

Лекція за темою «Хімічний зв'язок і будова молекул»

Хімічні елементи існують у природі в основному не у вигляді окремих атомів, а у вигляді складних або простих речовин. Лише благородні гази — Гелій, Неон, Аргон, Криптон і Ксенон — перебувають у природі в атомному стані, що пояснюється стійкістю електронних оболонок атомів благородних газів. В усіх інших простих і складних речовинах атоми сполучені хімічними силами.

Під хімічним зв'язком слід розуміти усі види взаємодій між атомами, які забезпечують стійке існування двох- і багатоатомних сполук.

Згідно з сучасними уявленнями хімічний зв'язок здійснюється валентними електронами: у *s*- і *p*-елементів електронами орбіталей останнього рівня, у *d*-елементів — електронами *s*-орбіталей зовнішнього і електронами *d*-орбіталей передзовнішнього рівней.

Залежно від характеру розподілу електронної густини у речовині розрізняють три основні типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний, металічний. Крім того, між молекулами виникає водневий зв'язок, а також міжмолекулярна взаємодія (ван-дер-ваальсова взаємодія).

Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням повної енергії системи (суми кінетичної та потенціальної енергії) порівняно з сумарною енергією ізольованих атомів, з яких вона складається. Зменшення енергії зумовлено тим, що електрони взаємодіючих атомів одночасно притягуються до двох ядер. У просторі між ядрами виникає область підвищеної електронної густини, в напрямку якої притягуються ядра.

Отже, хімічний зв'язок є наслідком електростатичної взаємодії негативно заряджених електронів і позитивно заряджених ядер.

Основні параметри хімічного зв'язку

Найважливішими характеристиками хімічного зв'язку є:

- 1) довжина зв'язку *l* (відстань між центрами атомів у молекулі);
- 2) валентні кути, утворені лініями, що з'єднують центри взаємодіючих атомів;
- 3) енергія зв'язку.

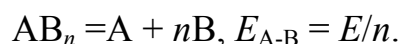
Ці величини у сукупності характеризують міцність молекул, їх визначають фізичними методами або за допомогою розрахунків.

Мірою міцності хімічного зв'язку між атомами в молекулі є енергія зв'язку.

Енергію зв'язку позначають E , одиниця виміру кДж/моль. Вона визначає кількість енергії, яку необхідно затратити на розрив зв'язку. Чисельно енергія зв'язку дорівнює кількості теплоти, яка виділяється внаслідок утворення із атомів одного моля речовини за стандартних умов. Чим більша енергія хімічного зв'язку, тим більш стійкі молекули. Наприклад, при утворенні молекул H_2 , NF і F_2 виділяється відповідно 436, 267,8 і 159 кДж/моль теплоти. Отже, величина енергії зв'язку в цих молекулах дорівнює 436, 267,8 і 159 кДж/моль. Ці значення свідчать про те, що серед наведених молекул найбільш стійкою є молекула водню, а найменш стійкою — молекула фтору.

Величину зворотну величині енергії зв'язку називають **енергією дисоціації зв'язку**, її позначають D , вимірюють у кДж/моль.

Для багатоатомних молекул типу AB_n з однаковим типом хімічного зв'язку середня енергія зв'язку дорівнює E/n частині енергії дисоціації молекули на атоми:



Так, енергія зв'язку в молекулі метану CH_4 дорівнює 1649 кДж/моль. У цій молекулі є чотири зв'язки C - H, тому середня енергія такого зв'язку дорівнює $1649/4$ і складає 412 кДж/моль. Енергія, яка поглинається при дисоціації молекули води: $H_2O = 2H + O$, дорівнює 924 кДж/моль. Молекула води містить два рівноцінних зв'язки O - H, тому середня енергія зв'язку дорівнює 462 кДж/моль ($924 : 2 = 462$).

Міцність хімічного зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних хмар, чим більша область перекривання, тим міцніший зв'язок.

Ступінь перекривання, у свою чергу, залежить від розмірів та форми електронних хмар і способу їх перекривання. Закономірна зміна атомних і іонних радіусів елементів, залежно від їх положення у періодичній системі, пов'язана із закономірною зміною між'ядерних відстаней у молекулах. Із збільшенням радіуса атома або іона міжмолекулярна відстань зростає, енергія зв'язку зменшується. Це можна підтвердити на прикладі молекул галогеноводнів.

