальної енергії системи у міру зменшення відстані l_{ze} між двома атомами, оскільки при зближенні атомів з паралельними спінами переважають сили відштовхування між їх електронними оболонками. При цьому зв'язок не утворюється. Нижня потенціальна крива показує зменшення енергії системи у випадку зближення атомів, що мають антипаралельні спіни, на певну відстань – *довжину зв'язку* r_0 , на якій відбувається утворення хімічного зв'язку. Мінімум на нижній потенціальній кривій визначає *енергію зв'язку* E_{zv} . При подальшому зближенні атомів починають переважати сили відштовхування між їх ядрами, тому загальна енергія системи зростає.

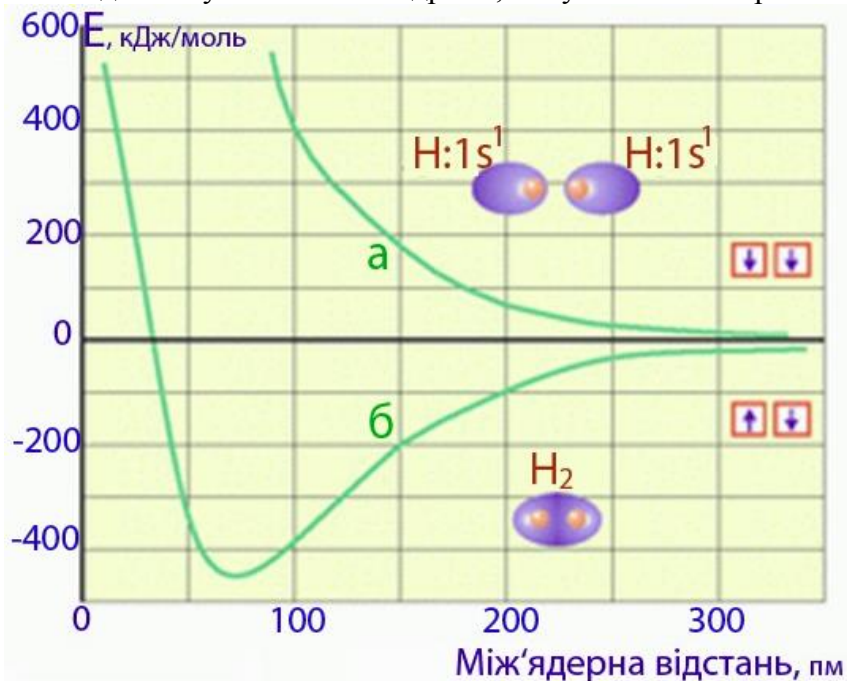


Рисунок 4.3 – Потенціальні криві для системи з двох атомів Н: а) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з паралельними спінами (\downarrow і \downarrow), відбувається взаємне відштовхування електронних оболонок, тому зв'язок не утворюється; б) при зближенні атомів, що містять валентні електрони з антипаралельними спінами (\downarrow і \uparrow), спостерігається їх взаємне притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, виникає хімічний зв'язок і утворюється молекула H_2

Отже, при утворенні хімічного зв'язку загальна енергія системи, що складається з двох атомів, зменшується (тобто енергія виділяється). Очевидно, що на розрив зв'язку необхідно витратити таку ж енергію, тобто при розриві зв'язку енергія поглинається.

Енергія зв'язку E_{zv} – це міра міцності зв'язку, що визначається кількістю енергії, яка виділяється внаслідок утворення зв'язку.

Одиниці вимірювання енергії зв'язку: [кДж/моль] або – рідше – [eV]. Енергія зв'язку характеризує його міцність: чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. Міцність зв'язку послаблюється у міру збільшення довжини зв'язку.

Довжина зв'язку l_{ze} – це відстань між ядрами хімічно сполучених атомів.

Довжину зв'язку вимірюють частіше у нанометрах [нм], пікометрах [пм], але інколи – в ангстремах [Å] ($1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$, $1\text{пм}=10^{-12}\text{м}$, $1\text{Å}=10^{-10}\text{м}$). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина.

Довжина зв'язку завжди менше суми радіусів двох сполучених атомів, оскільки утворення молекули супроводжується, крім зміни енергії, й зміною густини електронних хмар. Наприклад, якщо при утворенні зв'язку між двома атомами гідрогену, радіуси яких дорівнюють 0,053 нм, електронні хмари взаємно не проникали б одна в одну, то довжина зв'язку повинна була дорівнювати подвоєному радіусу: $0,053 \cdot 2 = 0,106$ нм. Насправді ж довжина зв'язку в молекулі H_2 становить 0,074 нм (рис. 4.5). Це свідчить про перекривання електронних хмар ізольованих атомів, що відбувається при утворенні зв'язку, тобто в молекулі змінюється густина і форма електронних хмар порівняно з ізольованими атомами.

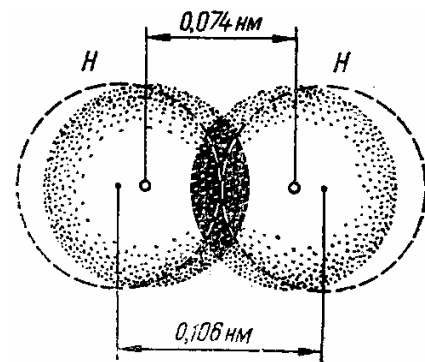


Рисунок 4.4 – Довжина зв'язку в молекулі H_2

4.3 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Ковалентний зв'язок – найпоширеніший тип хімічного зв'язку, що здійснюється при взаємодії атомів елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності.

Ковалентний зв'язок – це зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар називається.

Після відкриття електрона проводилося багато спроб розробити електронну теорію хімічного зв'язку. Найбільш вдалим стали роботи Льюїса (1916 р.), який запропонував розглядати утворення зв'язку як наслідок виникнення спільних для двох атомів електронних пар (рис. 4.5). Для цього кожний атом надає однакову кількість електронів і намагається оточити себе октетом або дублетом електронів, характерним для зовнішньої електронної конфігурації інертних газів. Графічно за методом Льюїса утворення ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів подають за допомогою точок, які позначають зовнішні електрони атома (рис. 4.6).

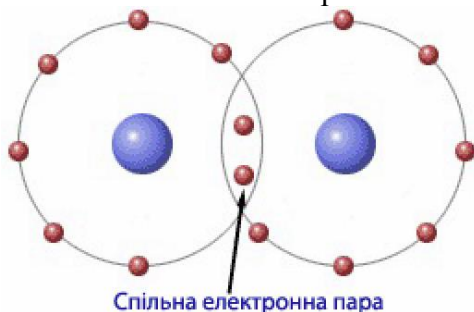


Рисунок 4.5 – Спрощена модель виникнення спільної електронної пари при утворенні ковалентного зв'язку

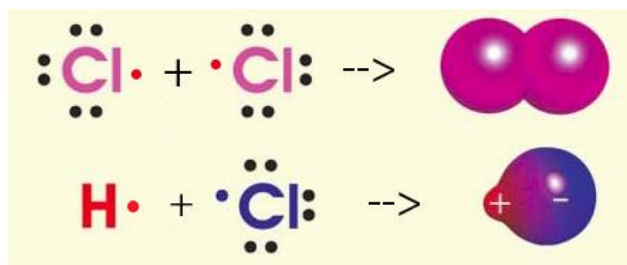


Рисунок 4.6 – Утворення ковалентного зв'язку відповідно до теорії Льюїса

4.3.1 МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Основною ознакою ковалентного зв'язку є наявність спільної електронної пари, яка належить обом хімічно сполученим атомам, оскільки перебування двох електронів у полі дії двох ядер енергетично вигідніше, ніж знаходження кожного електрона у полі свого

ядра. Виникнення спільної електронної пари зв'язку може проходити за різними механізмами: частіше – за обмінним, а інколи – за донорно-акцепторним.

За **обмінний механізм** утворення ковалентного зв'язку кожний із взаємодіючих атомів постачає на утворення зв'язку однакову кількість електронів з антипаралельними спінами (рис. 4.7а). Наприклад:

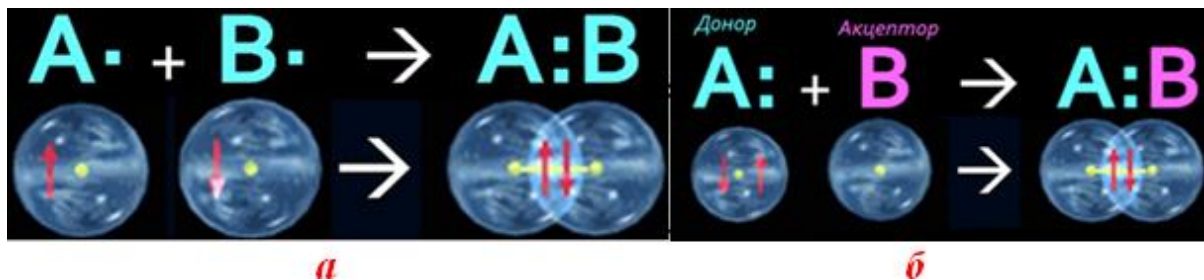
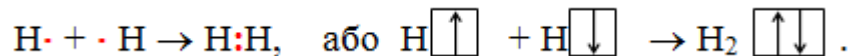


Рисунок 4.7 – Загальна схема утворення ковалентного зв'язку: а) за обмінним механізмом; б) за донорно-акцепторним механізмом

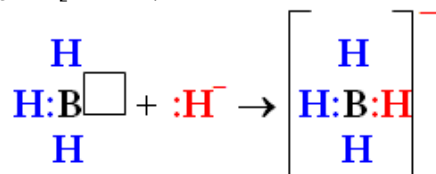
За **донорно-акцепторний механізм** двохцентровий двоелектронний зв'язок виникає при взаємодії різних частинок. Одна з них – **донор А:** має *незв'язувальну, неподілену* пару електронів А: (тобто таку, що належить тільки одному атому), а інша **акцептор В□** – має *вакантну орбіталь* (рис. 4.7б).

Частинка, яка надає для зв'язку двоелектронну хмару (неподілену пару електронів), називається донор, а частинка з вільною орбіталлю, яка приймає цю електронну пару, – акцептор.

Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари одного атома та вакантної орбіталі іншого називається донорно-акцепторний механізм.

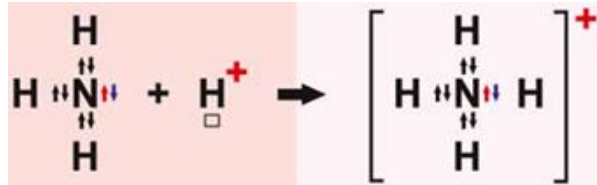
Донорно-акцепторний зв'язок інакше називається *семіполярним* (тобто *напівполярним*), оскільки на атомі-донорі виникає частковий ефективний позитивний заряд δ^+ (за рахунок того, що його неподілена пара електронів відхилилася від нього), а на атомі-акцепторі – частковий ефективний негативний заряд δ^- (завдяки тому, що відбувається зміщення у його бік неподіленої електронної пари донора).

Як приклад найпростішого донора електронної пари можна навести гідрид-іон H^- , що має неподілену електронну пару. Внаслідок приєднання негативного гідрид-іона до молекули, центральний атом якої має вільну орбіталь (на схемі позначена як порожня квантова комірка □), наприклад BH_3 , утворюється складний комплексний йон $[\text{BH}_4]^-$ з негативним зарядом ($\text{H}^- + \text{BH}_3 \rightarrow [\text{BH}_4]^-$):



Найпростіший акцептор електронної пари – йон гідрогену, або просто протон H^+ . Його приєднання до молекули, центральний атом якої має неподілену електронну пару,

наприклад до NH_3 , теж приводить до утворення комплексного йона NH_4^+ , але вже з позитивним зарядом:



4.3.2 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Перша квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку була створена Гейтлером і Лондоном (1927 р.) для опису молекули водню, а потім застосована Полінгом до багатоатомних молекул. Ця теорія називається *методом валентних зв'язків* (ВЗ), основні положення якого стисло можна викласти так:

- кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар, при цьому електронні орбіталі взаємодіючих атомів перекриваються;
- міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей;
- умовою утворення ковалентного зв'язку є антинапрявленість спінів електронів; завдяки цьому виникає узагальнена електронна орбіталь з найбільшою електронною густиною у між'ядерному просторі, що забезпечує притягання позитивно заряджених ядер один до одного і супроводжується зменшенням загальної енергії системи.

4.3.3 ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОРБІТАЛЕЙ

Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони s-, p- чи d-орбіталей, які мають різні форму та різну орієнтацію у просторі, в багатьох сполуках ці зв'язки виявляються рівноцінними. Для пояснення цього явища було введено поняття «гібридизація».

Гібридизація – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою і енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Основні положення теорії гібридизації:

1. При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються, при цьому утворюються нові, гібридизовані орбіталі, але вже з однаковою енергією і однакової форми, що нагадує неправильну вісімку (рис.4.8).
2. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних орбіталей, які беруть участь у гібридизації.
3. У гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими за значеннями енергіями (s- і p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня і d-орбіталі зовнішнього або попереднього рівнів).
4. Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому забезпечують краще перекривання з орбіталами сусіднього атома, внаслідок цього хімічний зв'язок стає більш міцнішим, ніж утворений за рахунок електронів окремих негібридних орбіталей.

