

Передмова

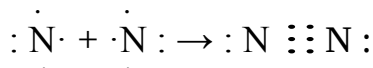
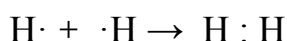
Хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, викликана перекриттям електронних хмар зв'язаних частинок. Він супроводжується послабленням повної енергії в системі. Природа й характеристика хімічного зв'язку – це базові питання теоретичної хімії, адже властивості молекули, її реакційна здатність значною мірою залежать від типу й міцності в ній хімічного зв'язку між атомами.

Природа хімічного зв'язку електрична, він здійснюється за наявності узагальнених електронів. Існують такі типи хімічного зв'язку: іонний, ковалентний, донорно-акцепторний, водневий, металевий. Визначення типу хімічного зв'язку зумовлене ступенем узагальнення електронів, способом утворення загальних пар електронів та положенням хмар валентних електронів по відношенню до зв'язаних атомів.

1. Загальні уявлення про хімічний зв'язок

Щоб зрозуміти суть виникнення хімічного зв'язку, можна скористатися найпростішими прикладами, зокрема розглянути утворення молекул H_2 і N_2 .

Утворення іонного та ковалентного зв'язку має місце, коли два неспарених електрони (по одному від кожного атома) з'єднуються в загальну електронну (поділену) пару, як показано на схемі:



Хімічний зв'язок називається **іонним** або **ковалентним** (полярним або неполярним) залежно від положення електронної хмари, утвореної поділеною парою, яке вона займає відносно об'єднаних атомів. Електронна хмара зміщується в бік атома, що має більше значення електронегативності (ϵ).

Для з'ясування змісту понять **ковалентного неполярного**, **ковалентного полярного** та **іонного** зв'язку скористаємося схемами, де зміщення електронної хмари позначено як прямування електронної пари до одного з атомів (А або В). Схеми набувають такого вигляду:



Так, у наведеному вище прикладі Літій набуває електронної конфігурації Гелію, а Флуор – Неону. Отже, припущення Косселя в багатьох випадках справедливе.

Заряд іона залежно від кількості приєднаних або втрачених електронів при іонному типі зв'язку може бути позитивним або негативним: Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} і т. п.

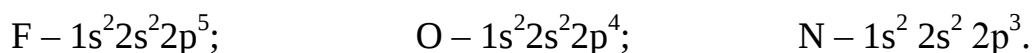
Сучасна теорія кристалічного поля розвинулась на базі теорії іонного зв'язку. Суть її полягає у вивченні зміни енергії зовнішніх орбіталей певного іона під впливом електричного поля, утвореного зарядами навколишніх іонів.

3. Ковалентний зв'язок

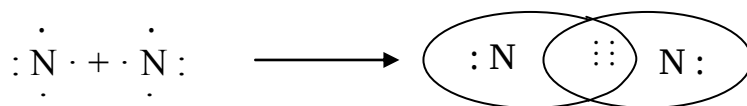
3.1. Теорія Льюїса

Теорія ковалентного зв'язку була запропонована американським фізико-хіміком Льюїсом у 1916 р. У її основу, як і в основу теорії іонного зв'язку, було покладено припущення про схильність атома до набуття електронної конфігурації найближчого інертного газу. При **ковалентному зв'язку** добудова електронних оболонок відбувається шляхом утворення поділених пар за рахунок неспарених електронів атомів.

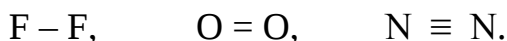
Розглянемо приклади утворення зв'язку в молекулах F_2 , O_2 , N_2 . Попередньо треба встановити кількість електронів на зовнішньому рівні атомів Флуору, Оксигену, Нітрогену. Для цього напишемо їх електронні формули:



Як бачимо, на зовнішньому рівні в атома Флуору перебуває сім електронів, з них один неспарений (пояснення подано нижче), в Оксигені відповідно – шість електронів, з них два неспарених, а в Нітрогені – п'ять електронів, з них три неспарені. Для зв'язку з Флуору надходить один, з Оксигену – два, а з Нітрогену три електрони, завдяки чому утворюються три поділені пари електронів, відповідно до такої схеми:

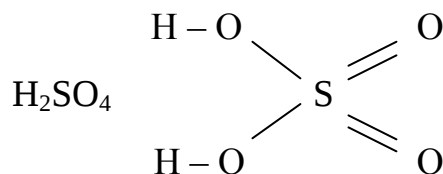


Кожен з атомів Флуору, Оксигену та Нітрогену набуває восьмиелектронної конфігурації атома газу Неону. Ковалентний зв'язок, утворений однією парою електронів, називається **одинарним**, двома або трьома парами електронів – кратним (**подвійним**, **потрійним**). При складанні структурних формул кожна поділена пара позначається рискою, тобто



Так, у молекулі F_2 зв'язок одинарний, O_2 – подвійний, а N_2 – потрійний.

У структурних формулах кожна риска позначає одиничний зв'язок (поділену пару електронів), наприклад:



Сульфур утворює з Оксигеном шість поділених пар електронів, кожен з атомів Оксигену – дві, а кожен з атомів Гідрогену – одну.

У тих випадках, коли електронегативність атомів, що вступають у зв'язок, неоднакова, то електронна хмара поділеної пари зміщується у напрямку до більш електронегативного атома, і цей атом набуває надлишкового негативного заряду, відповідно другий атом – позитивного, тобто



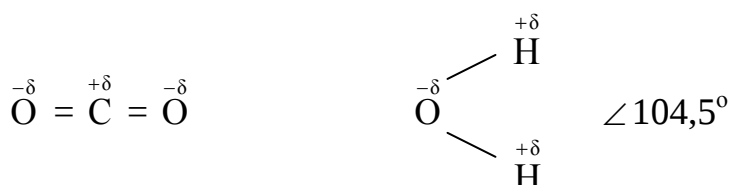
Заряди $+\delta$ і $-\delta$ називають **ефективними зарядами атомів**. Порівняємо поняття **ефективний заряд** і **ступінь окиснення**. Ці величини рівні між собою при іонному типі зв'язку. Якщо ж зв'язок ковалентний, то ефективним буде реальний заряд даного атома в молекулі, а ступінь окиснення – це умовний заряд, розрахований у припущенні, що всі зв'язки в молекулі іонні, а не ковалентні. Так, у молекулі HCl ефективний заряд атома Гідрогену $\delta = +0,17$, а ступінь окиснення дорівнює +1.

Система, у якій є два електричні заряди однакової величини протилежного знака, розташовані на деякій відстані один від одного, називається **диполем**. Наприклад, молекула HCl – це диполь. Кількісною мірою полярності зв'язку є електричний момент диполю (**дипольний момент**), тобто

$$\mu = \delta \cdot \ell,$$

де δ – ефективний заряд атома; ℓ – відстань між центрами зарядів.