При переході від одинарного зв'язку до кратного між'ядерна відстань зменшується і, як наслідок, збільшується енергія зв'язку.

Зв'язок	Між'ядерна відстань, нм	E , кДж/моль
C - C	0,154	356
C = C	0,134	598
C ≡ C	0,121	813

Валентний кут залежить від природи атомів і характеру хімічного зв'язку: так, у двоатомних молекулах H_2 , F_2 , HF та інших він дорівнює 180° , а в молекулах води, аміаку та метану відповідно $104,5$, $107,3$ та $109^\circ 28'$.

Основні уявлення про хімічний зв'язок найдоцільніше розглядати на прикладі утворення ковалентного зв'язку.

Ковалентний зв'язок

Механізм утворення ковалентного зв'язку розглядають на прикладі утворення молекули водню:



Молекула водню складається з чотирьох мікрочастинок: двох ядер і двох електронів. Для описання розподілу електронної густини у молекулі необхідне точне рішення рівняння Шредінгера. Однак таке рішення можливе лише для одноелектронної системи, прикладом якої є молекулярний іон водню H_2^+ , який складається з двох протонів і одного електрона. Для систем з більшим числом електронів використовують приблизне рішення рівняння Шредінгера. Такий приблизний розрахунок для молекули водню був вперше зроблений В. Гайтлером та Ф. Лондоном (1927). На основі рівняння Шредінгера вони обчислили дві кількісні характеристики — енергію та довжину хімічного зв'язку.

Ядро вільного атома водню оточує електронна хмара сферичної форми, яка відповідає $1s$ -електрону. В міру того, як зближуються два атоми водню, між ними виникають сили електростатичної взаємодії двох типів: сили електростатичного притягання між ядром одного атома та електроном іншого, і сили відштовхування між ядрами та електронами різних атомів. Квантово-механічні розрахунки показали, що в міру зближення двох атомів водню, електрони яких мають антипаралельні спіни, спочатку переважають сили притягання, а далі - сили відштовхування (рис. 1, крива 1). Із рисунку видно, що на відстані $r > r_0$ переважають сили притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, при $r < r_0$ енергія системи починає зростати, що зумовлено дією сил відштовхування. Для відстані $r = r_0$ сили притягання і сили відштовхування зрівноважують одна одну, цьому положенню відповідає мінімум на енергетичній кривій, глибина якого D показує кількість енергії, що виділяється при утворенні молекули із вільних атомів.

Для молекули водню цей мінімум припадає на між'ядерну відстань $r_0 = 0,074$ нм та енергію $D = 436$ кДж.

При зближенні двох атомів водню, які містять електрони з паралельно напрямленими спінами, переважають кулонівські сили відштовхування ядер та електронів. Енергія системи із зменшенням відстані між ядрами зростає (рис. 2, крива 2), електронна густина між ядрами мінімальна, тому електрони виштовхуються із між'ядерного простору — молекула водню не утворюється.

Разом із зміною енергії у взаємодіючих атомів відбувається зміна електронної густини. У вільному атомі водню максимальна електронна густина зосереджена на відстані $0,053$ нм від ядра, відповідно, у зближених до дотику атомів водню відстань між ядрами дорівнює $0,106$ нм ($0,053 \cdot 2 = 0,106$) (рис. 2). У молекулі водню, про що сказано вище, між'ядерна відстань дорівнює $0,074$ нм. Це свідчить про те, що при утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання електронних хмар атомів водню з утворенням молекулярної двоелектронної хмари, яка оточує два ядра. У молекулі водню у просторі між ядрами збільшується електронна густина порівняно з густиною електронних хмар ізольованих атомів. Збільшення електронної густини зближує ядра, виникає зв'язок між атомами, виділяється енергія (рис. 2).

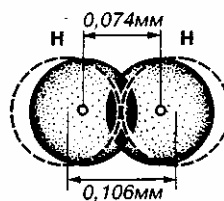
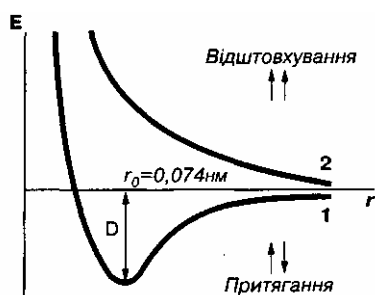


Рис. 1. Зміна потенційної енергії системи двох атомів водню.

Рис. 2. Схема перекривання електронних хмар при утворенні молекули водню.