- Завдяки утворенню більш міцніших зв'язків і більш симетричному розподілу електронної густини в молекулі отримується енергетичний вигравш, який із запасом компенсує витрату енергії, необхідної для процесу гібридизації.
- Гібридизовані орбіталі повинні орієнтуватися у просторі таким чином, щоб забезпечити взаємне максимальне віддалення одна від одної; у цьому випадку енергія відштовхування найменша.
- Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута (рис.4.8), а також просторову конфігурацію молекул.

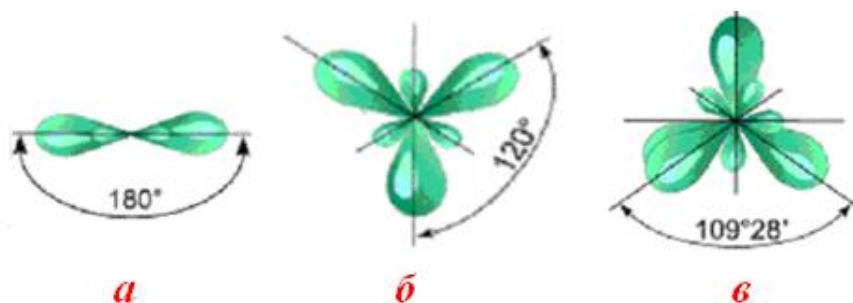


Рисунок 4.8 – Форма гібридизованих орбіталей і валентні кути (геометричні кути між вісями симетрії орбіталей) залежно від типу гібридизації: а) sp -гібридизація; б) sp^2 -гібридизація; в) sp^3 -гібридизація

При утворенні молекул (чи окремих фрагментів молекул) найчастіше зустрічаються такі **типи гібридизації**:

- sp -Гібридизація.** При комбінації однієї s - і однієї p -орбіталей виникають дві sp -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис. 4.9, табл.4.1).

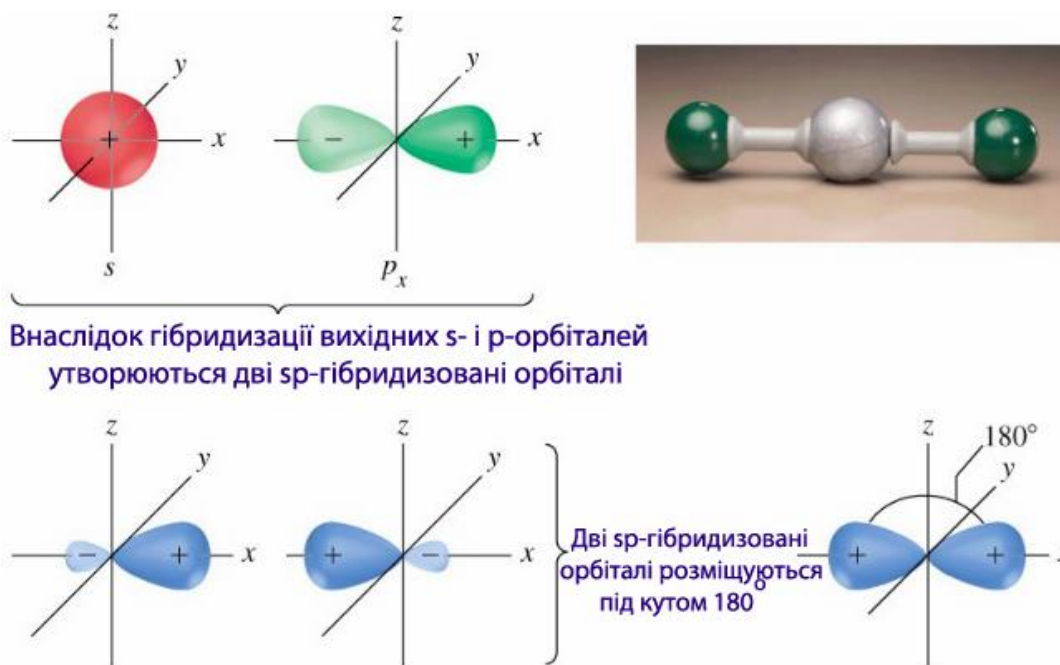


Рисунок 4.9 – Загальна схема sp -гібридизації

Зв'язки, які утворюються за участю електронів sp -гібридизованих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° , що зумовлює *лінійну форму молекули*. Такий тип

гібридизації спостерігається в галогенідах елементів другої групи (Be, Zn, Cd, Hg), атоми яких у валентному стані мають неспарені s- і p-електрони. Лінійна форма характерна й для молекул інших елементів ($O=C=O$, $HC\equiv CH$), в яких зв'язки утворюються sp -гібридизованими атомами (табл. 4.3).

2. **sp^2 -Гібридизація.** Комбінація однієї s- і двох p-орбіталей приводить до утворення sp^2 -гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом 120° , тому молекула набуває форми правильного трикутника (рис.4.10).

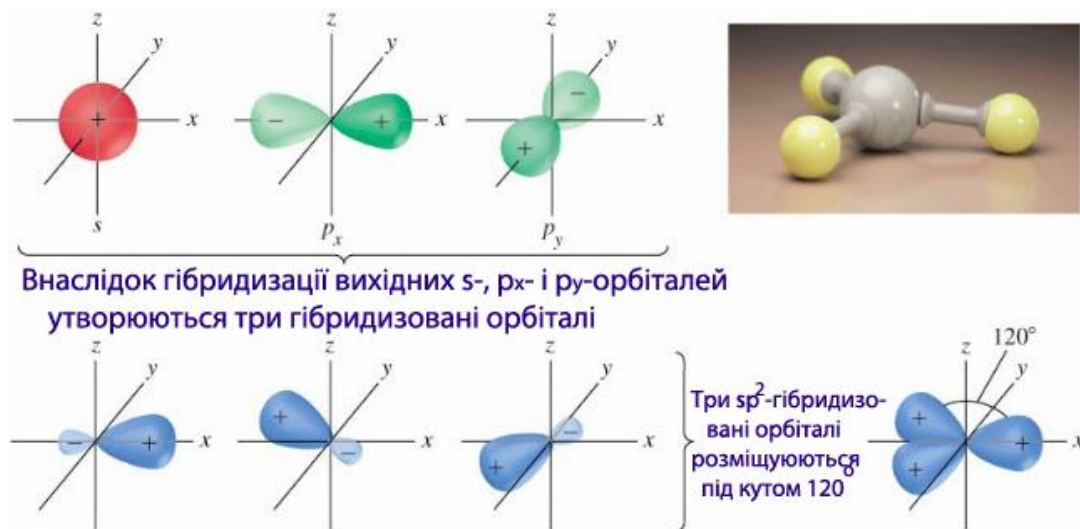


Рисунок 4.10 – Схема sp^2 -гібридизації атомних орбіталей і плоска трикутна форма молекули, зумовлена sp^2 -гібридизацією атомних орбіталей

Цей тип гібридизації найбільш характерний для молекул p-елементів третьої групи, атоми яких у збудженому стані мають зовнішню електронну структуру ns^1np^2 , де n – номер періода, в якому знаходиться елемент. Так, в молекулах BF_3 , BCl_3 , AlF_3 і в інших (табл. 4.1) зв'язки утворені за рахунок sp^2 -гібридизованих орбіталей центрального атома.

3. **sp^3 -Гібридизація.** Комбінація чотирьох орбіталей – однієї s- і трьох p- приводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ28'$ (рис. 4.11).

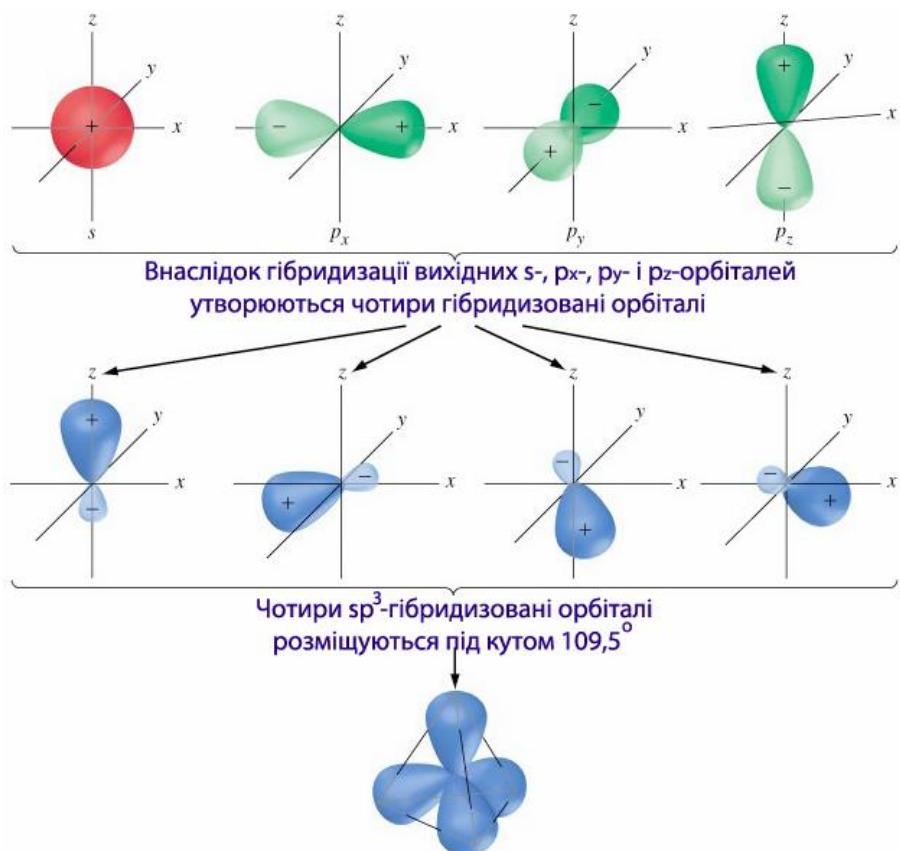


Рисунок 4.11 – Схема sp^3 -гібридизації атомних орбіталей і тетраедрична форма молекули, що зумовлена sp^3 -гібридизацією

Розміщення гібридизованих орбіталей центрального атома під кутом $109^{\circ}28'$ спричиняє тетраедричну форму молекул. Це дуже характерно для насичених сполук чотиривалентного карбону: CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 та інших алканів (табл. 4.1). Прикладами сполук інших елементів з тетраедричною будовою внаслідок sp^3 -гібридизації валентних орбіталей центрального атома є йони: BH_4^- , BF_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , FeCl_4^- (табл. 4.1).

4. **sp^3d -Гібридизація.** Комбінація однієї s-, трьох p- і однієї d-орбіталей дає sp^3d -гібридизацію, що визначає просторову орієнтацію п'яти sp^3d -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди (рис.4.12).

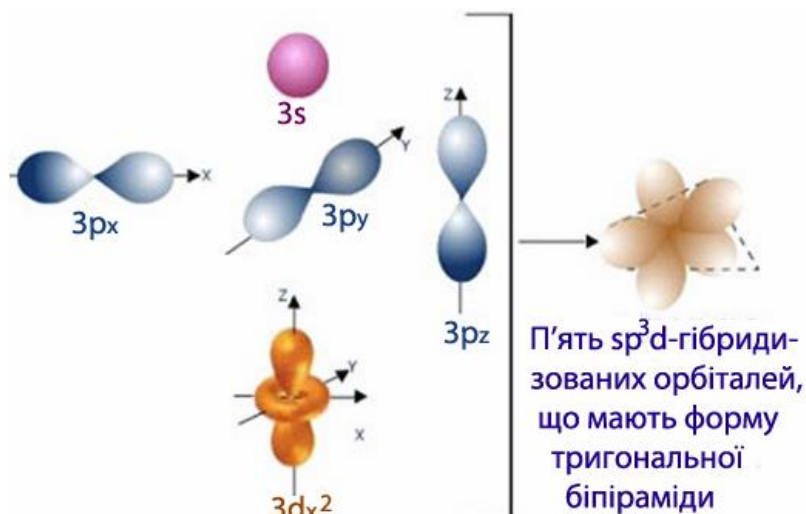



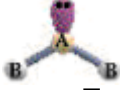

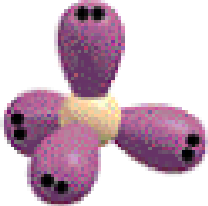

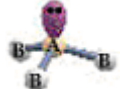
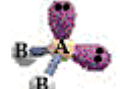





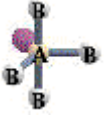
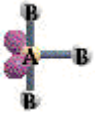
Рисунок 4.12 – Загальна схема sp^3d -гібридизації

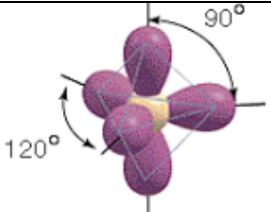
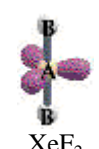
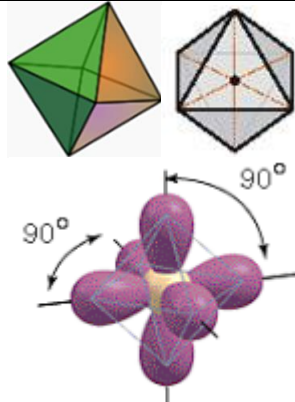

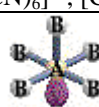

Цей тип гібридизації найчастіше зустрічається в галогенідах неметалів (табл.4.3). Як приклад можна навести будову Фосфор (V) хлориду PCl_5 , при утворенні якого атом фосфору (P: $\dots 3s^2 3p^3$) спочатку переходить у збуджений стан (P: $\dots 3s^1 3p^3 3d^1$), а потім піддається $s^1 p^3 d$ -гібридизації – п'ять одноелектронних орбіталей стають рівноцінними і орієнтуються витягнутими кінцями до кутів уявної тригональної біпіраміди. Це й визначає форму молекули PCl_5 , яка утворюється при перекриванні п'яти $s^1 p^3 d$ -гібридизованих орбіталей з $3p$ -орбіталами п'яти атомів хлору.

