

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Хімічний зв'язок.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

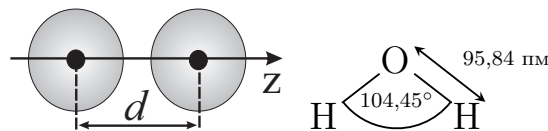
Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

1 Вступ

- Більшість речовин складається не з атомів, а з молекул – продуктів сполучення атомів
- Чому атоми об'єднуються у молекули?
 - це енергетично вигідно
 - це принципово можливо: електрони можуть знаходитися у полі дії двох ядер (у молекулі), а не лише одного (у атомі)
- Можливість об'єднання атомів у молекули пов'язана з поняттям «хімічний зв'язок»

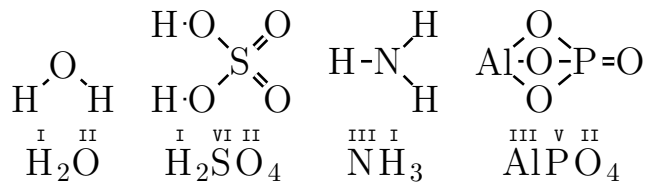
Визначення

- Хімічний зв'язок – межатомна взаємодія через перекривання електронних хмар
- Енергія зв'язку: енергія, що потрібна для його руйнування
 - $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$, $Q = 1647$ кДж/моль
 - $E_{\text{зв}}(\text{C} - \text{H}) = 1647/4 = 412$ кДж/моль
 - порівнюємо стійкість молекул HF і HCl (однотипні!)
 - * $E_{\text{зв}}(\text{F} - \text{H}) = 566$ кДж/моль, $E_{\text{зв}}(\text{Cl} - \text{H}) = 432$ кДж/моль
 - * висновок: молекула HF стійкіша до розкладу
- Довжина зв'язку: відстань між центрами атомів



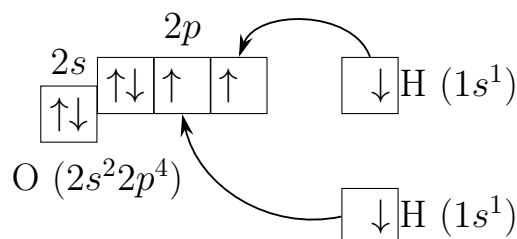
2 Базові поняття методу валентних зв'язків

- Ковалентний зв'язок: два сусідніх атоми пов'язані спільною електронною парою
- Кратні зв'язки: декілька спільних пар
- Зображення на схемах: $\text{H} - \text{H}$, $\text{H} : \text{H}$, $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
- Валентність: кількість зв'язків атома у сполуці



3 Механізми утворення зв'язку

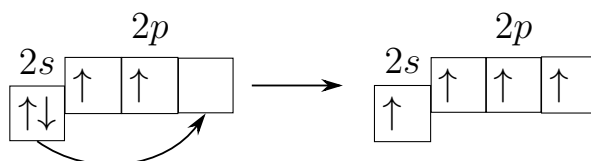
Обмінний механізм утворення зв'язку



- Приклад: утворення молекули H_2O
- Атоми H і O мають *неспарені електрони*
- Ці електрони *взаємодіють* з утворенням спільних пар
- *Власні електронні пари* атома O в утворенні зв'язку *не беруть участі*
- Знаючи кількість електронів у атомі, можна передбачити його валентність ($\text{O} - 2, \text{H} - 1$)

Зміна валентності

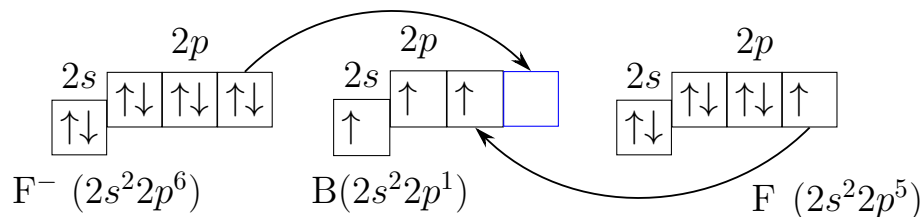
- Чи валентність атома є постійною?
- Валентність можна збільшити *за рахунок переходу електронів між рівнями одного підрівня* ($ns \rightarrow np, np \rightarrow nd, ns \rightarrow nd$, але $3p \nrightarrow 4s!$)
- Наприклад, у атома C є *2 неспарені електрони*