Згідно з уявленнями Гайтлера і Лондона, **хімічний зв'язок утворюється лише тоді, коли взаємодіють два атоми, які мають неспарені електрони.**

При утворенні хімічного зв'язку кількість неспарених електронів збільшується при збудженні атома, яке найчастіше призводить до розпаду двоелектронної хмари на одноелектронні. Збудження вимагає затрати енергії, але вона повністю компенсується енергією, яка виділяється при утворенні зв'язку неспареними електронами.

Хімічний зв'язок, який утворюється внаслідок узагальнення електронів взаємодіючих атомів (утворення спільної електронної пари), називають ковалентним.

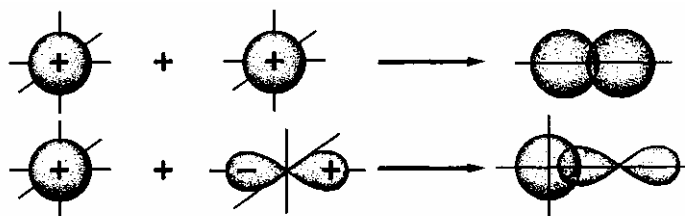
Це двоелектронний і двоцентровий зв'язок (утримує два ядра). Участь кожного атома в утворенні загальної електронної пари рівнозначна у тому розумінні, що кожний атом віддає у загальне користування один електрон.

Сполуки з ковалентним зв'язком називають **гомеополярними** або **атомними**. Для описання хімічного зв'язку в молекулах використовують два методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) та метод молекулярних орбіталей (МО).

Метод валентних зв'язків

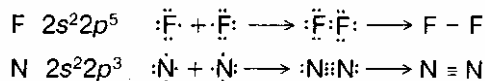
Основні положення методу ВЗ були розроблені у 30-і роки Полінгом і Слетером. Основу цього методу складають уявлення про те, що зв'язок між кожними двома атомами у молекулі здійснюється за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар. Згідно з методом ВЗ хімічний зв'язок локалізований між двома атомами, тобто двоцентровий та двоелектронний.

Комбінації таких двоелектронних, двоцентрових зв'язків, які відображають електронну структуру молекули, отримали назву валентних схем. Для наочного зображення валентних схем прийнято валентні електрони, за допомогою яких здійснюється хімічний зв'язок, зображати: крапками навколо символу атома, за допомогою квантових комірок, валентних орбіталей. Загальну пару електронів, що утворює ковалентний зв'язок між атомами, у графічних формулах зображують рисою. Користуючись цими позначеннями, утворення молекул водню H_2 та хлороводню HCl можна зобразити таким чином:



Аналогічно можна зобразити утворення будь-яких інших молекул.

Два атоми у молекулі можуть бути з'єднані за допомогою однієї, двох і трьох спільних електронних пар. Такі зв'язки називають відповідно **одинарним**, **подвійним** та **потрійним**. Утворення ковалентного зв'язку між атомами Фтору в молекулі F_2 та атомами азоту в молекулі N_2 , зображають схемами:



З наведених схем видно, що зв'язок між атомами Фтору у молекулі фтору F_2 — одинарний, а у молекулі азоту N_2 - потрійний.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Механізм утворення хімічного зв'язку за рахунок узагальнення електронів та появи спільних електронних пар одержав назву **обмінного**. Поряд з обмінним механізмом існує **донорно-акцепторний** механізм утворення ковалентного зв'язку.

Двоцентровий двоелектронний зв'язок може утворитися за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки А і вільної орбіталі іншої частинки В.



Частинку, яка для утворення ковалентного зв'язку надає пару електронів, називають **донором**. Частинку з вільною орбіталлю, яка приймає цю електронну пару, називають **акцептором**. Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки та вільної орбіталі іншої, називають **донорно-акцепторним**.

Валентність. Валентні можливості елементів

Валентність — це число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елемента в основному або збудженому стані як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмами або це кількість орбіталей валентного рівня, які приймають участь в утворенні хімічного зв'язку.

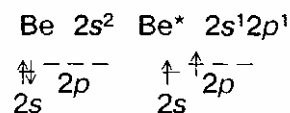
Наприклад, в основному та збудженому стані атом Гідрогену має один неспарений електрон, який може приймати участь в утворенні ковалентного зв'язку. Валентність Гідрогену дорівнює одиниці.