Одиниця виміру дипольного моменту – дебай (Д). У неполярних молекулах дипольний момент дорівнює нулю. Дипольний момент складної молекули з неполярними зв'язками також дорівнює нулю. Величина дипольного моменту складної молекули з полярними зв'язками залежить від її симетрії. Розглянемо молекули CO_2 і H_2O . Перша має лінійну будову, друга – кутову, тобто



У молекулі CO_2 центром негативного заряду, так само як і позитивного, є атом Карбону, тому дипольний момент дорівнює нулю, тобто молекула неполярна.

У молекулі H_2O центри негативного і позитивного зарядів не збігаються, ця молекула являє собою диполь $\begin{pmatrix} + & - \end{pmatrix}$ отже, вона полярна.

3.2. Метод валентних зв'язків

Одна із сучасних теорій хімічного зв'язку, запропонована в 1927 р. В. Гейтлером та Ф. Лондоном, – це метод валентних зв'язків, у якому утворення ковалентних зв'язків пояснюється явищем перекриття електронних хмар. Уявлення про перекриття електронних хмар виникає внаслідок аналізу кривих потенційної енергії системи, яка складається, наприклад, з двох наближених атомів Гідрогену. У молекулі водню чотири заряджені частинки: два позитивних ядра та два електрони. У системі діють сили притягання електронів до власних ядер і до ядер сусідніх атомів, а також сили відштовхування між ядрами та між електронами. Стійкою молекула стає тоді, коли сили відштовхування та сили притягання врівноважуються. У стійкому стані молекула має мінімальне значення потенційної енергії. Розглянемо докладніше графік зміни потенційної енергії даної системи (рис. 1).

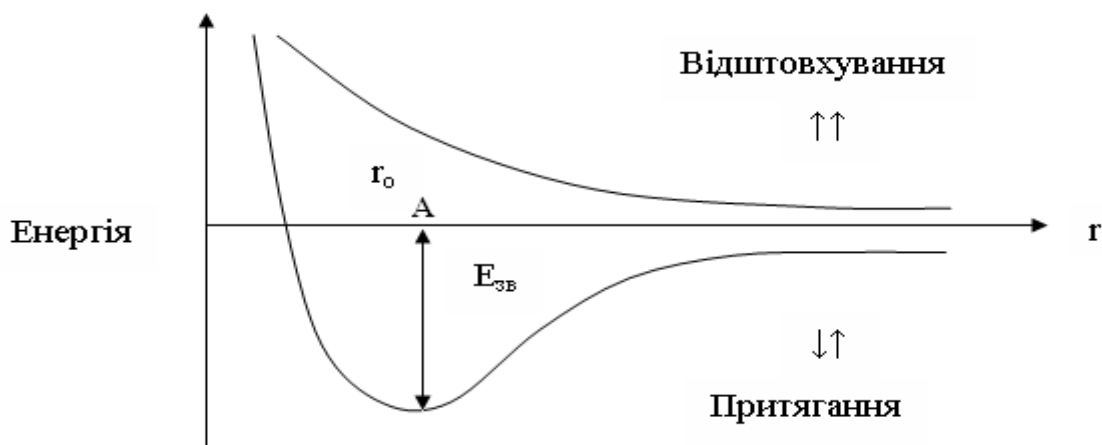


Рис. 1. Криві потенційної енергії системи, яка складається з двох атомів Гідрогену

Ділянка, описана кривою над віссю абсцис, відповідає більш високому показнику енергії системи, ніж за наявності двох незв'язаних атомів Гідрогену. Отже, тут показано відштовхування частинок. Нижче осі абсцис перебуває ділянка, що відображає меншу енергію системи, ніж це могло би бути в окремих атомах Гідрогену.

Таким чином, ця область відповідає притягання частинок. На графіку стійкий стан молекули відповідає точці А, де ядра атомів Гідрогену розташовані на відстані r_0 (довжина зв'язку). При переході системи в положення, відповідне точці А, виділяється енергія $E_{зв}$ (енергія зв'язку $\text{H} - \text{H}$). Крива, яка показує мінімум потенційної енергії, утворюється тільки в тих

випадках, коли спіни електронів в атомах Гідрогену антипаралельні ($\downarrow\uparrow$). Коли спіни паралельні ($\uparrow\uparrow$), то крива зміни потенційної енергії пролягає через ділянку відштовхування, за такої умови молекула не утворюється. Довжина зв'язку r_0 в молекулі H_2 дорівнює 0,074 нм. Радіус атома Гідрогену становить 0,053 нм. Якщо припустити, що при утворенні молекули атоми Гідрогену не перекриваються, то відстань між центрами ядер має дорівнювати 0,106 нм (рис. 2).

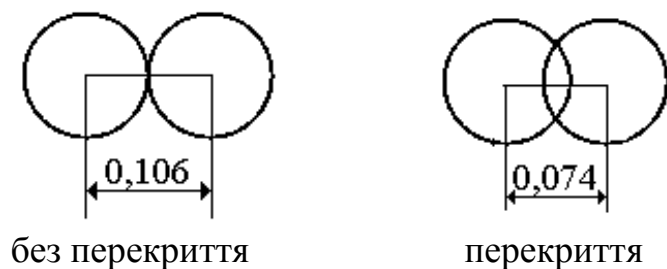


Рис. 2. Приклади положення електронних s-хмар у молекулі H_2

Чим більша площа перекриття електронних хмар, тим міцніший хімічний зв'язок у системі. Причому процес відбувається не довільно, а тільки у певному напрямку, коли утвориться найбільша площа перекриття, а потенційна енергія системи буде мінімальною. Одна із загальних властивостей ковалентного зв'язку – його спрямованість. Коли перекриття проходить через осі електронних хмар, то його площа буде найбільшою (рис. 3).

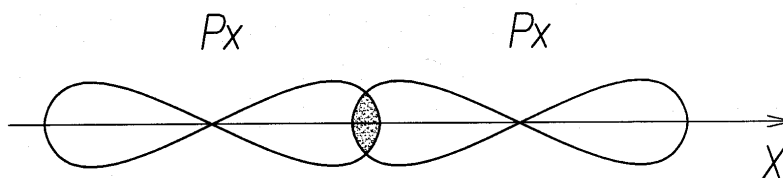


Рис. 3. Перекриття р-хмар

3.3. Валентність за наявності ковалентного зв'язку

Можливі валентні стани елемента при ковалентному типі зв'язку виникають залежно від числа неспарених електронів в атомі, який перебуває в стабільному чи збудженому стані. Отже, виникає потреба визначати число неспарених електронів в атомах різних елементів з огляду на стабільний і збуджений стан атомів різних елементів. Аби визначити кількість неспарених електронів в атомах конкретного елемента, потрібно розподіляти електрони зовнішнього рівня серед атомних орбіталей (енергетичних комірок) таким чином:

на s-підрівні одна орбіталь –

--

 на p-підрівні три орбіталі –

--	--	--

 на d-підрівні п'ять орбіталей –

--	--	--	--	--

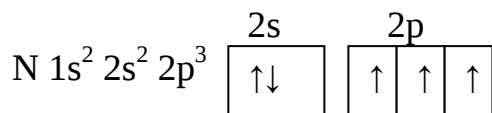
На орбіталі електронів може не бути, тоді клітинка на схемі пуста

--

.
 Наявність одного чи двох електронів з протилежними спінами позначають таким чином:



У межах одного підрівня електрони розподіляються серед орбіталей відповідно до правила Гунда: **сумарне спінове число електронів певного підрівня має бути максимальним**. З огляду на це правило, зовнішній рівень Нітрогену заповнюють таким чином:

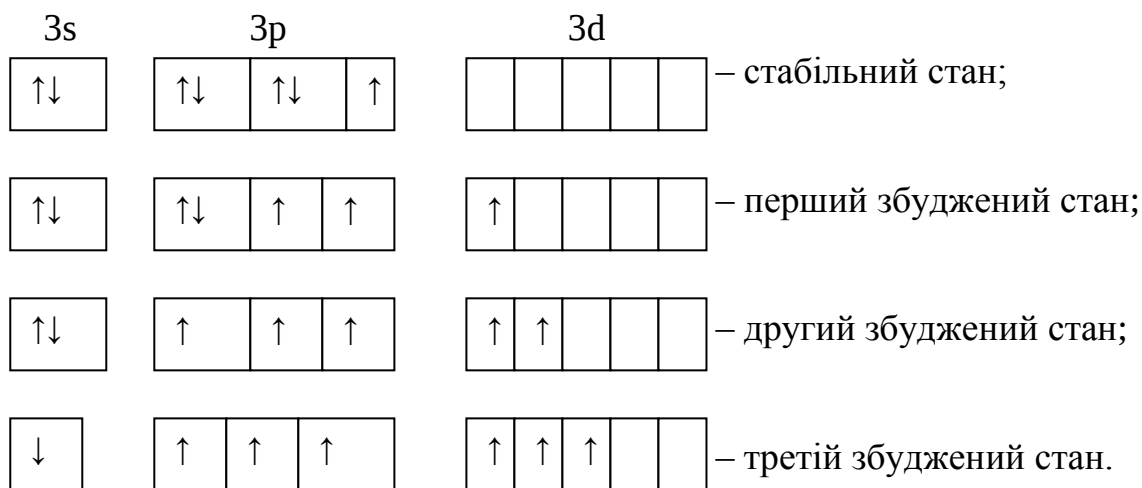


Розподіл такого типу:

2s	↑↓	2p	↑↓	↑	
----	----	----	----	---	--

, неможливий, бо суперечить правилу Гунда.

Розглянемо розподіл електронів Хлору в стабільному та збудженому стані за орбіталами: Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,

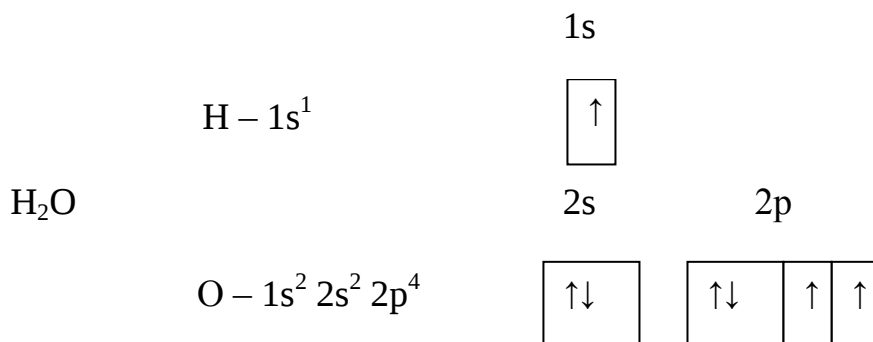


Як показують схеми, хлор у стабільному стані має валентність, котра дорівнює одиниці, а в збуджених станах – три, п'ять, сім. Перехід атома в збуджений стан можливий тільки тоді, коли на даному енергетичному рівні є вільні орбіталі. У момент збудження з кожної пари електронів утворюються два неспарені електрони, тому валентність підвищується на дві одиниці. Одна з важливих властивостей ковалентного зв'язку – його насичуваність. З

урахуванням насичуваності визначають стехіометрію молекул, складають формули речовин і ведуть обчислення за формулами та рівняннями реакцій.

3.4. Просторова будова молекул

Спрямованість ковалентного зв'язку забезпечує ту чи іншу просторову будову молекул. Розглянемо це положення на прикладі молекули води.



Електронна хмара Гідрогену має сферичну форму, тому перекриття його електронних хмар відбувається однаково у всіх напрямках. Отже, просторова будова молекули води залежить від напрямку перекриття р-хмар Оксигену. Дві р-хмари Оксигену розташовані на взаємно перпендикулярних осях, де проходить їх перекриття s-хмарами Гідрогену (рис. 4).

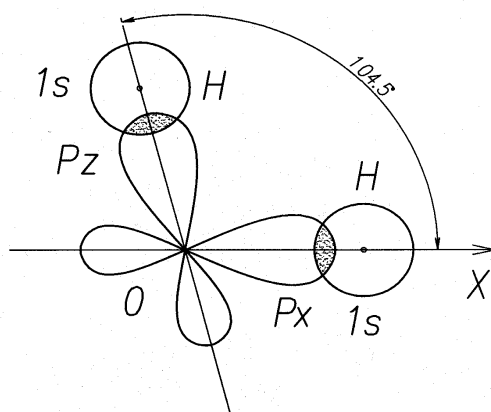


Рис. 4. Схема перекриття електронних хмар у молекулі води

Електронегативність Оксигену вища від електронегативності Гідрогену, зв'язок полярний, атоми Гідрогену мають позитивні ефективні заряди. Отже, відбувається відштовхування однойменних зарядів. Кут між осями електронних хмар збільшується і вже становить не 90°, а 105°. Таким чином, молекула води має кутову форму (рис. 5).