- Однак, валентність C можна збільшити *за рахунок переходу* $2s \rightarrow 2p$

Донорно-акцепторний механізм

- Донорно-акцепторний механізм: пара електронів + вакантна АО.
- Приклад: утворення іону $[\text{BF}_4]^- = \text{BF}_3 + \text{F}^-$



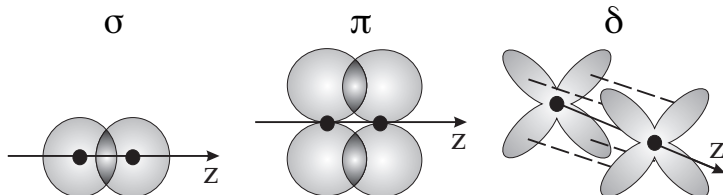
- Атом бора збільшує валентність з 1 до 3
- Утворюється 3 зв'язки за обмінним механізмом (вказаний один з трьох зв'язків з трьома атомами F)
- Утворення донорно-акцепторного зв'язку: пара електронів від F^- + вакантна АО від B
- Будь-який зв'язок можна описати як донорно-акцепторний

4 Властивості ковалентного зв'язку

- Зв'язок стає *полярним*, якщо спільна електронна пара зміщується до одного з атомів. Причина: різниця в *електронегативності* атомів χ .

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
% іон	0	6	22	43	50	63	79	89
Тип	Неполярний		Полярний			Іонний		

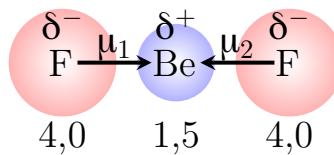
- *Спрямованість* зв'язку: σ , π , δ зв'язки



- *Полярність зв'язку* – зміщення спільної пари електронів до атома з більшою електронегативністю:

- описується вектором дипольного моменту $\mu = \delta l$
- δ – надлишковий заряд на атомі

- l – одиничний вектор, спрямований уздовж зв'язку
- *Полярність молекули* – векторна сума μ_i зв'язків
 - Розглянемо приклад – молекулу BeF_2

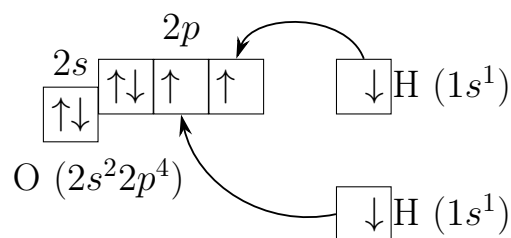


- атоми Be і F мають різну електронегативність
- наслідок – поява зарядів на атомах δ^+ і δ^-
- зв'язки полярні: $\mu_1 \neq 0$ і $\mu_2 \neq 0$
- молекула неполярна: $\mu_1 + \mu_2 = 0!$

5 Гібридизація

Форма молекул

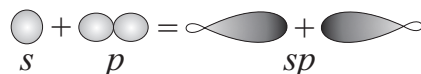
- Форма молекули визначається спрямованістю зв'язків
- Чи можна визначити форму простішої молекули AX_n , виходячи з будови атомів A і X ?
- Труднощі з'являються одразу. Приклад – H_2O :
 - $\text{A} - \text{O}$, $\text{X} - \text{H}$, $n = 2$
 - конфігурація атомів O і H , утворення зв'язків:



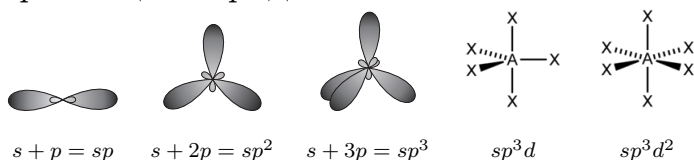
- в утворенні двох зв'язків задіяні дві p -орбіталі атома O
- p -орбіталі розташовані під кутом 90°
- однак $\angle(\text{HOH}) \approx 104^\circ$ – невідповідність!

Гібридизація АО

- Для пояснення реальної форми молекул використовують поняття про гібридизацію АО
- *Гібридизація АО* – змішування АО різних типів:



- Змішуватися можуть лише *АО одного рівня*
- Орієнтація гібридних АО визначається *типом*:



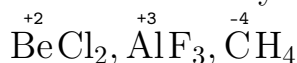
- Висновок: на підставі типу гібридизації, можна вказати форму молекули!