У атома Гелію у нормальному стані немає неспарених електронів, його електронна конфігурація $1s^2$. Для атома Гелію енергія збудження електрона велика, перехід електрона з $1s$ - на $2s$ -підрівень неможливий, тому валентність Гелію дорівнює нулю (Гелій не утворює хімічних зв'язків).

У елементів другого періоду валентними орбіталями є одна $2s$ - та три $2p$ -, отже ці елементи можуть утворити чотири ковалентні зв'язки.

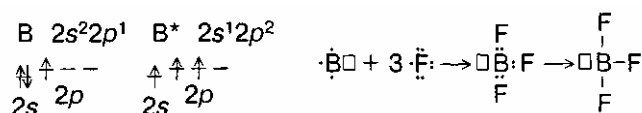
Атом Літію в основному стані має один неспарений електрон $2s^1$. Перехід $1s$ -електрона на $2p$ -орбіталь вимагає значної затрати енергії. Тому Літій утворює один зв'язок за обмінним механізмом. Для атома Берилію з електронною

конфігурацією $2s^2$ можливе збудження:



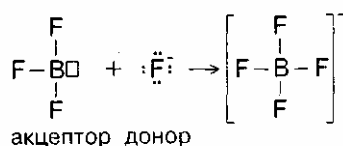
У збудженому стані у атома Берилію два неспарених електрони $2s^1 2p^1$, завдяки чому він може утворити два зв'язки за обмінним механізмом. У цьому випадку валентність берилію дорівнює II. Завдяки двом вільним $2p$ -орбіталям Берилію може утворити два зв'язки за донорно-акцепторним механізмом, тому **максимальна валентність Берилію дорівнює IV**. Вона проявляється в його комплексних сполуках.

Атом Бору у нормальному стані має один неспарений електрон: $1s^2 2s^2 2p^1$, він повинен бути одновалентним. Однак для бору одновалентний стан нехарактерний. Оскільки у його атома є близькі за енергією вільні $2p$ -орбіталі, то цей атом може переходити у збуджений стан



Відповідно до числа неспарених електронів атом Бору утворює три ковалентних зв'язки за обмінним механізмом, наприклад з атомами фтору.

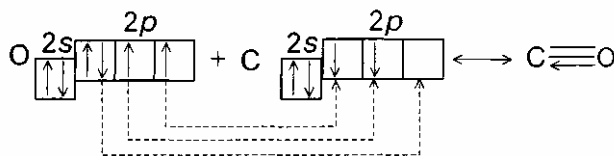
У зовнішньому енергетичному рівні атом Бору має вільну p -орбіталь, тому молекула BF_3 (фторид бору) є електронодсфіцитною і виступає як акцептор електронної пари при утворенні іонів BF_4^- , BH_4^- тощо.



Атом Карбону в основному стані має два неспарені електрони $2s^2 2p^2$ та вільну орбіталь. Завдяки цьому він може утворити три ковалентних зв'язки: два за обмінним та один за донорно-акцепторним механізмами (потрійний зв'язок).

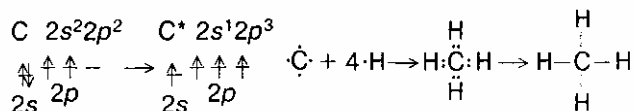
Потрійний зв'язок існує між атомами Карбону та Оксигену при утворенні молекули монооксиду Карбону CO . У атомів Карбону та Оксигену є по два неспарених електрони, тому між ними утворюються два зв'язки за рахунок спарювання $2p$ -електронів, третій — за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільної $2p$ -орбіталі Карбону та $2p$ -електронної пари атома Оксигену.

Утворення молекули CO можна зобразити схемою:



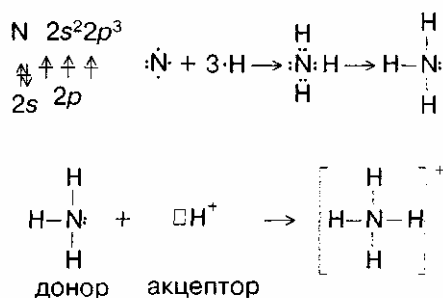
Завдяки потрібному зв'язку молекула CO дуже міцна ($E = 1071$ кДж/моль).

У збудженому стані у атома Карбону утворюється чотири неспарених електрони $2s^1 2p^3$, тому що один $2s$ -електрон переходить у $2p$ -стан.