5. **Інші типи гібридизації.** У випадку $sp^3 d^2$ -гібридизації шість $sp^3 d^2$ -гібридизованих орбіталей напрямлені до вершин *октаедра*. Орієнтація семи орбіталей до вершин *пентагональної біпіраміди* відповідає $sp^3 d^3$ -гібридизації (або іноді $sp^3 d^2 f$) валентних орбіталей центрального атома молекули чи комплексу (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Геометрична конфігурація молекул залежно від типу гібридизації центрального атома

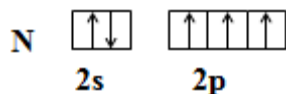
Тип гібридизації	Валентний кут	Геометрична конфігурація частинки	Приклади сполук	Кількість електронних пар центрального атома	
				ЗП*	НП*
sp	180°	<p>Лінійна</p>	<p>$O=C=O$, $HC\equiv CH$, галогеніди Be, Zn, Co і Hg (II)</p>	2	0
sp^2	120°		<p>BF_3</p>	3	0

		 <p><i>Трикутна</i></p>	<p>Атоми С в етилені C₂H₄, бензені C₆H₆, BCl₃, AlF₃</p>		
			 <p>NO₂⁻</p>	2	0
<i>sp³</i>	109°28'	  <p><i>Тетраедрична</i></p>	 <p>CH₄</p> <p>Атоми С в CCl₄ і в насичених вуглеводнях C_nH_{2n+2}, йони NH₄⁺, BH₄⁻, BF₄⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, FeCl₄⁻</p>	4	0
			 <p>NH₃</p>	3	1
			 <p>H₂O</p>	2	2
<i>sp²d</i> або <i>dsp²</i>	90°	  <p><i>Квадратна</i></p>	<p>[Ni(CN)₄]²⁻, [PtCl₄]²⁻</p>	4	0
<i>sp³d</i> або <i>dsp³</i>	90°, 120°		 <p>PCl₅</p>	5	0
			 <p>SF₄</p>	4	1
			 <p>ClF₃</p>	3	2

		 <p>Тригональна біпіраміда</p>	 <p>XeF₂</p>	2	3
$sp^3 d^2$ або $d^2 sp^3$	90°	 <p>Октаедрична</p>	 <p>SF₆ [Fe(CN)₆]³⁻, [CoF₆]²⁻</p>	6	0
		 <p>BrF₅</p>	5	1	
		 <p>XeF₄</p>	4	2	

$ЗП^*$ – зв'язувальні електронні пари;
 $НП^*$ – незв'язувальні електронні пари

Вплив неподілених (незв'язувальних) електронних пар на будову молекули. Метод гібридизації атомних орбіталей пояснює геометричну структуру великої кількості молекул, однак згідно з дослідними даними частіше спостерігаються молекули з дещо іншими значеннями валентних кутів. Наприклад, в молекулах CH₄, NH₃ та H₂O центральні атоми перебувають у sp^3 -гібридизованому стані, тому можна було б очікувати, що валентні кути у них дорівнюватимуть тетраедричному (~109,5°). Експериментально встановлено, що валентний кут у молекулі CH₄ насправді складає 109,5°. Однак в молекулах NH₃ і H₂O значення валентного кута відхиляється від тетраедричного: він дорівнює 107,3° у молекулі NH₃ і 104,5° у молекулі H₂O. Такі відхилення метод ВЗ пояснює наявністю неподіленої (незв'язувальної) електронної пари у атомів нітрогену і кисню. Двоелектронна орбіталь, яка містить неподілену пару електронів, завдяки підвищеній густині відштовхує одноелектронні валентні орбіталі, що спричиняє зменшення валентного кута. У атома нітрогену в молекулі NH₃ з чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей три одноелектронні орбіталі утворюють зв'язки з трьома атомами Н, а на четвертій, незв'язувальній орбіталі міститься неподілена пара електронів:



Незв'язувальна електронна пара, яка займає одну з sp^3 -гібридизованих орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, відштовхуючи одноелектронні орбіталі, зумовлює асиметричний розподіл електронної густини, що оточує атом нітрогену, і як наслідок стискує валентний кут до 107,3° (рис.4.13а). Аналогічна картина зменшення валентного

кута від $109,5^\circ$ до 107° у результаті впливу неподіленої електронної пари атома N спостерігається і в молекулі NCl_3 (рис. 4.13б).

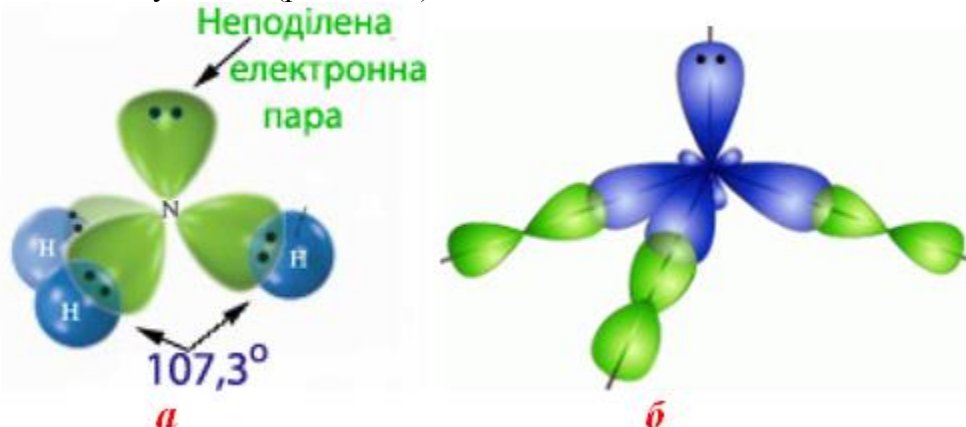
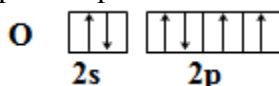


Рисунок 4.13 – Відхилення валентного кута від тетраедричного ($109,5^\circ$) в молекулі: а) NH_3 ; б) NCl_3

У атома кисню в молекулі H_2O на чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі припадає по дві одноелектронні і дві двохелектронні орбіталі:



Одноелектронні гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні двох зв'язків з двома атомами H, а дві двохелектронні пари залишаються неподіленими, тобто такими, що належать тільки атому O. Це збільшує асиметричність розподілу електронної густини навколо атома O і зменшує валентний кут порівняно з тетраедричним до $104,5^\circ$ (рис. 4.14).

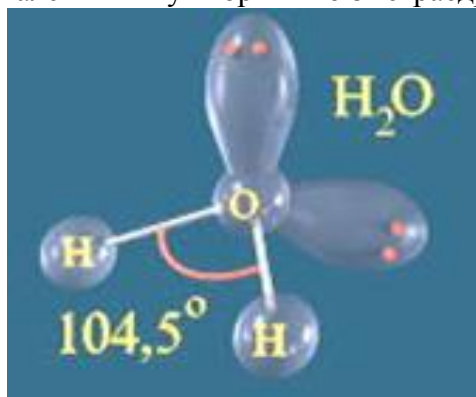


Рисунок 4.14 – Відхилення валентного кута від тетраедричного в молекулі H_2O за рахунок впливу двох неподілених електронних пар атома кисню

Отже, число незв'язувальних електронних пар центрального атома та їх розміщення на гібридизованих орбіталях впливає на геометричну конфігурацію молекул.

4.3.4 ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Ковалентний зв'язок має набір певних властивостей, які визначають його специфічні особливості, або характеристики. До них, крім вже розглянутих характеристик «енергія зв'язку» і «довжина зв'язку», належать: насиченість, напрямленість, полярність тощо.

1. Валентний кут – це кут між сусідніми вісями зв'язків (тобто умовними лініями, проведеними через ядра хімічно сполучених атомів у молекулі). Величина валентного

кута залежить від природи орбіталей, типу гібридизації центрального атома, впливу неподілених електронних пар, які не беруть участі в утворенні зв'язків.

2. Насиченість. Атоми мають різні можливості для утворення ковалентних зв'язків, які можуть формуватися, по-перше, за обмінним механізмом за рахунок неспарених електронів незбудженого атома і за рахунок тих неспарених електронів, що виникають в результаті його збудження, а по-друге, за донорно-акцепторним механізмом. Однак загальна кількість зв'язків, що може утворювати атом, обмежена.

***Насиченість** – це здатність атома елемента утворювати з іншими атомами певну, обмежену кількість ковалентних зв'язків.*

Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну s- і три p-), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому рівні можуть формувати більше зв'язків.

Насиченість ковалентного зв'язку зумовлює суворо визначений склад ковалентних сполук.

3. Напрявленість. Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням орбіталей, які, за винятком s-орбіталей, мають певну орієнтацію у просторі, що і зумовлює спрявленість ковалентного зв'язку.

***Напрявленість ковалентного зв'язку** – це таке розміщення електронної густини між атомами, яке визначається просторовою орієнтацією валентних орбіталей і забезпечує їх максимальне перекривання.*

Оскільки електронні орбіталі мають різні форми і різну орієнтацію у просторі, то їхнє взаємне перекривання може реалізуватися різними способами. Залежно від цього розрізняють σ -, π - і δ -зв'язки.

***Сигма-зв'язок** (σ -зв'язок) – це таке перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується вздовж уявної лінії, що з'єднує два ядра.*

Сигма-зв'язок може утворюватися за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p- електрона, двох p-електронів або двох d-електронів (рис. 4.15). σ -Зв'язок характеризується наявністю однієї області перекривання електронних орбіталей, він завжди одинарний, тобто утворюється тільки однією електронною парою.

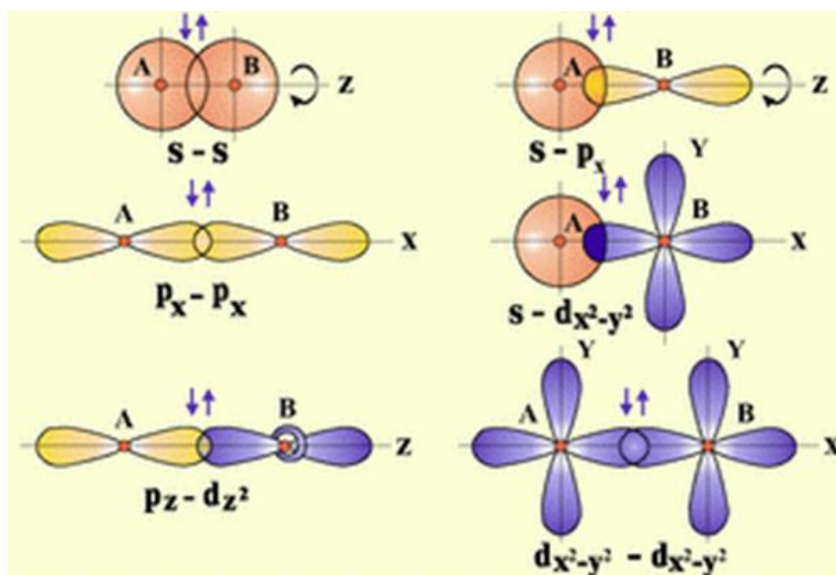


Рисунок 4.15 – Схеми утворення σ -зв'язків між умовними атомами А і В при перекриванні електронних орбіталей на вісі зв'язку

Різноматність форм просторової орієнтації «чистих» орбіталей і гібридизованих орбіталей не завжди допускають можливість перекривання орбіталей на вісі зв'язку. Перекривання валентних орбіталей може відбуватися по обидві боки від осі зв'язку – так зване «бокове» перекривання, яке найчастіше це здійснюється при утворенні π -зв'язків (рис. 4.16).

Пі-зв'язок (π - зв'язок) – це перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів (тобто від вісі зв'язку).