Зв'язок гібридизації АО з формою молекули

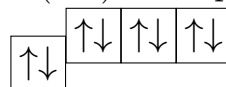
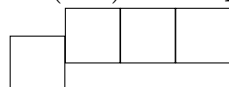
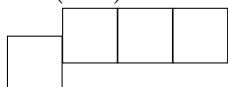
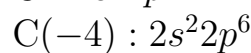
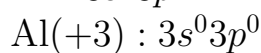
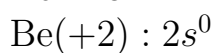
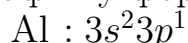
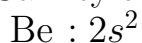
Гібридизація	Форма молекули	Приклад
sp	лінійна	
sp^2	трикутна	
sp^3	тетраедрична	
sp^3d	тригонально-біпірамідальна	
sp^3d^2	октаедрична	

Визначення геометрії молекули $AХ_n$

1. Визначають ступінь окиснення центрального атома



2. Записують електронографічну формулу іону

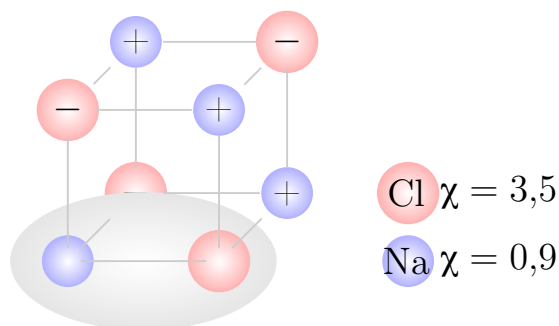


- Визначають тип гібридизації АО центрального атома: гібридизуються n АО (вакантні у катіона і заповнені – у аніона) у порядку зростання енергії
 $\text{BeCl}_2 : 1s + 1p = sp,$
 $\text{AlF}_3 : 1s + 2p = sp^2,$
 $\text{CH}_4 : 1s + 3p = sp^3$
- Геометрія визначається типом гібридизації АО центрального атома

6 Невалентні типи зв'язку

Іонний зв'язок

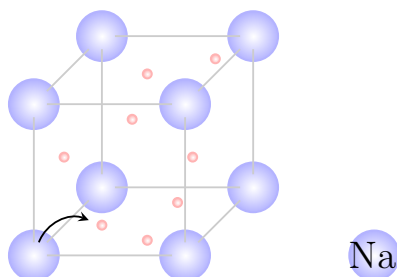
- Іонний зв'язок: граничний випадок полярного зв'язку
- У частинці NaCl електронегативності сильно відрізняються



- Атоми перетворюються на іони: *поляризація!*
- У кристалі кожний іон взаємодіє з іншими
- Наслідок: нема спрямованості зв'язку
- Іонні сполуки *тугоплавкі* (висока $E_{\text{зв}}$) і *неелектропровідні* (нема рухливих носіїв заряду)

Металічний зв'язок

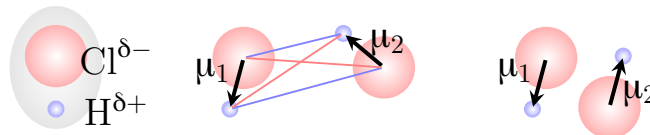
- Металічний* зв'язок – наслідок легкості віддачі електронів атомами металів
- У простій речовині Na кристал побудований з атомів



- Атом метала *віддає електрон*, перетворюючись на іон
- Вузли решітки перетворюються у катіони, що поєднуються «електронним газом»
- Сполуки з металічним зв'язком легкоплавкі, проводять струм і тепло

7 Міжмолекулярна взаємодія

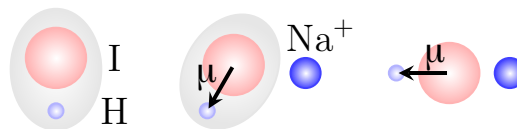
- Поляризація зв'язків: з'являються заряди на атомах



- Атоми сусідніх молекул можуть взаємодіяти!
 - спочатку сусідні молекули орієнтовані хаотично
 - атоми з протилежним зарядом взаємно притягуються, з однаковим – *відштовхуються*
- Підсумок: молекули намагаються орієнтуватися антипаралельно; цьому заважає тепловий рух
- Такий механізм *орієнтаційної* взаємодії, що спостерігається *між полярними молекулами*

Індукційна взаємодія

- Індуціювання диполя – його поява під зовнішнім впливом
- Молекула HI слабополярна: $\chi(\text{H}) = 2,1$, $\chi(\text{I}) = 2,6$



- Поява заряду поряд з молекулою призводить до зміщення електронів у молекулі – поляризації
- З'являється індукований диполь – молекула стає більш полярною
- Молекула переорієнтується (орієнтаційний механізм!)