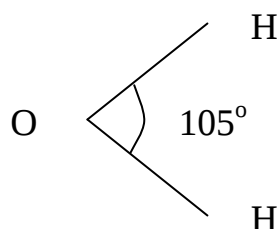
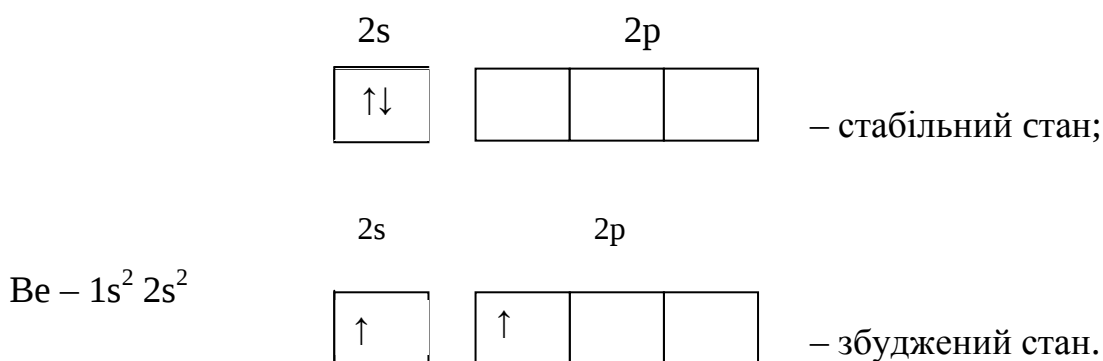


Рис. 5. Кутова форма молекули води

3.5. Гібридизація електронних хмар

Поняття про гібридизацію електронних хмар було запропоновано, аби пояснити протиріччя між різними формами електронних хмар неспарених електронів (s, p, d) і властивостями реальних молекул. Це протиріччя стає зрозумілим при розгляді, наприклад, молекули BeCl_2 .



У стабільному стані берилій має нульову валентність, а в збудженому вона дорівнює двом. В утворенні зв'язку з хлором беруть участь сферична s-хмара і гантелеподібна p-хмара. Перекриття електронних хмар s-p та p-p за довжиною і міцністю зв'язку не може бути рівноцінним. Унаслідок цього два атоми хлору в молекулі BeCl_2 повинні бути нерівноцінними за реакційною здатністю. Насправді, властивості обох атомів хлору однакові. Це явище пояснюється **гібридизацією** (змішуванням) електронних хмар різних конфігурацій (рис. 6).



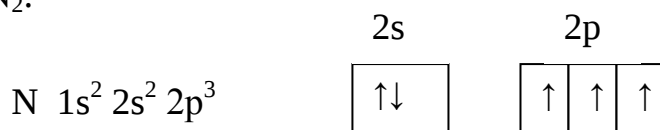
Рис. 6. Схема sp-гібридизації

Сферична s-хмара та гантелеподібна p-хмара разом утворюють дві sp-хмари, кожна з яких являє собою неправильну вісімку. Можливі різні типи гібридизації хмар за участю d-електронів. Кожному типу гібридизації відповідає певна форма молекул, так, унаслідок sp-гібридизації виникають лінійні молекули, sp³-гібридизації – тетраедричні і т. д.

3.6. Перекриття електронних хмар за кратних зв'язків

Кратним називається зв'язок між двома атомами, утворений не однією, а двома або трьома поділеними парами електронів.

Утворення кратних зв'язків між атомами розглянемо на прикладі молекули азоту N₂.



Хімічний зв'язок у кожному атомі Нітрогену відбувається за участю трьох неспарених p-електронів, при цьому між атомами утворюється потрійний зв'язок за рахунок трьох поділених пар електронів. Хмари p-електронів розташовуються в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Одна з трьох ділянок перекриття хмар лежить на лінії однієї з їх осей, котра з'єднує ядра атомів Нітрогену. Таке перекриття називають **δ-зв'язком**. Перекриття інших електронних хмар проходить перпендикулярно їх осям і має назву **π-зв'язку** (рис. 7).

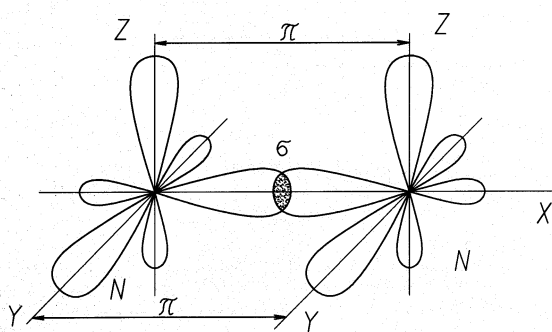


Рис. 7. Перекриття електронних хмар при кратному (потрійному) зв'язку в молекулі N₂

Площа ділянки перекриття електронних хмар більша при δ-зв'язку, тому він міцніший, ніж π-зв'язок. У процесі хімічної взаємодії, в першу чергу, розривається π-зв'язок.

3.7. Теорія молекулярних орбіталей

Енергетичний стан електрона в атомі має назву **атомної орбіталі** (АО). Енергетичний стан електронів, задіяних у хімічному зв'язку, називається

молекулярною орбіталлю (МО). Певна кількість атомних орбіталей утворює стільки ж молекулярних орбіталей, а кожна з двох атомних орбіталей – дві молекулярні: **зв'язувальну** ($MO_{зв}$), енергія якої менша від енергії вихідних атомних орбіталей, і **розпушувальну** ($MO_{роз}$), де енергія, навпаки, більша (рис. 8).

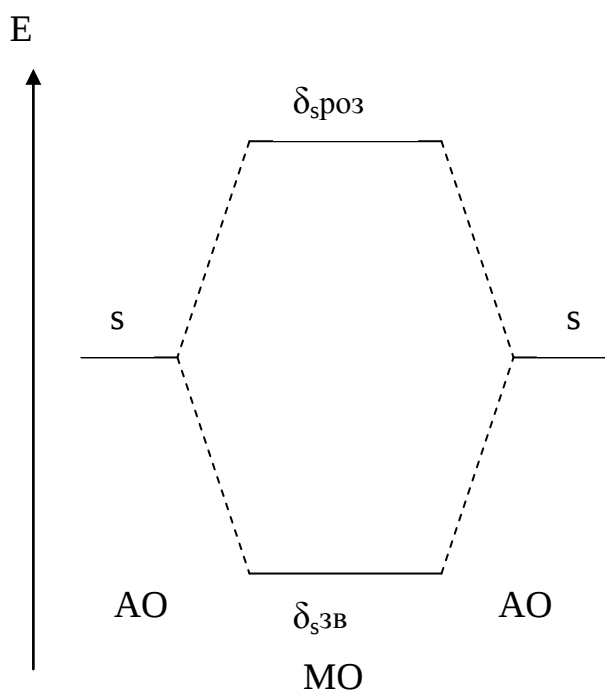


Рис. 8. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається відповідно до законів їх розподілу за атомними орбіталями таким чином:

1. Молекулярні орбіталі заповнюються в порядку збільшення їх енергії, починаючи з орбіталей найнижчого енергетичного рівня.

2. Відповідно до принципу Паулі в молекулі не буває двох електронів з усіма однаковими квантовими числами. Тому на кожній молекулярній орбіталі може перебувати не більше двох електронів, причому тоді, коли їхні спіни антипаралельні.

3. Процес заповнення молекулярних орбіталей одного енергетичного підрівня підлягає правилу Гунда. Спочатку енергетично рівноцінні МО заповнюються поодинокими електронами, а потім відбувається спарювання нових електронів з тими, що є на орбіталі.