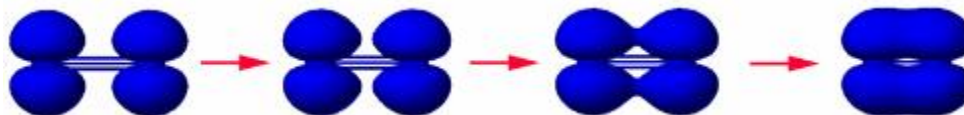


Рисунок 4.16 – Постадійне формування π -зв'язку при зближенні та перекриванні двох p_z-орбіталей

Пі-зв'язок може утворитись при взаємодії двох паралельних р-орбіталей, двох d-орбіталей або інших комбінацій орбіталей, вісі яких не співпадають з віссю зв'язку (рис.4.17).

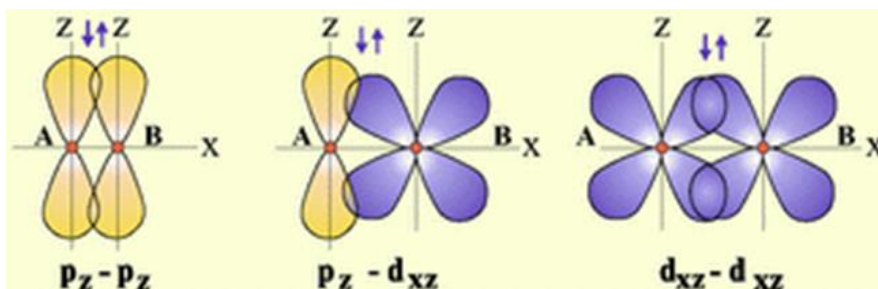


Рисунок 4.17 – Схеми утворення π - зв'язків між умовними А і В при боковому перекриванні електронних орбіталей

4. Кратність. Ця характеристика визначається числом спільних електронних пар, що зв'язують атоми. Ковалентний зв'язок за кратністю може бути одинарним (простим), подвійним і потрійним. Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **одинарний зв'язок** (простим), двох електронних пар – **подвійний зв'язок**, трьох електронних пар – **потрійний зв'язок**. Так, у молекулі водню H_2 атоми сполучені одинарним зв'язком (H–H), у молекулі кисню O_2 – подвійним (O=O), у молекулі азоту N_2 – потрійним ($N\equiv N$). Особливого значення кратність зв'язків набуває в органічних сполуках – вуглеводнях та їх похідних: в етані C_2H_6 між атомами C здійснюється одинарний зв'язок (C–C), в етилені C_2H_4 – подвійний (C=C) в ацетилені C_2H_2 – потрійний (C≡C) (рис.4.18).

Кратність зв'язку впливає на енергію: з підвищенням кратності зростає його міцність. Підвищення кратності приводить до зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку) і збільшення енергії зв'язку.

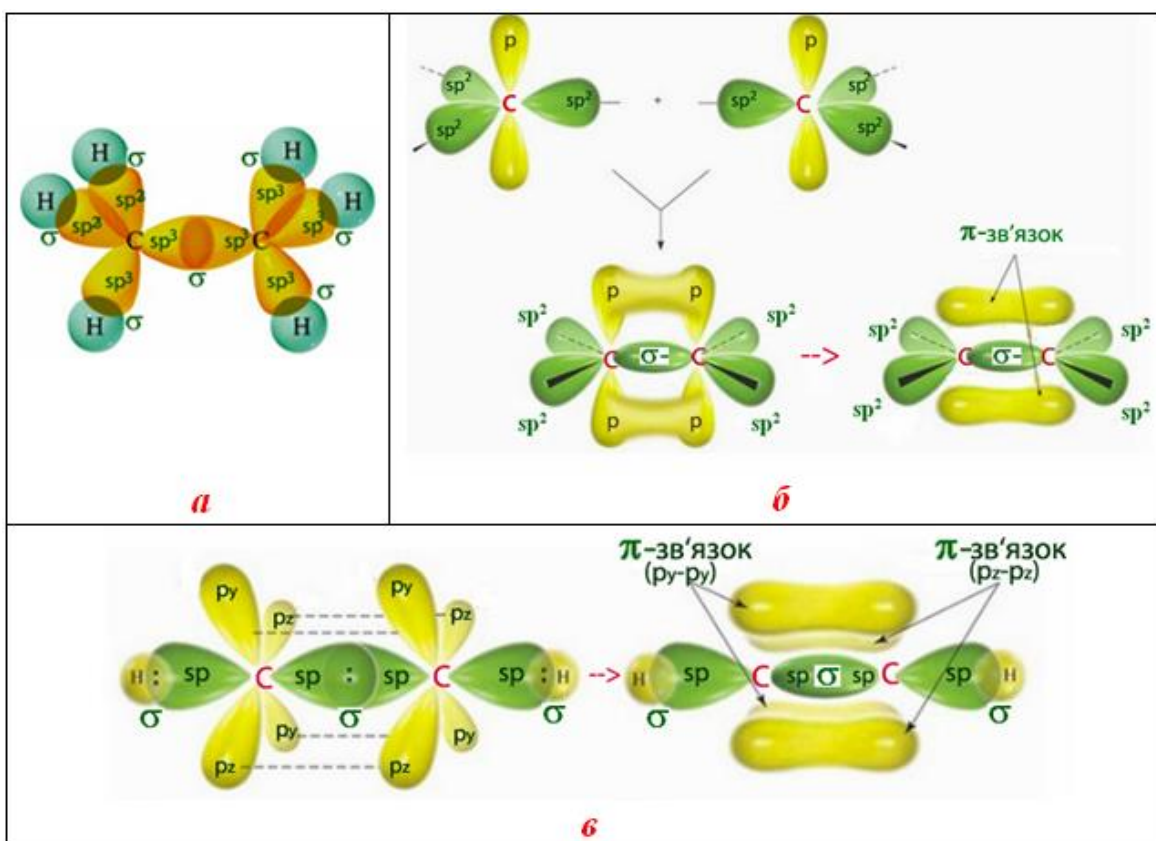


Рисунок 4.18 – Кратність зв'язку між атомами Карбону: а) одинарний σ -зв'язок в етані H_3C-CH_3 ; б) подвійний $\sigma+\pi$ -зв'язок в етилені $H_2C=CH_2$; в) потрійний $\sigma+\pi+\pi$ -зв'язок в ацетилені $HC\equiv CH$

6. Полярність і поляризованість. Електронна густина ковалентного зв'язку може по-різному розміщуватися у між'ядерному просторі.

Полярність – це властивість ковалентного зв'язку, що визначається областю розташування електронної густини у між'ядерному просторі відносно сполучених атомів.

Залежно від розміщення електронної густини у між'ядерному просторі розрізняють полярний і неполярний ковалентні зв'язки. **Неполярний**, (або **гомеополярний**) **зв'язок** називається такий зв'язок, при якому спільна електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер сполучених атомів і однаковою мірою належить обома атомам.

Молекули з таким типом зв'язку називаються **неполярними**, або **гомоядерними** (тобто такими, до складу яких входять атоми одного елемента). Неполярний зв'язок виявляється як правило в гомоядерних молекулах (H_2 , Cl_2 , N_2 тощо) чи – значно рідше – у сполуках, утворених атомами елементів з близькими значення електронегативності, наприклад, карборунд SiC . **Полярний**, (або **гетерополярний**) **зв'язок** називається зв'язок, при якому спільна електронна хмара несиметрична і зміщена до одного з атомів.

Молекули з полярним зв'язком називаються **полярними**, або **гетероядерними**. У молекулах з полярним зв'язком узагальнена електронна пара зміщується у бік атома з більшою електронегативністю. У результаті на цьому атомі виникає деякий **частковий негативний заряд** (δ^-), який називається **ефективним**, а у атома з меншою електронегативністю – **однаковий** за величиною, але протилежний за знаком **частковий позитивний заряд** (δ^+). Наприклад, експериментально встановлено, що ефективний заряд на атомі Гідрогену в молекулі гідрогенхлориду HCl $\delta_H=+0,17$, а на атомі Хлору $\delta_{Cl}=-0,17$ абсолютного заряду електрона.

Щоб визначити, у який бік буде зміщуватися електронна густина полярного ковалентного зв'язку, необхідно порівняти електронегативність обох атомів. За зростанням електронегативності найбільш поширені хімічні елементи розміщуються у такій послідовності:

Rb, K, Na, Li, Ca, Mg, Be, In, Al, Sr, Ga, Sb, Si, B, As, H, Te, P, C, Se, I, S, Br, Cl, N, O, F

→
Підвищення електронегативності

Полярні молекули називаються **диполями** – системами, в яких центри тяжіння позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронів не збігаються.

Диполь – це система, що уявляє собою сукупність двох точкових електричних зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком, які знаходяться на деякій відстані один від одного.

Відстань між центрами тяжіння називаються **довжина диполя** і позначаються буквою l . Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується **дипольний момент** μ , який у випадку двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона:

$$\mu = e l.$$

У одиницях СІ дипольний момент вимірюється в [Кл·М] (кулонметрах), але частіше користуються позасистемною одиницею [D] (дебай): $1D=3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Значення дипольних моментів ковалентних молекул змінюється у межах 0-4 D, а іонних – 4-11D. Чим більша довжина диполя, тим більш полярною є молекула.

Спільна електронна хмара у молекулі може зміщуватися під дією зовнішнього електричного поля, в тому числі й поля іншої молекули або йона.

Поляризованість – це змінення полярності зв'язку внаслідок зміщення електронів, що утворюють зв'язок, під

дією зовнішнього електричного поля, у тому числі й силового поля іншої частинки.

Поляризованість молекули залежить від рухливості електронів, яка є тим сильнішою, чим більша відстань від ядер. Крім того, поляризованість залежить від напрямленості електричного поля і від здатності електронних хмар деформуватися. Під дією зовнішнього поля неполярні молекули стають полярними, а полярні – ще більш полярними, тобто в молекулах індукується диполь, який називається *наведеним*, або *індукований диполь* (рис.4.19).

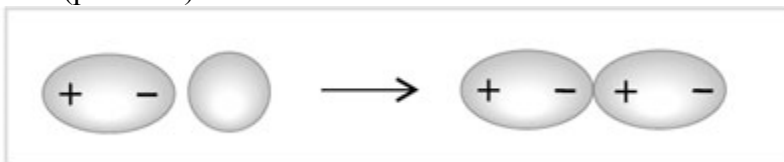


Рисунок 4.19 – Схема утворення індукованого (наведеного) диполя з неполярної молекули під дією силового поля полярної частинки – диполя

На відміну від постійних індуковані диполі виникають лише при дії зовнішнього електричного поля. Поляризація може спричиняти не тільки поляризованість зв'язку, але й його розрив, при якому відбувається перехід зв'язувальної електронної пари до одного з атомів і утворюються негативно і позитивно заряджені йони.

Полярність і поляризованість ковалентних зв'язків визначає реакційну здатність молекул по відношенню до полярних реагентів.

4.3.6 ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК З КОВАЛЕНТНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

Речовини з ковалентними зв'язками поділяються на дві нерівні групи: молекулярні та атомні (або немoleкулярні), яких значно менше, ніж молекулярних.

Молекулярні сполуки за звичайних умов можуть перебувати у різних агрегатних станах: у вигляді газів (CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 , O_2 , NH_3), легколетких рідин (Br_2 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) чи твердих кристалічних речовин, більшість з яких навіть при дуже незначному нагріванні здатні швидко плавитися чи легко сублимуватися (S_8 , P_4 , I_2 , цукор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, «сухий лід» CO_2).

Низькі температури плавлення, возгонки і кипіння молекулярних речовин пояснюються дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії у кристалах. Саме тому для молекулярних кристалів не притаманна велика міцність, твердість і електрична провідність (лід чи цукор). При цьому речовини з полярними молекулами мають більш високі температури плавлення і кипіння, ніж неполярні. Деякі з них розчинні у воді або інших полярних розчинниках. А речовини з неполярними молекулами, навпаки, краще розчиняються у неполярних розчинниках (бензен, тетрахлорометан). Так, йод, у якого молекули неполярні, не розчиняється у полярній воді, але розчиняється у неполярному CCl_4 і малополярному спирті.

Немолекулярні (атомні) речовини з ковалентними зв'язками (алмаз, графіт, кремній Si , кварц SiO_2 , карборунд SiC та інші) утворюють надзвичайно міцні кристали, за винятком графіту, кристалічна гратка якого має шарувату структуру. Наприклад, кристалічна гратка алмазу – правильний тримірний каркас, в якому кожний sp^3 -гібридизований атом карбону сполучений з чотирма сусідніми атомами C σ -зв'язками. По суті увесь кристал алмазу – це одна величезна і дуже міцна молекула. Аналогічну будову мають і кристали кремнію Si , який широко застосовується в радіоелектроніці та електронній техніці. Якщо замінити половину атомів C в алмазі атомами Si , не порушуючи каркасну структуру кристалу, то отримаємо кристал карборунду – силіцій карбід SiC – дуже твердої речовини, що використовується як абразивний матеріал. А якщо в кристалічній гратці кремнію між кожними двома атомами Si вставити по атому O , то утворюється кристалічна структура кварцу SiO_2 – теж дуже твердої речовини, різновид якої використовують як абразивний матеріал «наждак».