Тому у збудженому стані атом Карбону може утворити чотири зв'язки, наприклад, з чотирма атомами Гідрогену, Фтору або Хлору.

Атом Нітрогену в основному стані має три неспарених електрони. Збуджений стан атома неможливий, тому він може утворювати **три ковалентні зв'язки за обмінним механізмом**:



Із схеми видно, що молекула аміаку є електродонорною і може приймати участь в утворенні хімічного зв'язку з частинкою, яка у зовнішньому енергетичному рівні має вільну орбіталь. Незаповнену $1s$ -орбіталь містить іон водню H^+ , який входить до складу кислот. Тому при взаємодії молекули NH_3 з іоном водню між ним виникає ковалентний зв'язок: неподілена пара електронів атома Нітрогену зміщується на вільну орбіталь іону H^+ , внаслідок чого утворюється катіон амонію. Отже, **максимальна валентність Нітрогену дорівнює чотирьом**.

Розглянуті приклади показують, що здатність атома утворювати ковалентні зв'язки обумовлена як одноелектронними, так і двоелектронними орбіталями або наявністю вільних орбіталей. Тому **максимальна валентність елементів другого періоду може дорівнювати чотирьом**.

У елементів третього періоду в утворенні зв'язку приймають участь дев'ять

орбіталей: одна $3s$ -, три $3p$ - і п'ять $3d$ -орбіталей, тому максимальна валентність елементів третього періоду може дорівнювати дев'яти. Необхідно зауважити, що максимальна валентність елементів третього періоду проявляється лише в окремих випадках. Наприклад, Алюміній має валентність дев'ять у його аквакомплексі $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

Властивості ковалентного зв'язку

Згідно з методом ВЗ основними властивостями ковалентного зв'язку є насичуваність, напрямленість, полярність та поляризованість.

Насичуваність ковалентного зв'язку

Насичуваність — це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків. Внаслідок насичуваності зв'язку молекули мають певний хімічний склад та існують у вигляді дискретних частинок з певною структурою (H_2 , H_2O , CH_4).

Теоретичне обґрунтування насичуваності зв'язку вперше було розглянуто Гайтлером і Лондоном. На основі квантово-механічних розрахунків вони довели неможливість взаємодії молекули водню з атомом водню. У системі $H_2 + H$ спин електрона третього атома водню буде співпадати із спіном одного з електронів молекули водню. Тому між атомом H та молекулою H_2 будуть діяти лише сили відштовхування, перекривання електронних хмар не відбувається. Обґрунтуванням насичуваності ковалентного зв'язку є основні положення методу ВЗ, обмінний і донорно-акцепторний механізми його утворення.

Слід зазначити, що насичуваність характерна лише для ковалентного зв'язку.

Напрявленість ковалентного зв'язку

Напрявленість ковалентного зв'язку зумовлює просторову структуру молекул — геометрію молекул. Кількісною характеристикою напрямленості ковалентного зв'язку є валентні кути.

Утворення ковалентного зв'язку є наслідком перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Оскільки електронні хмари мають різну форму, p -, d - та f -орбіталі певним чином орієнтовані у просторі, то їх площа перекривання розміщується у певному напрямку по відношенню до взаємодіючих атомів. **Залежно від способу перекривання та симетрії електронної хмари, яка утворюється,**

розрізняють σ , π - та δ -зв'язки (рис. 3).

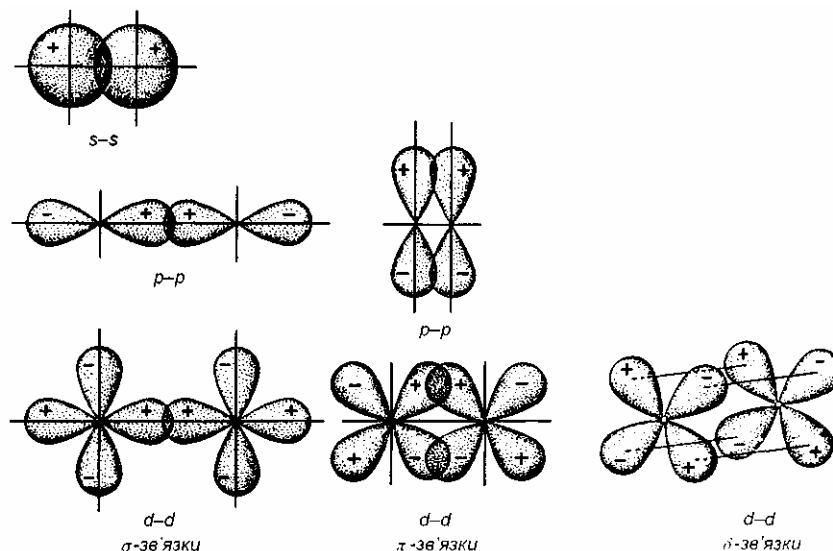


Рис. 3. Схема перекривання орбіталей при утворенні σ , π - та δ -зв'язків.