Теорія молекулярних орбіталей пояснює багато експериментальних фактів, які не можна розтлумачити за допомогою теорії валентних зв'язків. Наприклад, чому існує стійка молекула H_2 , іон He_2^+ і чому немає молекули He_2 (рис. 9).

Стійка молекула утворюється тільки в разі виділення енергії, тобто коли кількість електронів на зв'язувальних орбіталях більша, ніж на

розпушувальних. Така ситуація має місце під час утворення H_2 , He_2^+ і неможлива при утворенні He_2 . Отже, молекули гелію та інших інертних газів одноатомні.

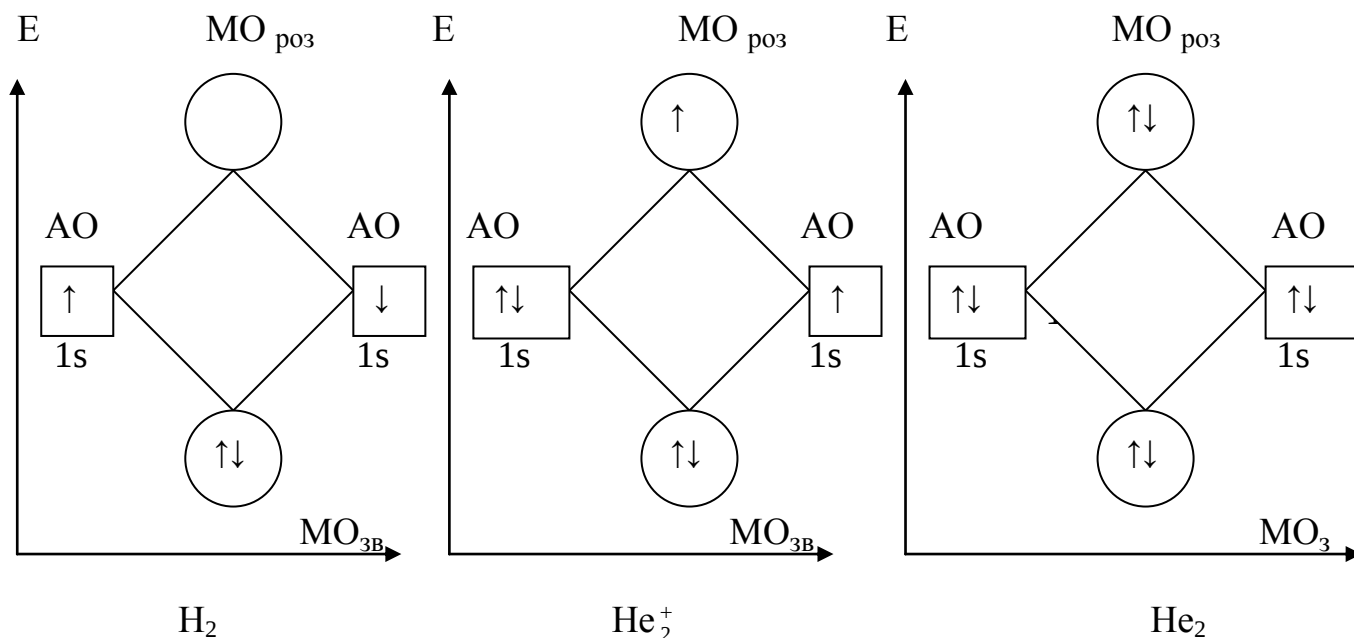


Рис. 9. Енергетична діаграма й заповнення орбіталей електронами в молекулі H_2 , в іоні He_2^+ та в системі $\text{He} - \text{He}$

3.8. Сучасна теорія хімічного зв'язку

Квантова хімія – сучасне вчення про хімічну й кристалохімічну будову речовини, а також про взаємозв'язок між її будовою та властивостями на основі уявлень і методів квантової механіки. Таким чином, квантова хімія являє собою дисципліну на стику фізики й хімії і має першорядне значення в хімічних дослідженнях різного спрямування.

Усі відомості про будову й властивості молекул, радикалів, іонів можна отримати шляхом розв'язування рівняння Шредингера, що описує системи ядер і електронів. Разом з тим, досягнення його результатів нашоюхується на практично непереборні математичні труднощі, тому доводиться застосовувати наближені методи обчислювання.

У сучасній хімії розроблено три методи квантово-механічного дослідження хімічних об'єктів: метод валентних зв'язків (МВЗ), метод молекулярних орбіталей (ММО) і теорія кристалічного поля (ТКП). Розрахунки в межах будь-якого з цих методів наближені, але стосовно даної молекули (або іншої частинки) вони мають відображати схожий результативний розподіл електронів за енергетичними рівнями. Суттєвою перевагою використання МВЗ і ММО є можливість виявити узагальнення

зв'язуваних електронів, концентрування електронної компактності між ядрами атомів, перекриття електронних хмар взаємодійних атомів.

Теорія кристалічного поля застосовується для розрахунків параметрів іонних кристалічних ґраток і комплексних сполук. Використання ММО дозволяє досліджувати молекулу в цілому, тоді як для хімії більш важливі характеристики окремих атомних сполук цієї молекули, зокрема її валентних зв'язків і фрагментів. Ці характеристики більш наочно допомагають розглядати метод валентних зв'язків. У той же час ММО дає можливість автоматично врахувати збуджений стан молекул, чого не відбувається, коли застосовують тільки МВЗ.

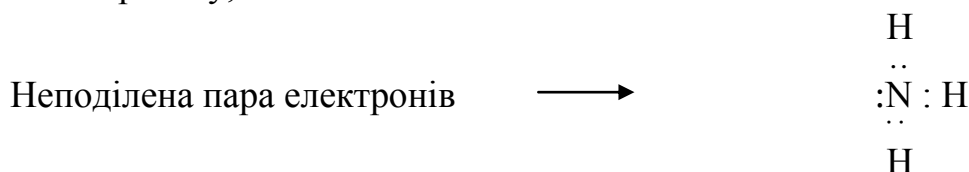
Таким чином, МВЗ, ММО та ТКП не виключають один одного, а взаємно доповнюють.

4. Донорно-акцепторний зв'язок

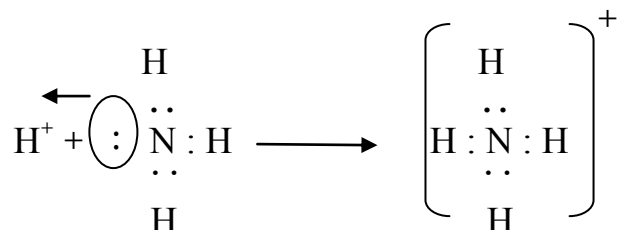
Ковалентний та іонний – це основні типи хімічного зв'язку, але досить часто хімічні сполуки вступають в інші зв'язки, серед яких, зокрема, донорно-акцепторний.