Кристали алмазу, кремнію, кварцу та подібні до них за структурою – це атомні кристали, вони являють собою величезні «супермолекули», тому їх структурні формули можна зобразити не повністю, а тільки у вигляді окремого фрагменту, наприклад:



Немолекулярні (атомні) кристали, що складаються зі сполучених між собою хімічними зв'язками атомів одного чи двох елементів, належать до тугоплавких речовин. Високі температури плавлення зумовлюються необхідністю витрати великої кількості енергії для розриву міцних хімічних зв'язків при плавленні атомних кристалів, а не слабкої міжмолекулярної взаємодії, як у випадку молекулярних речовин. З цієї ж причини багато атомних кристалів при нагріванні не плавляться, а розкладаються або одразу переходять у пароподібний стан (возгонка), наприклад, графіт сублімується при 3700°C.

Немолекулярні речовини з ковалентними зв'язками нерозчинні у воді та інших розчинниках, більшість з них не проводить електричний струм (крім графіту, для якого притаманна електропровідність, і напівпровідників – кремнію, германію та ін.).

4.4 ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Іонний зв'язок виявляється тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою ($\Delta\chi > 1,7$), а це відбувається при взаємодії йонів, утворених з атомів елементів, що характеризуються суттєво відмінними хімічними властивостями.

Іонний зв'язок – це електростатичне притягання між різнойменно зарядженими йонами, що утворені внаслідок повного зміщення спільної електронної пари від атома одного елемента до атома іншого елемента.

Залежно від індивідуальних властивостей елементів у атомів одних елементів переважає тенденція до утрати електронів з перетворенням у **позитивно заряджені йони (катіони)**, а атоми інших елементів, навпаки, прагнуть набути електрони, перетворюючись при цьому в **негативно заряджені йони (аніони)**, як це відбувається з атомами типового металу натрію і типового неметалу хлору (рис. 4.20).

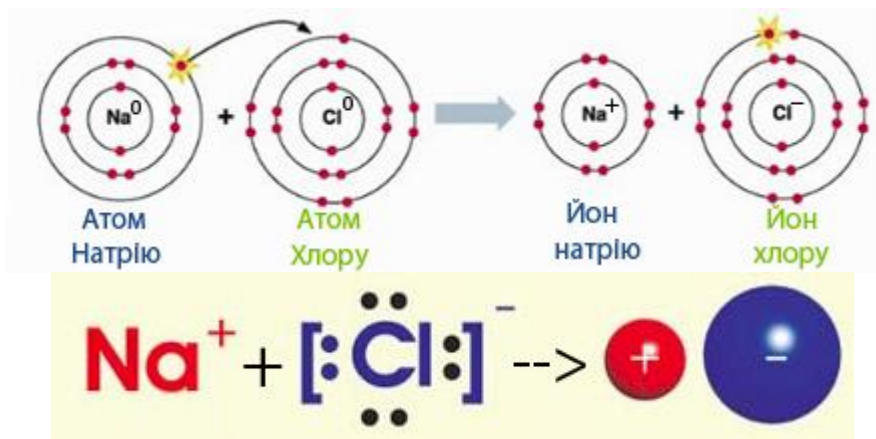


Рисунок 4.20 – Умовна модель утворення йонів Na^+ і Cl^- шляхом повного передавання валентного електрона від атома натрію атому хлору

Здатність елементів утворювати прості йони (тобто такі, що походять від одного атома) зумовлена електронною конфігурацією їх ізольованих атомів, а також величинами електронегативностей, енергій іонізації та спорідненості до електрона. Зрозуміло, що найлегше катіони утворюються атомами елементів з малими енергіями іонізації – лужними і лужноземельними металами (Na, K, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr тощо). Утворення ж простих катіонів інших елементів менш імовірно, оскільки це пов'язано з витратою великої енергії на іонізацію атома.

Прості аніони найлегше утворюються р-елементами сьомої групи (Cl, Br, I) внаслідок їх високої спорідненості до електрона. Приєднання по одному електрону до атомів O, S, N супроводжується виділенням енергії. А приєднання інших електронів з утворенням багатозарядних простих аніонів енергетично не вигідно.

Тому сполуки, що складаються з простих іонів, небагаточисельні. Вони найлегше утворюються при взаємодії лужних і лужноземельних металів з галогенами.

4.4.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОННОГО ЗВ'ЯЗКУ

1. Ненапрявленність. Електричні заряди йонів зумовлюють їх притягання та відштовхування і в цілому визначають стехіометричний склад сполуки. Йони можна уявити як заряджені кульки, силові поля яких рівномірно розподіляються у всіх напрямках у просторі. Тому, наприклад, у сполуці NaCl йони натрію Na^+ можуть взаємодіяти з йонами хлору Cl^- в будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число.

***Ненапрявленність** – це властивість іонного зв'язку, що зумовлена здатністю кожного йона притягувати до себе йони протилежного знака у будь-якому напрямку.*

Отже, ненапрявленність пояснюється тим, що електричне поле йона має сферичну симетрію і зменшується із відстанню в усіх напрямках, тому взаємодія між йонами здійснюється незалежно від напрямку.

2. Ненасиченість. Зрозуміло, що взаємодія двох йонів протилежного знака не може привести до повної взаємної компенсації їх силових полів. Тому йон з певним зарядом зберігає здатність притягувати інші йони протилежного знака в усіх напрямках. Кількість таких «притягнутих» йонів обмежується лише їх геометричними розмірами і силами взаємного відштовхування.

***Ненасиченість** – це властивість іонного зв'язку, яка виявляється у здатності йона, що має певний заряд, приєднувати будь-яку кількість йонів протилежного знака.*

3. Поляризація йонів. При іонному зв'язку кожний йон, будучи носієм електричного заряду, є джерелом силового електричного поля, тому при близькій відстані між йонами вони взаємно впливають один на одного.

***Поляризація йона** – це деформація його електронної оболонки під впливом електричного силового поля іншого йона.*

4. Поляризованість і поляризувальна здатність йонів. При поляризації найбільшому зміщенню піддаються електрони зовнішнього шару. Але при дії одного й того самого електричного поля різні йони деформуються неоднаковою мірою. Чим слабше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше відбувається поляризація.

Поляризованість – це відносне зміщення ядра і електронної оболонки в йоні при дії силового електричного поля іншого йона.

Поляризувальна здатність йонів – це їх властивість чинити деформуючу дію на інші йони.

Поляризувальна здатність залежить від заряду і розміру йона. Чим більший заряд йона, тим сильніше його поле, тобто найбільшу поляризувальну здатність мають багатозарядні йони.

4.4.3 ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ СПОЛУК

За звичайних умов іонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин, які мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими. Наприклад, температури плавлення та кипіння NaCl становлять відповідно 801⁰C і 1413⁰C, CaF₂ – 136⁰C і 2500⁰C. У твердому стані іонні сполуки не проводять електричний струм. Вони добре розчиняються у воді і слабо або зовсім не розчиняються в неполярних розчинниках (гас, бензин). У полярних розчинниках іонні сполуки дисоціюють (розпадаються) на йони. Це пояснюється тим, що йони мають більш високі енергії сольватації, які здатні компенсувати енергію дисоціації на йони в газовій фазі.

4.5 МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Металічний називається багатоцентровий зв'язок, який існує в металах та їх сплавах між позитивно зарядженими йонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів і вільно пересуваються по кристалу.

Атоми металів мають невелику кількість валентних електронів і низьку енергію іонізації. Ці електрони внаслідок великих радіусів атомів металів достатньо слабо зв'язані зі своїми ядрами і можуть легко відриватися від них і становитися спільними для всього кристалу металу. В результаті в кристалічній ґратці металу виникають позитивно заряджені йони металу та **електронний газ** – сукупність рухливих електронів, які вільно пересуваються по кристалу металу.

Як наслідок метал являє собою ряд позитивних йонів, локалізованих у певних положеннях кристалічної ґратки, і велику кількість електронів, що порівняно вільно пересуваються в полі позитивних центрів . Просторова будова металів – це кристал, який можна уявити як клітку з позитивно зарядженими йонами у вузлах, занурену у негативно заряджений електронний газ (рис.4.21). Всі атоми віддають свої валентні електрони на утворення електронного газу, що вільно переміщуються усередині кристалу, не порушуючи хімічного зв'язку.

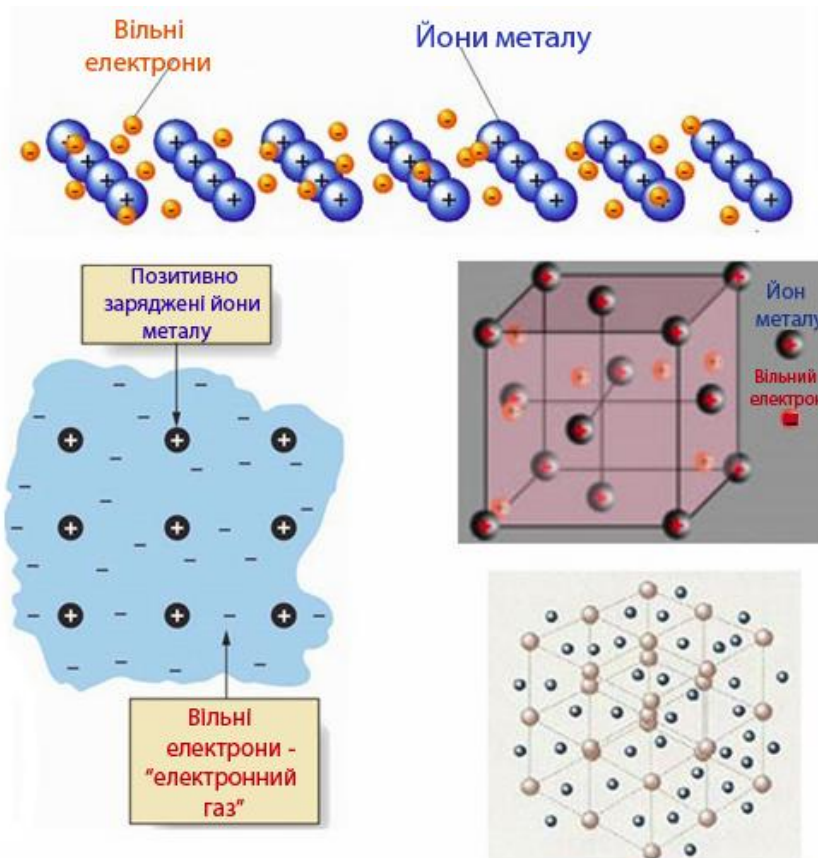


Рисунок 4.21 – Різновиди моделей металічного зв'язку

Ознаками металічного зв'язку є такі *характеристики*:

1. **Багатоелектронність**, оскільки в утворенні металічного зв'язку беруть участь всі валентні електрони;
2. **Багатоцентровість**, або *делокалізованість* – зв'язок сполучає одночасно велику кількість атомів, що містяться у кристалі металу;
3. **Ізотропність**, або *ненапрямленість* – завдяки легкому неупорядкованому пересуванню електронного газу одночасно у всі боки металічний зв'язок є сферично симетричним.

Металічні кристали утворюють, в основному, три види кристалічних ґраток (рис.4.22), однак деякі метали залежно від температури можуть мати різні структури.

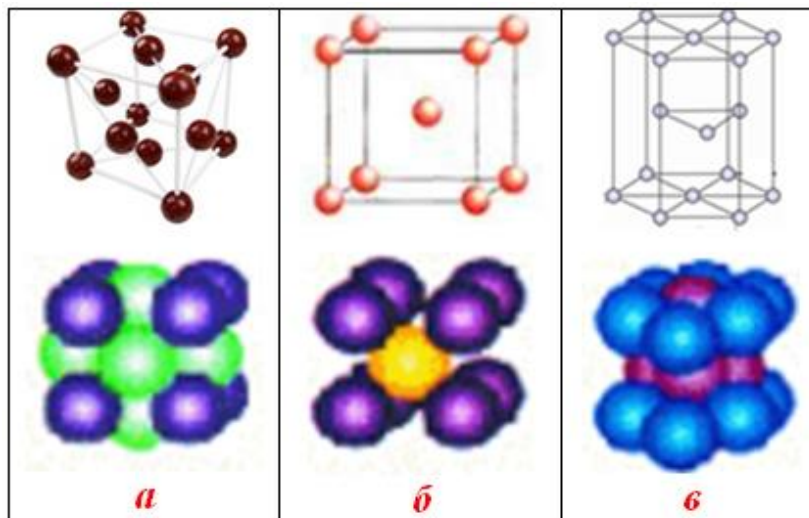


Рисунок 4.22 – Кристалічні ґратки металів: а) кубічна гранецентрована (Cu, Au, Ag, Al); б) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, Ba, Mo, W, V); в) гексагональна (Mg, Zn, Ti, Cd, Cr)

Металічний зв'язок існує в кристалах і розплавах усіх металів і сплавів. У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних d-металів зв'язок між атомами є частково ковалентним.

Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) та їх рівномірного розподілу по кристалу зумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема, високу тепло- та електропровідність, пластичність (тобто здатність без руйнування зазнавати деформації при звичайних чи підвищених температурах), непрозорість і металічний блиск, зумовлений їх здатністю відбивати світло.

4.6 ДАЛЬНОДІЮЧИЙ ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Хімічні властивості речовин на практиці виявляються через хімічну поведінку не окремої частинки речовини, а через велику їх сукупність – агрегатів, асоціатів, кристалів тощо. У газоподібному стані сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, оскільки молекули, що мають значну кінетичну енергію, рухаються хаотично і знаходяться одна від одної на великій відстані (порівняно з власними розмірами). Однак у рідкому і твердому стані частинки перебувають на малих відстанях, тому завдяки дальнюдіючому зв'язку сили міжмолекулярної взаємодії настільки зростають, що завдяки їм частинки утримуються разом – саме тому в конденсованому стані при постійній температурі рідини і тверді тіла зберігають постійним свій об'єм.

Дальнюдіючий хімічний зв'язок зумовлюється наявністю електромагнітних полей, що утворюють атомні ядра і електрони у молекулах, і виникає між окремими частинками на відстанях, які в багато разів перебільшують довжини звичайних короткодійних зв'язків, тому відповідно у десятки разів поступається міцності вже розглянутих типів зв'язків. Основна характерна ознака дальнюдіючих зв'язків полягає у тому, що вони є результатом колективного руху електронів і колективної взаємодії багатьох структурних одиниць сполуки.

Дальнюдіючі хімічні зв'язки умовно поділяються на такі групи:

- *специфічна міжмолекулярна взаємодія*, до якої належить водневий зв'язок;
- *універсальна міжмолекулярна взаємодія*.

4.6.1 ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

При утворенні ковалентного зв'язку між атомом Гідрогену і атомом елемента з високою електронегативністю (F, O, N) сумісна електронна хмара зміщується у бік електронегативного атома, що супроводжується виникненням ефективного негативного

заряду (δ^-) на цьому атомі і протонізацією атома Н. Термін «**протонізація**» розуміють у тому сенсі, що в атомі Гідрогену, який містить один протон у ядрі та єдиний електрон на електронній оболонці, при втраті цього електрона (чи сильному зміщенні у бік) фактично залишається одне ядро, тобто він перетворюється на протон.

Завдяки малому розміру H^+ і його високій поляризувальній здатності атом Н однієї молекули може притягуватися до електронегативного атома сусідньої молекули і навіть впроваджуватися в його електронну оболонку. Це зумовлює виникнення водневого зв'язку.

Водневий зв'язок – це електростатична взаємодія між протонізованим атомом Гідрогену однієї молекули і атомом електронегативного елемента, що несе негативний ефективний заряд і входить до складу іншої молекули

Енергія водневого зв'язку становить 8-40 кДж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії, проте набагато менша за енергію ковалентного зв'язку. Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури, тому він більш характерний для речовин у твердому і рідкому станах, а в газах виявляється незначною мірою.

Розглянемо утворення водневого зв'язку на прикладі гідрогенфториду HF. При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомом Н і атомом F, який характеризується високою електронегативністю, електронна хмара атома гідрогену значно зміщується до атому Флуору. У результаті атом F набуває суттєвого ефективного негативного заряду, а ядро атома Н (протон) із зовнішнього по відношенню до атома Флуору боку майже втрачає електронну хмару. Між протоном атома Н і негативно зарядженим атомом F сусідньої молекули виникає електростатичне притягання, що й зумовлює утворення водневого зв'язку. Внаслідок водневого зв'язку молекули гідрогенфториду у твердому, рідкому і навіть газоподібному станах асоційовані у зигзагоподібні ланцюги (рис.4.26а). У структурних формулах водневий зв'язок позначається трьома точками (рис. 4.26б).

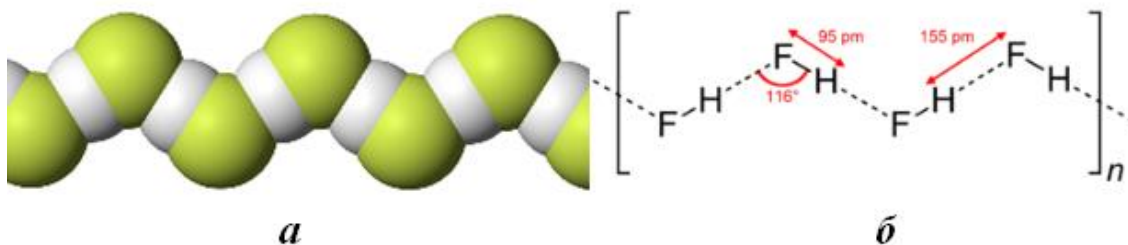


Рисунок 4.26 – Водневий зв'язок в HF: а) молекулярна модель у вигляді зигзагоподібного ланцюгу; б) структурна формула

Схильність до утворення водневих зв'язків зумовлює специфічні властивості HF. Експериментально встановлено, що при температурі, близькій до температури кипіння, його середній склад приблизно відповідає формулі $(HF)_4$. Навіть у водному розчині зв'язок між молекулами HF настільки міцний, що «одноосновна» гідрогенфторидна кислота дає кислі солі, наприклад KHF_2 з кислотним залишком $[F-H \cdots F]^-$. У кристалічному стані HF утворює орторомбічні кристали, які складаються з ланцюгових структур.

Асоціація молекул HF спричиняє аномально високі температури плавлення і кипіння порівняно з гідрогенвмісними сполуками інших елементів підгрупи VIIA (рис.4.27). Те, що кислота HF на відміну від HCl, HBr і HI належить до слабких електролітів, також є результатом асоціації молекул HF у водневому розчині.

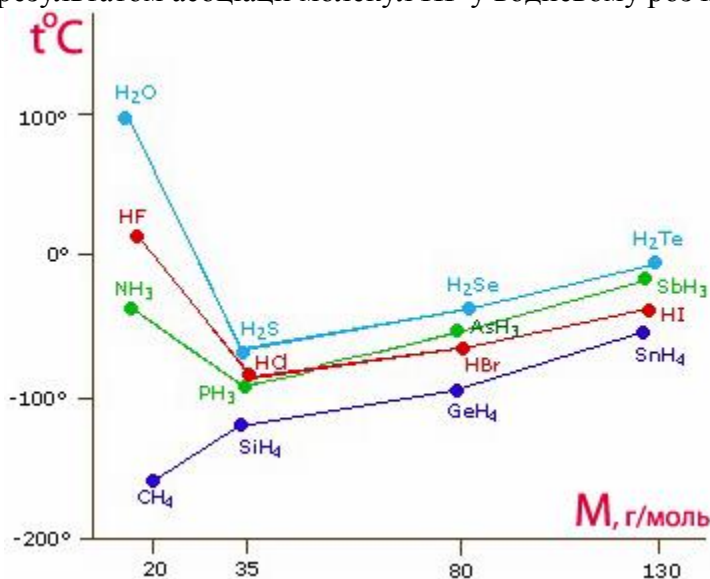
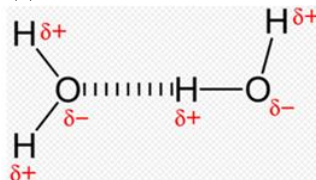


Рисунок 4.27 Залежність температур плавлення і кипіння сполук елементів IVA-VIIA-підгруп з гідрогеном від молярної маси

Подібна картина спостерігається й серед сполук елементів VIA-підгрупи з Гідрогеном (H₂O, H₂S), серед яких вода займає особливе місце: вона характеризується аномально високими температурами плавлення і кипіння (рис. 4.27). Водневі зв'язки в ній утворюються за рахунок взаємодії протонізованого атома Н (δ^+) однієї молекули і атомом О іншої молекули, на якому зосереджений частковий негативний заряд (δ^-):



Водневі зв'язки у рідкій воді сприяють утворенню *асоціатив молекул* H₂O – димерів, тримерів тощо. Внаслідок утворення водневого зв'язку в кристалі льоду, наприклад, молекули води асоційовані і мають ажурну просторову структуру, в якій кожний атом Оксигену розміщений в центрі тетраедра, вершини якого займають атоми Гідрогену. Саме цим зумовлюється більш низька густина твердої води (льоду) порівняно з рідкою.

Звичайно водневий зв'язок поділяють на два типи:

- *Міжмолекулярний* водневий зв'язок, який здійснюється між окремими молекулами, наприклад, H₂O, HF, NH₃·H₂O, між молекулами води і спиртів чи органічних кислот;
- *Внутрішньомолекулярний* водневий зв'язок, що виникає між атомами однієї великої молекули, наприклад, в йонах [HF₂]⁻, [H(H₂O)₂]⁺ і в багатьох органічних сполуках – при формуванні структур білків, полісахаридів, подвійної спіралі ДНК (α -спіралі, β -складки) тощо.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, в хімії органічних сполук, полімерів, білків. Водневі зв'язки

помітно впливають на фізичні властивості води і багатьох органічних рідин (спиртів, карбонових кислот, амідів кислот, естерів).

Цікавим є такий факт. Наявністю водневих зв'язків пояснюється блакитний колір чистої води у досить значній її товщі. Коли одна молекула H_2O коливається, вона примушує коливатися й сполучені з нею водневими зв'язками інші молекули. На збудження таких коливань витрачаються червоні промені сонячного світла як найбільш відповідні за енергією. Тому з сонячного спектра «відфільтровуються» червоні промені (їх енергія поглинається і розсіюється молекулами води внаслідок їх коливання у вигляді тепла), але починає проступати інша ділянка спектру – блакитна, що забарвлює воду блакитним кольором. Однак для цього сонячному променю необхідно проникнути не менш, ніж двохметровий шар чистої води.

4.6.2 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Другий різновид дальнодіючого хімічного зв'язку – **універсальна міжмолекулярна взаємодія**, яка залежно від своєї природи і механізму виникнення поділяється на такі складові (рис.4.28): **орієнтаційна, індукційна, дисперсійна, міжмолекулярні сили відштовхування**.

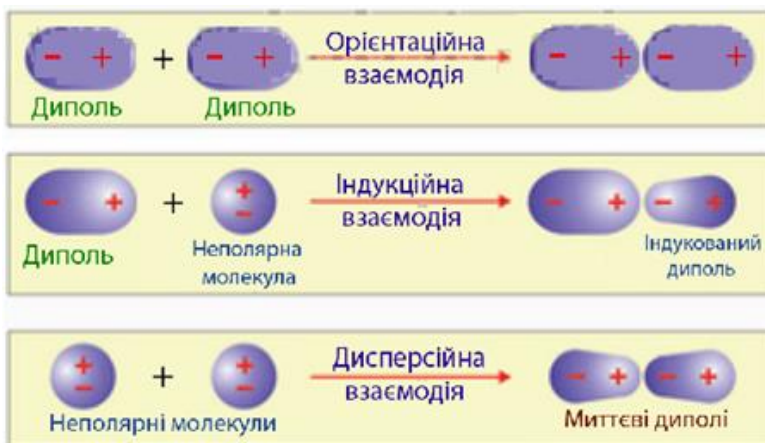


Рисунок 4.28 – Види міжмолекулярної взаємодії

У речовинах з молекулярною структурою діють електростатичні міжмолекулярні сили – так звані **вандерваальсівські сили**. Найбільш суттєвою ознакою вандерваальсівських сил є універсальність, яка полягає в їх дії між усіма молекулами і атомами без винятку. Вони об'єднують всі види міжмолекулярного притягання та відштовхування. Вандерваальсівські сили зростають при зближенні молекул і при збільшенні сумарної кількості електронів. Вони хоч і набагато слабкіші за ковалентні, але діють на значно більших відстанях і тому впливають на структурні, спектральні та інші властивості речовин. Їх основу складають кулонівська взаємодія між електронами однієї молекули та ядрами і електронами багатьох інших молекул, яка на певній відстані врівноважується, створюючи стійку багатомолекулярну систему.

1. **Орієнтаційна взаємодія** зумовлюється полярністю молекул. Полярні молекули, в яких центри тяжіння позитивного і негативного зарядів не співпадають, орієнтуються таким чином, щоб полюси з протилежними знаками зарядів розміщувалися поруч, що і зумовлює виникнення притягання між ними. **Орієнтаційна міжмолекулярна взаємодія** (диполь-дипольною) – це взаємодія в конденсованому стані речовин, при якій сусідні молекулярні диполі розміщуються один відносно одного протилежно зарядженими полюсами, що забезпечує їх взаємне притягання.

Диполь-дипольне притягання відбувається у тому випадку, коли енергія притягання перебільшує теплову енергію молекул – звичайно це спостерігається у твердих і рідких речовинах, які містять полярні молекули (наприклад, HF , H_2O , NH_3 , HCl). З підвищенням температури вона помітно слабшає, оскільки тепловий рух молекул заважає їх взаємній орієнтації.

2. **Індукційна взаємодія** виникає при взаємодії полярної і неполярної молекул. При наближенні полярної молекули до неполярної, але здатної до поляризації, полярна молекула сприяє виникненню в ній наведеного (індукованого) диполя. **Індукційна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія, що зумовлена дією індукованих диполів молекул.