σ -Зв'язки утворюються при перекриванні атомних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує атоми. Внаслідок перекривання s-орбіталей двох електронів утворюється σ_{s-s} -ковалентний зв'язок, при взаємодії s- та p-електронних хмар — σ_{s-p} -ковалентний зв'язок, взаємодія p-орбіталей утворює σ_{p-p} -ковалентний зв'язок. При перекриванні d-електронних хмар утворюється σ_{d-d} -ковалентний зв'язок. σ_{s-s} -зв'язки не мають напрямленості. Молекули з такими зв'язками мають лінійну форму з валентним кутом 180° (H_2 , Li_2 , Na_2).

π -Зв'язки виникають при перекриванні електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, при цьому утворюється дві області перекривання, які розташовані з обох боків від лінії, що зв'язує центри атомів. Такий зв'язок виникає при взаємодії p- та d-електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку (рис. 3).

δ -Зв'язки утворюються перекриванням чотирьох лопатей d-електронних хмар, розміщених у паралельних площинах (рис. 3).

Теорія гібридизації

Найчастіше хімічні зв'язки утворюються електронами різних енергетичних станів атома. Наприклад, атом Карбону у збудженому стані має чотири

неспарених електронів (один s - і три p -електрони). На основі такої конфігурації можна було б очікувати, що p -електрони атома Карбону утворюють три зв'язки, які напрямлені під кутом 90° . Четвертий зв'язок, утворений s -елекtrонами, має довільний напрямок, тому що форма s -орбіталі сферична.

Порівняно з s -орбіталлю p -орбіталі більш віддалені від ядра, тому мають більшу площу перекривання з орбіталями атомів, які утворюють зв'язок з Карбоном. Зв'язки, утворені p -елекtrонами, повинні бути міцнішими. Експериментальне встановлено, що усі чотири зв'язки атома Карбону є рівноцінними.

Пояснення цьому факту дає розроблена Дж. Слетером і Л. Полінгом (1934) теорія гібридизації валентних орбіталей. Згідно з цією теорією хімічні зв'язки здійснюються внаслідок перекривання змішаних, так званих **гібридизованих орбіталей**. Останні утворюються внаслідок змішування вихідних, близьких за енергією атомних орбіталей. При гібридизації початкова форма та енергія орбіталей змінюються, і утворюються орбіталі однакової форми та енергії. Наприклад, гібридизована sp -орбіталь, яка виникає при змішуванні s - та p -орбіталей, асиметрична і сильно витягнута з одного боку від ядра (рис. 4). Отже, площа перекривання таких орбіталей буде більшою в порівнянні з перекриванням окремих (чистих) s - і p -орбіталей.

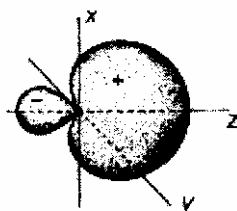


Рис. 4. Форма sp -гібридизованої орбіталі.

Згідно з теорією гібридизації число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних атомних орбіталей.

Характер гібридизації атомних орбіталей та їх просторове розміщення зумовлюють просторову конфігурацію молекул і комплексних іонів.

Гібридизацію валентних орбіталей розглядають на прикладі утворення хімічного зв'язку в молекулах Берилій хлориду, Бор хлориду та метану.

sp - Гібридизація

Гібридизація однієї s - та однієї p -орбіталі відбувається у атома Берилію при утворенні молекули BeCl_2 . Атом Берилію утворює хімічні зв'язки у збудженому

стані, його електронна конфігурація $2s^1 2p^1$. Збуджений атом Берилію має два неспарених електрони (один s - і один p -електрон).

Гібридизація однієї s - та однієї p -орбіталі призводить до утворення двох sp -гібридизованих орбіталей, розміщених симетрично під кутом 180° . Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° . Молекула BeCl_2 має лінійну форму: усі три атоми розміщуються на одній лінії, яка з'єднує центри атомів (рис. 14).