Донорно-акцепторний зв'язок (вид ковалентного) здійснюється без утворення нових електронних пар, тобто за рахунок неподіленої пари електронів, що належить тільки одному із взаємодіючих атомів.

Розглянемо виникнення донорно-акцепторного зв'язку на прикладі NH_4^+ . Іон амонію утворюється при взаємодії молекули аміаку з іоном Гідрогену: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. У молекулі аміаку три атоми Гідрогену ковалентно зв'язані з атомом Нітрогену, а саме:



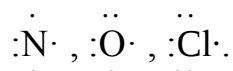
Неподілена пара електронів Нітрогену буде спільною у взаємодії аміаку з іоном водню, тобто



Заряд іона водню визначає позитивний заряд іона амонію. Суть цієї взаємодії полягає в переході неподіленої пари електронів азоту на вільну орбіталь іона Гідрогену (в іоні Гідрогену на орбіталах немає електронів). Атом, який віддає свою неподілену пару електронів для зв'язку, називається **донором електронів**, а атом, що приймає на свої вільні орбіталі цю пару – **акцептором**. Зв'язок називається **донорно-акцепторним** або **координаційним**. Цей тип

зв'язку за всіма властивостями не відрізняється від звичайного ковалентного, коли всі чотири атоми Гідрогену в NH_4^+ однаково міцно з'єднані з атомом Нітрогену. Донорно-акцепторний зв'язок відрізняється від ковалентного тільки способом утворення.

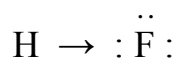
Донорами електронів виступають атоми неметалів, у яких на зовнішньому рівні перебувають неподілені пари електронів, наприклад:



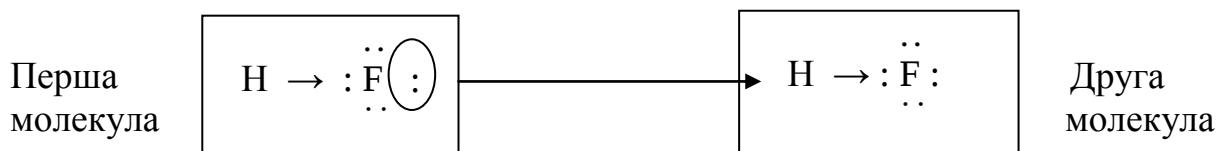
Молекули, або іони, до складу яких входять донорні атоми, називаються **лігандами**. Акцептори електронів – це найчастіше позитивно заряджені іони металів або водню: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} та ін. Акцептори електронів називають **центральною іонами**. Сполуки, утворені за допомогою донорно-акцепторного зв'язку, мають назву **комплексних** або **координаційних**: наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, де Cu^{2+} – центральний іон, NH_3 – ліганд. Центральний іон, оточений лігандами являє собою внутрішню сферу комплексної сполуки (комплексу) або комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів центрального іона та лігандів. Іони Cl^- утворюють зовнішню сферу комплексу. Кількість лігандів у внутрішній сфері комплексу називається **координаційним числом**. У наведеному прикладі координаційне число дорівнює 4. Найчастіше координаційні числа набувають значень 2, 4 і 6.

5. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок можна розглядати як різновид донорно-акцепторного. Відмінність полягає в тому, що акцептором електронів при водневому зв'язку є не іон H^+ , а атом Гідрогену, який входить до складу полярної молекули. Розглянемо водневий зв'язок на прикладі молекул HF . Електронегативність Флуору більша від електронегативності Гідрогену. Електронна хмара поділеної пари суттєво зміщена в бік Флуору, тобто



Унаслідок цього орбіталі атома Н виявляються практично вільними і він приймає неподілену пару електронів Флуору, яка входить до складу сусідньої молекули, а саме:



Отже, відбувається асоціація молекул в **димери**, **тримери** і т. д. (рис. 10).

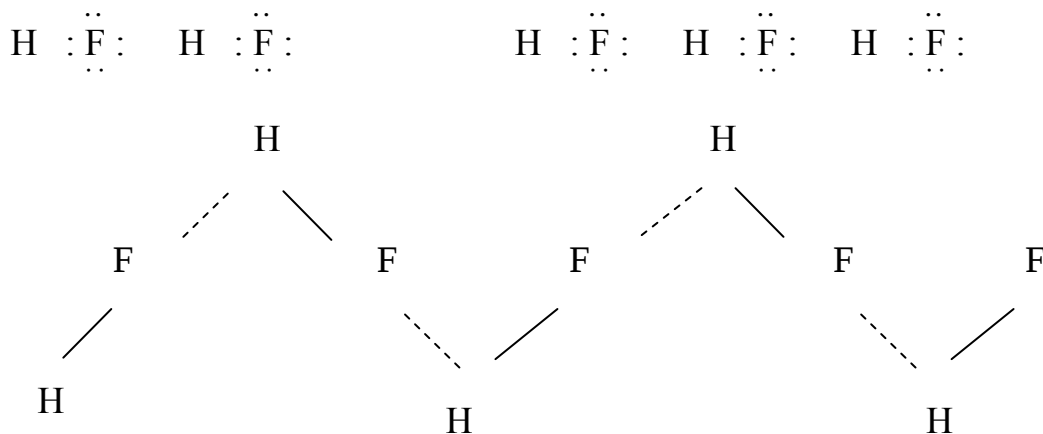
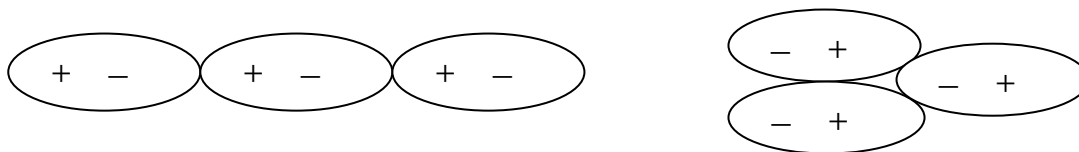


Рис. 10. Водневий зв'язок на прикладі молекул HF

Можна розглядати водневий зв'язок також в іншому аспекті, як взаємодію диполів. Наприклад, кожна молекула HF являє собою диполь $\begin{pmatrix} + & - \end{pmatrix}$. Диполі орієнтуються один відносно одного протилежно зарядженими кінцями і притягуються завдяки цим зарядам, а саме:



Відбувається також асоціація молекул. Міцність водневого зв'язку набагато нижча від міцності звичайного ковалентного. Переважно він спостерігається між молекулами, тому водневий зв'язок можна віднести до сил міжмолекулярної взаємодії. Але цей тип зв'язку може виникати і між атомами однієї і тієї самої молекули. Таку взаємодію вважають хімічним зв'язком. Водневий зв'язок набуває особливого значення при переході речовини з одного агрегатного стану в інший.