Між сталим диполем полярної й індукованим диполем неполярної молекул здійснюється індукційна взаємодія, внаслідок якої індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули, а сама неполярна молекула деформується. Ця деформація тим сильніша, чим більший дипольний момент полярної молекули і чим вища поляризованість неполярної. Індукційна взаємодія може відбуватися також і в речовинах з полярними молекулами, але в цьому випадку вона набагато слабша за орієнтаційну.

3. **Дисперсійна взаємодія** полягає в утворенні миттєвих диполів з неполярних молекул. Внаслідок руху молекул з'являється асиметрія розподілу позитивних і негативних зарядів, що зумовлює виникнення миттєвих диполів, здатних існувати дуже короткий час – порядку 10^{-8} с. Поперемінно виникаючі диполі різних молекул внаслідок свого руху орієнтуються, як правило, таким чином, що між ними діє то притягання, то відштовхування, однак завдяки великій швидкості руху електронів, сили притягання переважають над силами відштовхування. **Дисперсійна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія між неполярними молекулами, яка виявляється за рахунок їхніх миттєвих мікродиполів, що утворюються внаслідок руху електронів в атомах і коливань ядер.

Згідно з квантовою механікою миттєві диполі синхронно виникають в усіх речовинах в конденсованому стані. При цьому найближчі ділянки двох сусідніх молекул заряджуються електрикою протилежного знаку, що й приводить до їх взаємного притягання. Усі три види вандерваальсівської взаємодії властиві для речовин, що перебувають у конденсованому стані, і загальна енергія притягування між молекулами дорівнює сумі енергій орієнтаційного, індукційного і дисперсійного ефектів. У газоподібному стані вандерваальсівські сили виявляються тільки за умов підвищеного тиску, коли відстані між молекулами стають достатніми для міжмолекулярної взаємодії.

4. **Сили відштовхування** електронних оболонок молекул – це четверта складова сил міжмолекулярної взаємодії. Енергія сил відштовхування не перевищує 16 кДж/моль, тобто у будь-якому разі вона менше, ніж енергія сил міжмолекулярного притягання.

4.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 4.1. Визначити стехіометричну валентність Хрому в оксидах: а) CrO, б) Cr₂O₃, в) CrO₃.

Розв'язок. Для бінарних сполук загального вигляду A_xB_y виконується рівність:

$$x \cdot m = y \cdot n,$$

де А і В – умовні символи деяких атомів, x і y – індекси, m і n – стехіометричні валентності.

а) В оксиді CrO індекси однакові (x = y = 1). Однак Оксиген виявляє постійну валентність: n = II. Тоді

$$m \cdot 1 = II \cdot 1, \text{ звідки } m = II:$$



б) в оксиді Cr₂O₃ – індекси дорівнюють: x = 2 і y = 3. Оскільки валентність Оксигену постійна (n = II), то:

$$m \cdot 2 = II \cdot 3, \text{ звідки } m = III:$$



в) в оксиді CrO₃ – індекси такі: x = 1 і y = 3, а валентність Оксигену постійна (n = II), тоді:

$$m \cdot 1 = II \cdot 3, \text{ звідки } m = VI:$$



Приклад 4.2. Скласти формулу сполуки K_xMo_yO_z, враховуючи, що стехіометрична валентність Молибдену в ній дорівнює VI.

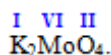
Розв'язок. Для визначення індексів x, y і z в оксигенвмісній речовині загального складу A_xB_yO_z збираємося на правило: в сполуках типу A_xB_yO_z сумарна валентність елементів А і В дорівнює сумарній валентності всіх атомів Оксигену:

$$x \cdot m + y \cdot n = z \cdot II.$$

Валентність елементів Калію та Оксигену постійні (відповідно I і II), тому на основі наведеного правила одержимо рівняння

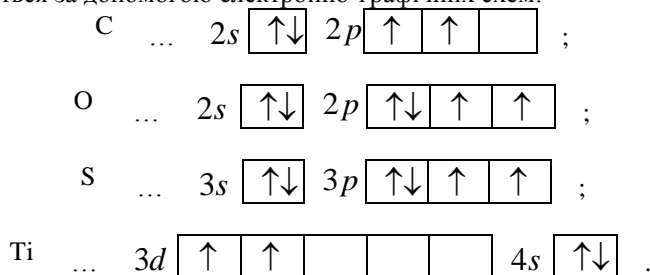
$$I \cdot x + VI \cdot y = II \cdot z.$$

Далі скористаємося методом підбору. Підставимо у ліву частину рівняння мінімальні значення індексів x і y ($x=y=1$). Маємо: $I \cdot 1 + VI \cdot 1 = 7$. Цьому ж повинна дорівнювати і права частина рівності ($II \cdot z = 7$), але в такому випадку отримаємо дробове значення індексу z ($z = 7 / II = 3,5$), що вступає у протиріччя з стехіометричними вимогами цілочисельного співвідношення атомів у молекулі (формула $ABO_{3,5}$ не може бути вірною!). Повернемося до методу підбору. Зрозуміло, що тепер у першу чергу слід подвоїти індекс біля символу елемента А, тому візьмемо: $x=2, y=1$. І знову перевіримо, підставивши нові індекси у ліву частину рівняння: $I \cdot 2 + VI \cdot 1 = 8$, тоді права частина $II \cdot z = 8$, звідки $z = 8 / II = 4$. Отже шукані індекси і формула сполуки є такими: $x=2, y=1, z=4$

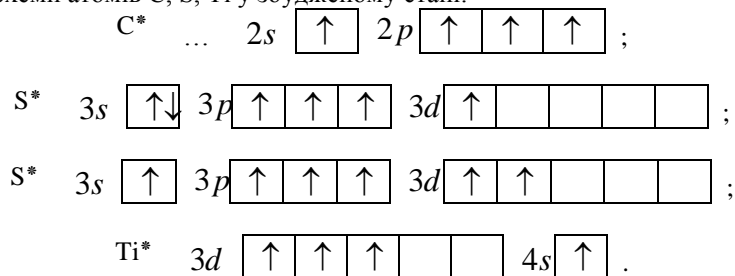


Приклад 4.3. Яку ковалентність можуть виявляти елементи С, О, S, Ti? Складіть електронно-графічні схеми розміщення валентних електронів в атомах цих елементів у збудженому стані.

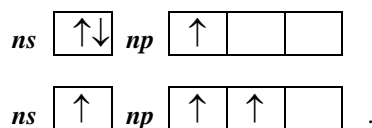
Розв'язок. Ковалентність можна визначити за числом неспарених електронів в атомі, що перебуває в основному чи збудженому стані. В основному стані електронні конфігурації валентних електронних шарів атомів С, О, S, Ti описуються за допомогою електронно-графічних схем:



Видно, що в основному стані атоми всіх заданих елементів містять по два неспарених електрони, це відповідає ковалентності 2 і свідчить про можливість утворення двох ковалентних зв'язків. Атоми С, S, Ti при переході у збуджений стан здатні підвищити свою ковалентність за рахунок розпарювання спарених електронів, а у атома О така можливість відсутня, оскільки він не має вакантних валентних орбіталей. Електронно-графічні схеми атомів С, S, Ti у збудженому стані:

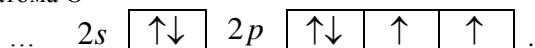


Електронно-графічні схеми показують, що у збудженому стані атом С має чотири неспарених електрони, тому виявляє ковалентність 4; атом S може мати чотири або шість неспарених електронів, тому виявляє ковалентність 4 чи 6 відповідно. Атом Ti має чотири неспарених електрони, тому виявляє ковалентність 4.



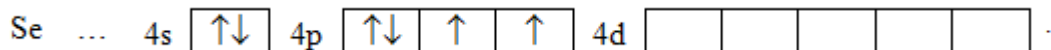
Приклад 4.4. Дайте аргументовану відповідь, чому елементи VIA-підгрупи Оксиген О і Селен Se виявляють різну вищу валентність?

Розв'язок. Електронна структура зовнішніх енергетичних рівнів для незбуджених атомів Оксигену і Селену виражається однією спільною електронною структурою ns^2np^4 , де n – номер зовнішнього рівня. З електронно-графічної схеми атома О

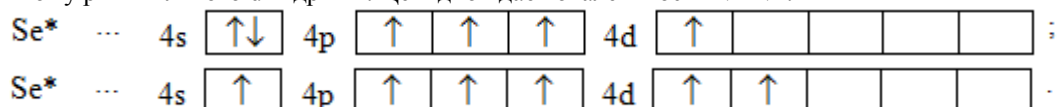


видно, що кількість неспарених електронів, яка зумовлює ковалентність Оксигену, дорівнює двом. Відсутність на другому енергетичному рівні d-підрівня і неможливість розпаровування спарених електронів є перешкодою для переходу O у збуджений стан, тому Оксиген не здатний виявляти більш високу вищу валентність.

Аналогічно розподіляються валентні електрони на зовнішньому рівні і в основному стані атома Селену:

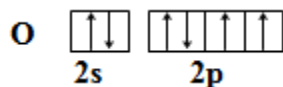


Тобто ковалентність Se в основному стані теж дорівнює двом. Однак на відміну від Оксигену атом Se може переходити у збуджений і розпаровувати спарені s- і p-електрони завдяки наявності на четвертому енергетичному рівні вільного d-підрівня. Це відповідає ковалентності IV і VI:

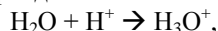


Приклад 4.5. За яким механізмом утворені зв'язки в йоні гідроксонію H_3O^+ ?

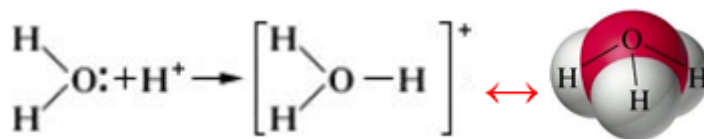
Розв'язок. В молекулі H_2O (H–O–H) є два ковалентні зв'язки O–H, утворені за *обмінним механізмом* при перекриванні одноелектронних орбіталей двох атомів H з одноелектронними орбіталями атома Оксигену:



Йон гідроксонію утворюється в результаті приєднання йона H^+ до молекули води:

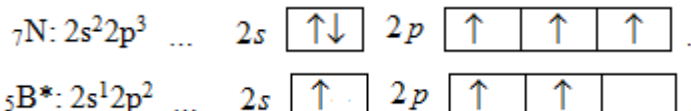


внаслідок чого за *донорно-акцепторним механізмом* утворюється третій зв'язок O–H. При цьому донором виступає атом O: (за рахунок неподіленої електронної пари), а акцептором – йон H^+ , який надає вакантну орбіталь:

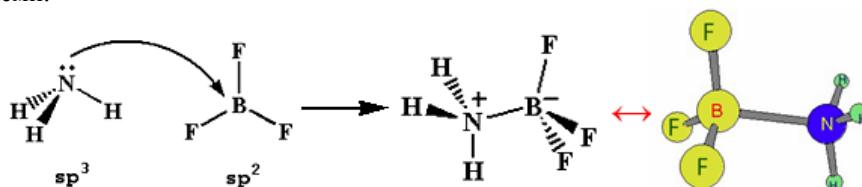


Приклад 4.6. Який атом є донором, а який – акцептором при утворенні зв'язку в молекулі $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$?

Розв'язок. В молекулі $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ центральними атомами є атом N і збуджений атом B*, що мають такі електронні конфігурації:

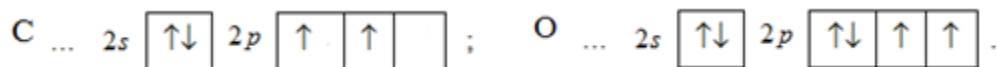


У атома N в молекулі NH_3 після утворення за обмінним механізмом трьох ковалентних зв'язків N–H залишається ще одна неподілена пара електронів. З іншого боку, у збудженого атома Бору B* в молекулі BF_3 після утворення трьох ковалентних зв'язків B–F (теж за обмінним механізмом) одна валентна орбіталь є вільною. Тому атом-акцептор – Бор – надає свою вакантну орбіталь для неподіленої електронної пари атома-донора N: для утворення ще одного ковалентного зв'язку N–B, але вже за донорно-акцепторним механізмом відповідно до схеми:



Приклад 4.7. На підставі будови молекули CO визначте напрямленість і кратність зв'язку.

Розв'язок. Атом Карбону в основному стані ($2s^2 2p^2$) має два неспарених електрони, за рахунок яких утворюються два ковалентних зв'язка з неспареними електронами атома O ($2s^2 2p^4$) за обмінним механізмом.



Напрявленність зв'язків (σ чи π) зумовлюється природою одноелектронних орбіталей і розташуванням електронної густини зв'язку, що утворюється. При вісьовому перекриванні однієї р-орбіталі атома С з р-орбітальною атома О електронна густина локалізується у між'ядерному просторі, тобто утворюється один σ -зв'язок. Дві інші одноелектронні р-орбіталі перекриваються по обидва боки від вісі зв'язку, утворюючи π -зв'язок, для якого притаманне бокове перекривання. Однак у молекулі СО виникає ще один π -зв'язок, але вже за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої електронної пари атома О – донора – і вільної орбіталі атома С – акцептора. Таким чином, усього в молекулі СО є три зв'язки, тому кратність дорівнює трьом, тобто зв'язок потрійний: $C\equiv O$.