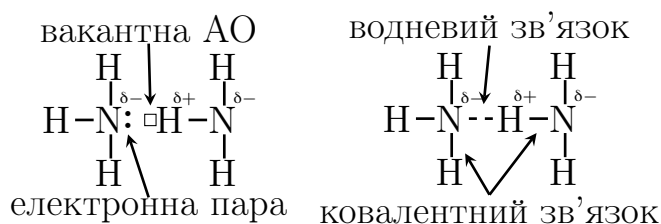
Ван-дер-Ваальсові взаємодії

- *Дисперсійна взаємодія:*
 - неполярні молекули та ті, що погано поляризуються
 - за механізмом нагадує індукційну
- Міжмолекулярні взаємодії – ван-дер-Ваальсові

Молек.	$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл·м	Поляризу- ємість	Ефект, кДж/моль			E , кДж/моль	$T_{кип}$, К
			оріент.	індукц.	дисп.		
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
CO	0,39	1,99	0	0	8,79	8,79	81
HCl	3,4	2,63	3,34	1,00	16,72	21,05	188
HBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,40	0,58	0,30	60,47	61,36	238
NH ₃	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	240
H ₂ O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

8 Водневий зв'язок

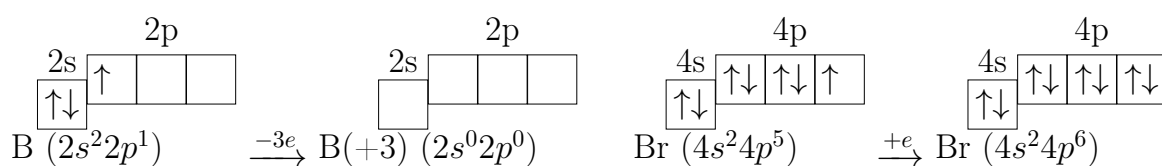
- *Водневий зв'язок* – особливий вид взаємодії у сполуках Н з найбільш електронегативними атомами: F, O, N(Cl, S)
- Механізм утворення – донорно-акцепторний
- Феномен пов'язаний з розмірами Н⁺ (10⁻¹² м)
- Енергії зв'язків
 - ковалентний зв'язок: сотні кДж/моль
 - Ван-дер-Ваальсовий зв'язок: десятки кДж/моль
 - водневий зв'язок: 6 – 250 кДж/моль



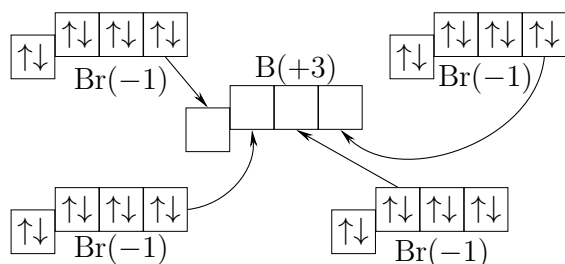
9 Приклад 1

Визначте можливість існування частинки у рамках метода валентних зв'язків: VBr_4^- .

- В рамках метода валентних зв'язків зв'язок утворюється за рахунок спільної електронної пари.
- Треба показати, що у частинці VBr_4^- атом бора може (або ні) утворювати 4 зв'язки, а кожний з атомів брому – одну.
- Утворення VBr_4^- : $\text{V}^{+3} + 4\text{Br}^{-1}$ простіше, чим $\text{VBr}_4^- = \text{V} + 3\text{Br} + \text{Br}^-$
- Електронографічні формули частинок:



- У атома $\text{V} (+3)$ є 4 вакантні АО на валентному рівні, а у кожного з атомів $\text{Br} (-1)$ – як мінімум одна (насправді 4) електронна пара.

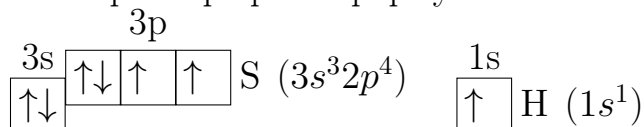


Кожний атом має можливість утворити стільки зв'язків, скільки треба для існування частинки VBr_4^-

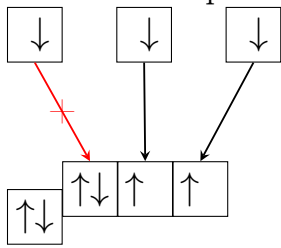
- Висновок: частинка VBr_4^- може існувати.