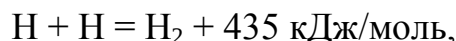
Розглянемо ряд водневих сполук елементів шостої групи періодичної системи: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Як бачимо, на графіку (рис. 11) температура плавлення твердих речовин зменшується від H_2Te до H_2S .

Аномальні властивості води пов'язані з наявністю в ній водневих зв'язків. На їх розрив витрачається енергія, і тому температура плавлення стає вищою від температури плавлення сполук, які не мають водневих зв'язків.

6. Основні кількісні характеристики хімічного зв'язку

Найважливішою характеристикою хімічного зв'язку є енергія, яка визначає його міцність. **Енергія зв'язку** дорівнює кількості роботи, яку необхідно витратити на руйнування цього зв'язку, або кількості енергії, яка виділяється при утворенні молекул з окремих атомів. Енергія зв'язку

розраховується на 1 моль речовини. Наприклад, у молекулі H_2 енергія зв'язку Н-Н дорівнює 435 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 1 моля газоподібного молекулярного водню з окремих атомів за таким рівнянням:



виділяється 435 кДж. Таку кількість енергії треба затратити, щоб 1 моль H_2 розпався до стану окремих атомів.

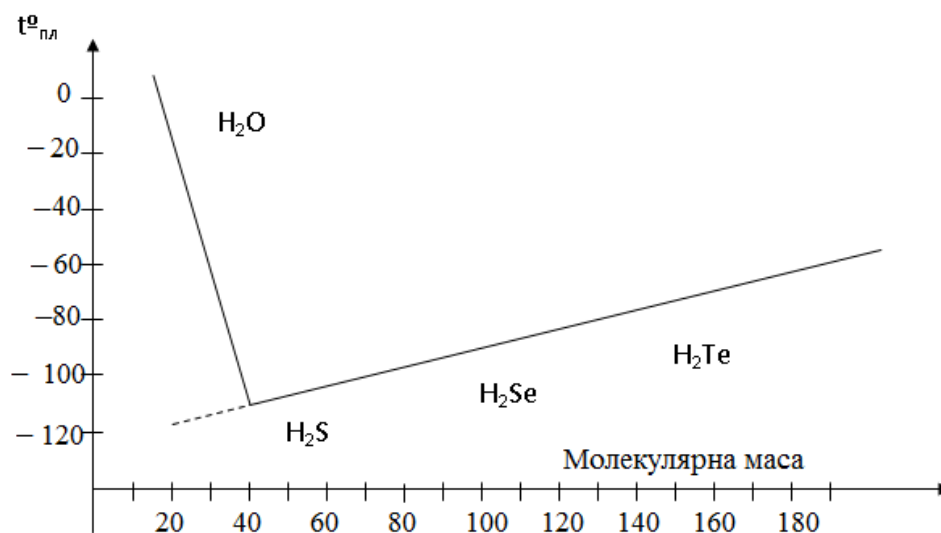


Рис. 11. Температура плавлення водневих сполук

Середня енергія зв'язку багатоатомних молекул з однаковими зв'язками дорівнює енергії утворення молекул з атомів, поділеній на число зв'язків. Наприклад, енергія утворення аміаку NH_3 дорівнює 1170 кДж/моль. Отже, середню енергію зв'язку N – H обчислюють таким чином:

$$1170 : 3 = 390 \text{ кДж/моль}.$$

До найважливіших геометричних характеристик хімічного зв'язку відносять його довжину і кут між лініями зв'язків у молекулі або в кристалі.

Довжиною хімічного зв'язку називають відстань між ядрами атомів у молекулі або в кристалі. Її визначають експериментально різними оптичними методами. Довжина зв'язку залежить від розмірів взаємодійних атомів і від ступеня перекриття їх електронних хмар. Наприклад, у молекулах галогеноводнів довжина зв'язку (нм) збільшується із зростанням радіуса атомів, наприклад, у HF це 0,092; HCl – 0,123; HBr – 0,142; HI – 0,162.

Визначення кутів між лініями зв'язків має велике значення для встановлення просторової будови молекул. Наприклад, у молекулі BCl_3 зв'язок здійснюється через перекриття трьох гібридизованих хмар Бору і р-хмар Хлору.

Кути між лініями зв'язку B – Cl дорівнюють 120° . З цього можна зробити висновок, що молекула BCl_3 являє собою трикутник (рис. 12).

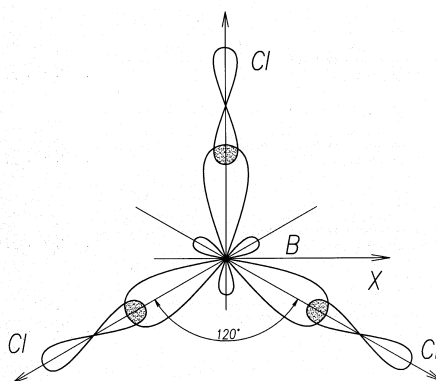


Рис. 12. Просторова будова молекули BCl_3

7. Типи взаємодії між молекулами

Молекули – це нейтральні частинки, здатні до самостійного існування. Але при їх зближенні виникають помітні сили взаємного притягання, так звані **молекулярні** сили. У процесі взаємодії молекул електронні хмари не перекриваються і хімічні зв'язки не утворюються. Виняток становлять водневі та донорно-акцепторні зв'язки, тому їх відносять до хімічних, а не вважають молекулярною взаємодією, хоча в їх утворенні беруть участь не атоми, а молекули.

Взаємодія між молекулами має назву **сил Ван-дер-Ваальса** (за ім'ям голландського вченого). Природа їх електростатична. Виділяють три складові сил взаємодії Ван-дер-Ваальса: **орієнтувальну, індукційну та дисперсійну**.

Орієнтувальна взаємодія характерна для полярних молекул, що являють собою диполі, коли в сусідніх диполях різнойменно заряджені полюси притягуються, а однойменні – відштовхуються, тобто має місце взаємна орієнтація (рис. 13).