Приклад 4.8. В який бік зміщується електронна густина ковалентного зв'язку в молекулах OF_2 , CCl_4 , PCl_5 , H_2O , H_2S ?

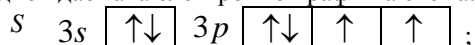
Розв'язок. Всі задані молекули складаються з атомів різних елементів, які відрізняються за своєю електронегативністю, тому утворені ними зв'язки є полярними. На підставі шкали електронегативності визначасмо напрямок зміщення спільних електронних пар і покажемо його стрілками. Зміщення зв'язку в молекулі OF_2 відбувається за напрямком: $O \rightarrow F$, в молекулі CCl_4 – $C \rightarrow Cl$, в молекулі PCl_5 – $P \rightarrow Cl$, в молекулі H_2O – $H \rightarrow O$, в молекулі H_2S – $H \rightarrow S$.

Приклад 4.9. Яку геометричну форму мають: а) молекула H_2S ; б) йон IO_3^- ?

Розв'язок. Під час аналізу геометричної будови молекул та йонів доцільно дотримуватися такого алгоритму:

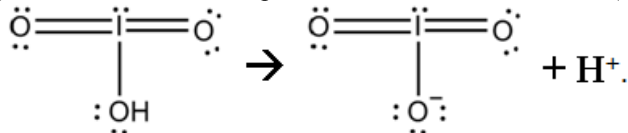
1. Скласти графічну формулу сполуки і встановити в ній кількість σ - та π -зв'язків;
2. Скласти електронно-графічну схему для центрального атома, враховуючи його валентність у сполуці;
3. За видом та кількістю АО, що містять валентні електрони, визначити тип гібридизації центрального атома. Якщо в молекулі є π -зв'язки, то з передбаченої кількості гібридних орбіталей вилучити стільки зовнішніх АО, скільки π -зв'язків міститься у молекулі;
4. Визначити число незв'язувальних електронних пар;
5. Встановити геометричну форму молекули, враховуючи тип гібридизації центрального атома та число незв'язувальних електронних пар.

а) З графічної формули молекули сірководню ($H-S-H$) видно, кратність кожного зв'язку S–H дорівнює одиниці (зв'язки одинарні), тобто атом Сульфуру в H_2S утворює два σ -зв'язки (і не утворює π -зв'язків), тому Сульфур в H_2S виявляє ковалентність два, що відповідає наявності двох неспарених електронів. Двохвалентному стану атома S відповідає така електронно-графічна схема:



Але для досягнення рівноцінності двох зв'язків S–H центральний атом S піддається sp^3 -гібридизації, яка теоретично повинна забезпечити тетраедричну форму молекули і валентний кут $109,5^\circ$. Однак неспарені електрони, що перебувають на двох sp^3 -гібридизованих орбіталах, утворюють два σ -зв'язки при перекриванні з s-орбіталами двох атомів H. На двох інших sp^3 -гібридизованих орбіталах атома S містяться дві незв'язувальні пари, підвищена електронна густина яких сприяє стисненню валентного кута і значному його зменшенню порівняно з тетраедричним кутом ($109,5^\circ$). Отже, молекула H_2S має кутову форму

б) Як один з способів утворення йона IO_3^- можна розглядати дисоціацію йодної (йодатної) кислоти:

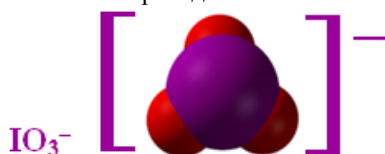


З графічних формул кислоти HIO_3 та йона IO_3^- видно, що атом Йода бере участь в утворенні п'яти зв'язків, а саме: трьох σ - і двох π -, тому ковалентність дорівнює п'яти, а атом I перебуває у збудженому стані і має п'ять неспарених електронів:

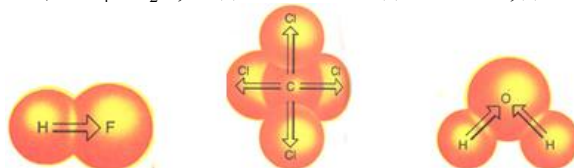


Для утворення трьох ковалентних зв'язків I–O атом Йоду піддається sp^3 -гібридизації, внаслідок якої виникає чотири гібридизовані орбіталі, одна з яких містить неподілену електронну пару, а на трьох інших містяться неспарені електрони, за рахунок яких утворюється три σ -зв'язки I–O. Негібридизовані неспарені електрони, що розміщуються на d-підрівні, йдуть на утворення двох π -зв'язків. Наявність неподіленої електронної пари

на sp^3 -гібризованих орбіталях атома Йоду спричиняє відхилення валентного кута від тетраедричного ($109,5^\circ$), тому йон IO_3^- має форму тригональної піраміди:



Приклад 4.10. Чи є молекули HF, CCl_4 і H_2O , моделі яких наведені нижче, диполями?



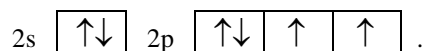
Розв'язок. До диполів належать такі молекули з неполярними ковалентними зв'язками, в яких центри тяжіння позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронних оболонок не співпадають. Дипольний момент складної молекули – це векторна сума дипольних моментів окремих зв'язків. Тому лінійна молекула HF, в якій вектор диполу напрямлений від атома Н до атома більш електронегативного елемента F, є полярною, тобто уявляє собою диполь. Кутова молекула H_2O , в якій завдяки двом неподілимим електронам на незв'язувальних орбіталях, електронна густина розподілена нерівномірно, теж є диполем. А симетрична молекула тетраедричної будови CCl_4 , незважаючи на полярність кожного окремого зв'язку C–Cl, в цілому неполярна, оскільки в ній відбувається компенсація векторів всіх зв'язків.

Приклад 4.11. На основі метода валентних зв'язків розберіть будову молекули N_2O , виходячи з того, що метод ВЗ припускає наявність в молекулі N_2O атомів Нітрогену у двох різних валентних станах N^- і N^+ .

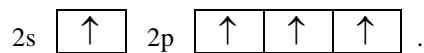
Розв'язок. За допомогою електронно-графічних схем покажемо електронні конфігурації всіх частинок, що входять до складу N_2O . Електронна формула 7N : ($\dots 2s^2 2p^3$)



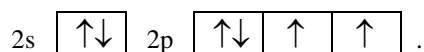
Якщо до конфігурації 7N додати ще один електрон на 2p-підрівень, одержимо електронну формулу ${}^7N^-$ ($\dots 2s^2 2p^4$):



А якщо з 2s-підрівня вихідної структури 7N забрати один електрон, отримаємо структуру ${}^7N^+$ ($\dots 2s^1 2p^3$):



електронно-графічна схема 8O ($\dots 2s^2 2p^4$):



З розподілу електронів по квантових комірках легко встановити ковалентність атомів: для ${}^7N^+$ вона дорівнює чотирьом (чотири неспарених електрони), а для ${}^7N^-$ і O – двом. Зрозуміло, що в молекулі N_2O центральним атомом буде чотиривалентний ${}^7N^+$, який піддається sp -гібризації і за рахунок двох гібризованих електронів утворює з атомами ${}^7N^-$ і O два σ -зв'язки, які розташовуються під кутом 180° (і визначають лінійну будову молекули), а за рахунок негібризованих p_z - і p_y -електронів – ще два π -зв'язки з сусідніми ${}^7N^-$ і O. У свою чергу атоми ${}^7N^-$ і O, що мають однаково електронну будову, для утворення σ -зв'язків постачають по одному p_y -електрону, а для π -зв'язків – по одному p_z -електрону. Будову молекули можна відобразити структурною формулою $N^+=N^+=O$, звідки наочно видно, що молекула N_2O містить два подвійних зв'язки: два σ - (N–N і N–O) і два π -зв'язки (N–N і N–O).

Приклад 4.12. Як можна пояснити, що за кімнатної температури вода є рідиною, а сірководень – газом, незважаючи на те, що молярна маса сірководню майже вдвічі перебільшує молярну масу води?

Розв'язок. Оксиген має більшу електронегативність, ніж Сульфур, тому водневі зв'язки, що виникають між молекулами води, є більш міцними порівняно з водневими зв'язками, що виникають між молекулами сірководню. Розрив водневих зв'язків між молекулами води, необхідний для переходу води в газоподібний

стан, потребує значних витрат енергії. Тому вода має більш високу температуру кипіння, ніж сірководень, і за кімнатної температури залишається рідиною на відміну від газоподібного сірководню.

4.8 ВИСНОВКИ

Під хімічним зв'язком розуміють різні види взаємодії частинок, яка забезпечує стійке існування двох- чи багатоатомних систем: молекул, йонів, кристалічних речовин.

Будь-який хімічний зв'язок має електричну природу, оскільки утворюється внаслідок взаємодії між позитивно зарядженими ядрами і негативно зарядженими електронами, а також електронів один із одним.

У результаті утворення хімічного зв'язку відбувається зменшення загальної енергії системи порівняно з сумою енергій ізольованих атомів, з яких ця система утворилася. При цьому електронна густина в області хімічного зв'язку розподіляється таким чином, що досягається максимальний енергетичний вигравш. Перерозподіл електронної густини є відмінним від того, яким він міг би бути при простому накладенні густин хімічно несполучених атомів, зближених на відстань довжини зв'язку.

Залежно від характеру розподілу електронної густини розрізняють три основні типи зв'язку: ковалентний, йонний, металічний. Окремо розглядають водневий зв'язок, який виникає за особливим механізмом. Кожний тип хімічного зв'язку характеризується сукупністю специфічних ознак і впливає на міцність, реакційну здатність та інші властивості сполук.

4.9 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 Що називається хімічним зв'язком? Що є рушійною силою його утворення? У чому полягає природа хімічного зв'язку?
- 2 Що є основою розподілу хімічного зв'язку на певні типи?
- 3 За допомогою потенціальної кривої проаналізуйте характер змінення енергії системи у процесі утворення хімічного зв'язку.
- 4 Визначте та прокоментуйте поняття: довжина і енергія зв'язку. В яких одиницях вони вимірюються? Як впливають на міцність зв'язку?
- 5 Що таке ковалентний зв'язок? Сформулюйте основні положення методу валентних зв'язків.
- 6 У чому полягає правило октета? Як узгоджується з правилом октета утворення зв'язків в молекулах H_2 , F_2 , CO_2 , CF_4 ?
- 7 У чому суть обмінного і донорно-акцепторного механізмів утворення ковалентного зв'язку? Які частинки називаються донорами електронних пар, а які – акцепторами? Наведіть приклади.
- 8 Що називається гібридизацією орбіталей? Викладіть основні положення теорії гібридизації.
- 9 Які типи гібридизації можуть реалізовуватися при утворенні ковалентних зв'язків? Охарактеризуйте їх.
- 10 Як залежить розмір валентного кута від типу гібридизації центрального атома?

- 11 Як впливають неподілені електронні пари гібридизованого атома на розмір валентного кута?
- 12 Як тип гібридизації впливає на просторову конфігурацію молекули? Наведіть приклади.
- 13 Що називається напрямленістю ковалентного зв'язку? Як метод валентних зв'язків пояснює напрямленість ковалентних зв'язків у молекулах?
- 14 Охарактеризуйте σ - і π -зв'язки. При перекриванні яких орбіталей вони утворюються?
- 15 Охарактеризуйте насиченість ковалентного зв'язку.
- 16 На які типи поділяється ковалентний зв'язок за характером перекривання валентних орбіталей?
- 17 Що таке кратність? Якою може бути кратність ковалентного зв'язку?
- 18 Який зв'язок називається полярним, а який – неполярним? Що називається ефективним зарядом?
- 19 Охарактеризуйте поняття: диполь, довжина диполю, дипольний момент, індукований диполь.
- 20 Чи тотожні поняття: полярність і поляризованість ковалентного зв'язку? Відповідь поясніть.
- 21 Які властивості притаманні сполукам з ковалентними зв'язками?
- 22 Що є умовою утворення іонного зв'язку? Що називається іонним зв'язком?
- 23 Які властивості іонного зв'язку називаються ненапрявленістю і ненасиченістю?
- 24 Порівняйте поняття: поляризація, поляризованість і поляризувальна здатність йонів.
- 25 Чим зумовлюються структура і міцність іонних сполук? Які властивості для них характерні?
- 26 Охарактеризуйте металічний зв'язок. Які ознаки металічного зв'язку наближують його до іонного, а які – до ковалентного зв'язку?
- 27 На які групи поділяються дальнодіючі хімічні зв'язки?
- 28 Що таке водневий зв'язок? Дайте його докладну характеристику.
- 29 Охарактеризуйте вандерваальсівські сили міжмолекулярної взаємодії.
- 30 Що називається орієнтаційною, індукційною і дисперсійною міжмолекулярною взаємодією?