Визначте можливість існування частинки у рамках метода валентних зв'язків: H_3S .

- Треба показати, що у частинці H_3S атом сульфуру може (або ні) утворити 3 зв'язки, а кожний з атомів гідрогену – одну.
- Електронографічні формули частинок:



- У атома сульфуру є 2 неспарених електрони на валентному рівні, а у кожного з трьох атомів гідрогену – по одному



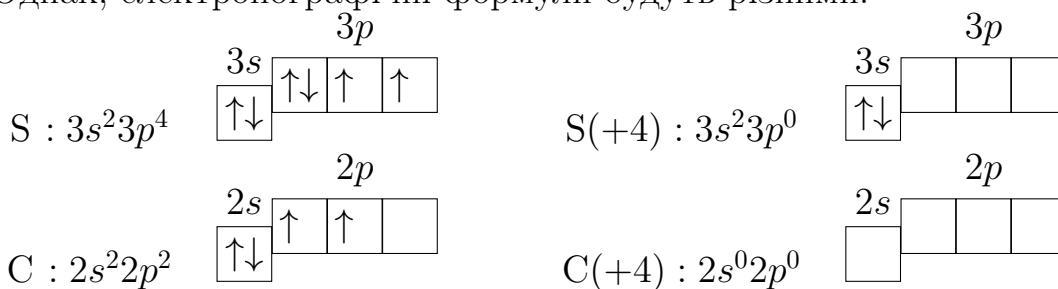
Два атоми гідрогену можуть утворювати зв'язки з атомом сульфуру, але третій атом гідрогену такої можливості не має: *неспарений електрон не може взаємодіяти з електронною парою*, йому потрібен лише неспарений електрон!

- Висновок: частинка H_3S не може існувати.

10 Приклад 2

Для молекул SO_2 і CO_2 проведіть порівняння: а) геометричної форми; б) полярності зв'язків; в) полярності молекули.

- Обидві частинки мають тип AB_2 з центральними атомами S і C.
- Ступені окиснення центральних атомів однакові: +4.
- Однак, електроннографічні формули будуть різними:



- Тип гібридизації АО визначається легко:



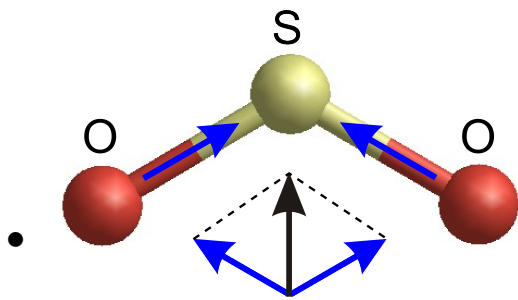
Тип гібридизації АО – sp^2 , але молекула буде мати кутову форму.

Тип гібридизації АО – sp і форма молекули буде лінійною.

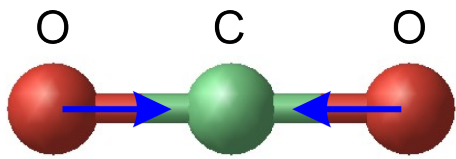
- Зв'язки в обох молекулах полярні:
 $\Delta\chi(\text{S} - \text{O}) = \chi(\text{O}) - \chi(\text{S}) = 3,5 - 2,5 = 1,0 > 0$
 $\Delta\chi(\text{C} - \text{O}) = \chi(\text{O}) - \chi(\text{C}) = 3,5 - 2,5 = 1,0 > 0$

Для молекул SO_2 і CO_2 проведіть порівняння: а) геометричної форми; б) полярності зв'язків; в) полярності молекули.

- Отже, було встановлено, що молекули мають різну форму, але приблизно однакову полярність зв'язків. Що можна сказати про полярність молекул в цілому?



У молекулі SO_2 вектори дипольних моментів зв'язків (показані синім кольором) не компенсують один одного, тому їх сума не дорівнює нулю і молекула полярна. Сумарний вектор дипольного моменту показаний чорним кольором і його орієнтація легко знаходиться за правилом паралелограма.



У молекулі CO_2 вектори дипольних моментів зв'язків повністю компенсують один одного, тому молекула в цілому буде неполярною.