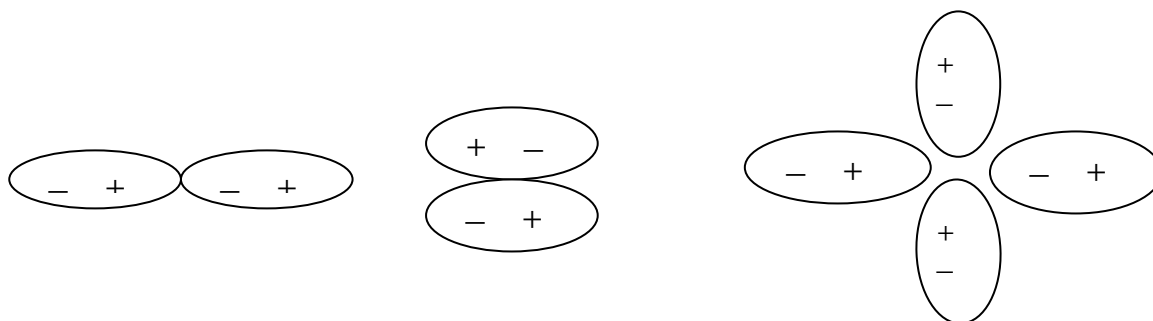


Рис. 13. Приклади орієнтувальної взаємодії між молекулами

Індукційна взаємодія виникає за рахунок утворення диполів у неполярних молекулах або внаслідок збільшення диполів у полярних молекулах під дією

електричного поля. Електронні хмари неполярної молекули, яка потрапила в електричне поле, зміщуються у бік позитивно зарядженого полюса, завдяки чому виникає індукційний диполь. Зовнішнє електричне поле даної неполярної молекули може створювати сусідня полярна молекула. Утворення індукційних диполів або збільшення сталих диполів під дією електричного поля називається **поляризацією молекули**. Легко поляризуються молекули, в атомах яких є велике число заповнених енергетичних рівнів. Індукційні диполі взаємодіють між собою подібно до сталих, тобто взаємно орієнтуються і притягуються один до одного.

Існує велика кількість речовин, наприклад, інертні гази, молекули яких неполярні чи мають незначну поляризованість. У цих випадках спостерігається дисперсійна взаємодія, зумовлена тим, що внаслідок руху електронів в атомах виникають миттєві диполі (рис. 14).

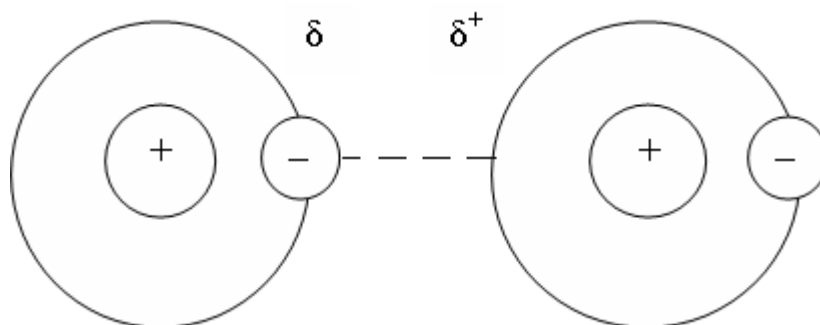


Рис. 14. Схема виникнення миттєвих диполів у молекулах

Сили міжмолекулярної взаємодії порівняно з хімічним зв'язком характеризуються меншою енергією і діють між молекулами на значно більшій відстані.

8. Типи хімічного зв'язку між частинками в кристалах

Коли речовина перебуває в газоподібному стані, то частинки газу хаотично рухаються і при цьому розміщуються на великій (порівняно з їх власними розмірами) відстані одна від одної. Унаслідок цього сили взаємодії між ними дуже малі. Коли речовина набуває конденсованого рідкого або твердого стану, відстані між молекулами скорочуються. Сили Ван-дер-Ваальса утримують частинки рідкого або твердого тіла одна біля одної. Отже, речовина в конденсовану стані, на відміну від газоподібного, має сталий об'єм за певної температури.

Кристалічні речовини класифікуються за ознакою симетрії кристалів (кубічні, тетрагональні й т.п.) або за типом хімічного зв'язку (іонний, ковалентний, металевий, молекулярний). Обидва типи класифікації доповнюють один одного. Перша підходить для оцінки оптичних властивостей кристалів, а також їх каталітичної активності. Порівняльну оцінку теплоти

плавлення, твердості, електропровідності, розчинності кристалів зручніше робити на підставі типу хімічного зв'язку між його частинками.

Структурними одиницями у ґратках ковалентних (атомних) кристалів вважаються атоми одного або різних елементів, зв'язок між якими має ковалентний характер. Існує невелика кількість ковалентних кристалів, це алмаз, кремній, германій, кварц (SiO_2), цинку сульфід і деякі інші. Хімічний зв'язок між атомами, що розміщені у вузлах кристалічної ґратки, міцний, тому такі кристали відзначаються твердістю й високою температурою плавлення. Іонні кристалічні ґратки складаються з позитивно й негативно заряджених іонів, між якими виникають електричні сили взаємодії. Іонні кристали утворюються внаслідок суттєвої різниці значень електронегативності взаємодійних елементів: NaCl , CaF_2 , KF і т. д.

Іонний кристал треба розглядати як одну гігантську молекулу, у якій кожен іон зазнає значного впливу всіх іонів, які його оточують. Показник енергії зв'язку в таких кристалах високий, тому іонні кристали мають велику міцність та значну температуру плавлення і т. д.

У вузлах кристалічної ґратки металу перебувають його позитивно заряджені іони, а між вузлами вільно переміщуються електрони, які утворюють **електронний газ** із валентних електронів. За допомогою валентних електронів відбувається зв'язок одночасно з вісьмома або дванадцятьма атомами, кожен з яких, у свою чергу, входить до сусідньої групи атомів. Наявністю **електронного газу** в кристалічній ґратці металів можна пояснити їхні характерні властивості, зокрема високу тепло- й електропровідність, пластичність, здатність до виникнення фотоефекту.

Структурна одиниця молекулярного кристала – це молекула. Між молекулами діють сили Ван-дер-Ваальса, набагато слабкіші від сил хімічної взаємодії. Унаслідок цього кристали з молекулярним типом ґратки мають невисоку механічну міцність, низьку температуру плавлення, високу леткість та ін.

Питання для самоперевірки

1. Які загальні ознаки ковалентного та іонного зв'язку?
2. За якою ознакою розрізняються між собою ковалентний неполярний, ковалентний полярний та іонний зв'язки?
3. Чим відрізняється водневий зв'язок від донорно-акцепторного?
4. У чому полягають особливості металевого зв'язку?
5. Яким чином енергія і довжина зв'язку можуть впливати на властивості молекул?
6. Як тип зв'язку між частинками в кристалі впливає на їх властивості?

Контрольні завдання

1. Який хімічний зв'язок називається ковалентним? Чим можна пояснити спрямованість ковалентного зв'язку? Як за допомогою методу валентних зв'язків можна пояснити будову молекули води?
2. Скільки неспарених електронів має атом хлору в нормальному та збудженому станах? Яким чином ці електрони розподіляються по квантових комірках?
3. Як електрони атома сірки розподіляються по квантових комірках? Скільки неспарених електронів мають атоми сірки в нормальному та в збудженому станах? Якою може бути валентність сірки, зумовлена наявністю неспарених електронів?
4. Яка з молекул HCl , HBr , HI має найвище значення дипольного моменту? Чому?
5. Який хімічний зв'язок називається водневим? Між молекулами яких речовин він виникає? Чому H_2O і HF з меншими молекулярними масами плавляться й киплять за вищих температур, ніж їхні аналоги?
6. Складіть структурні формули молекул таких сполук: HNO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaHCO_3 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$.