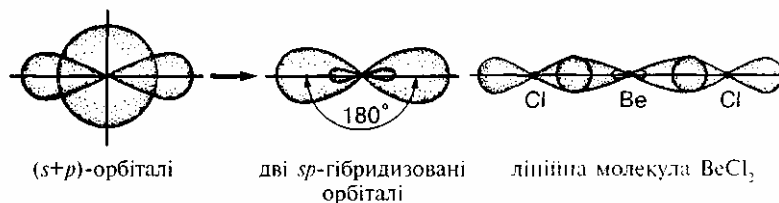


Рис. 5. sp -Гібридизація валентних орбіталей атому Берилію.

sp -Гібридизація валентних орбіталей відбувається при утворенні галогенідів Берилію, Цинку, Кадмію та Ртуті.

sp^2 - Гібридизація

Крім розглянутого типу можливі й інші типи гібридизації атомних орбіталей і відповідні їм просторові структури молекул. Так, гібридизація однієї s - і двох p -орбіталей характерна для Бору в його сполуках. У збудженому стані атом Бору має три неспарених електрони — один s - і два p -електрони. Орбіталі цих електронів утворюють три sp^2 -гібридизовані орбіталі, розміщені в одній площині під кутом 120° (рис. 6). Під таким же кутом розміщуються зв'язки, утворені за участю цих орбіталей. Внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атому Бору молекули галогенідів бору, ортоборна кислота, триметилбор мають форму плоского рівнобічного трикутника з атомом бору в центрі (рис. 6).

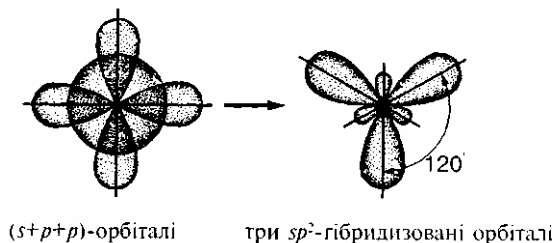
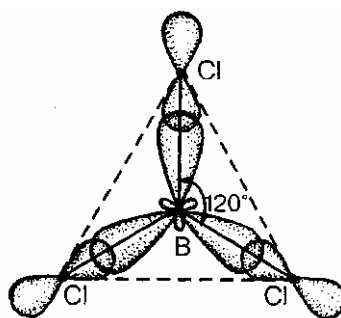
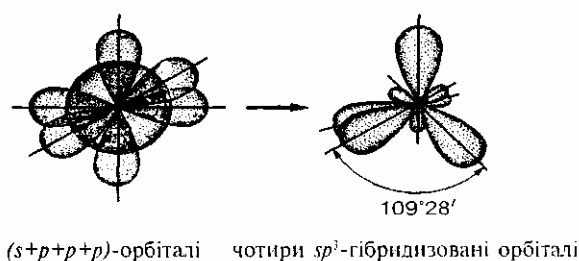


Рис. 6. sp^2 -Гібридизація валентних орбіталей атома Бору.

Рис. 7. Трикутна молекула BCl_3 .

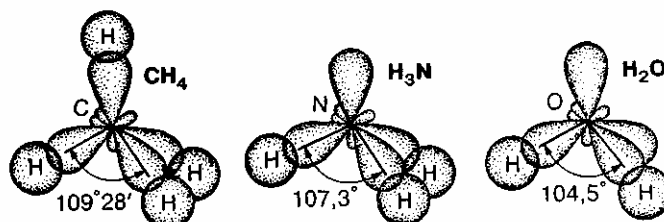
sp^3 - Гібридизація

У атома Карбону гібридизації підлягають одна s - і три p -орбіталі, внаслідок чого утворюються чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі.

Рис. 8. sp^3 -Гібридизація валентних орбіталей атома Карбону.

Чотири гібридизовані орбіталі атома Карбону розміщені під кутом $109^\circ 28'$ і напрямлені до вершин тетраедра, у центрі якого міститься атом Карбону. Перекриванням чотирьох гібридизованих орбіталей атома Карбону та s -орбіталей чотирьох атомів Гідрогену утворюється молекула метану з валентними кутами $109^\circ 28'$ (рис. 9).

sp^3 -Гібридизацією атомних орбіталей пояснюється рівноцінність чотирьох зв'язків атома Карбону в сполуках CH_4 , CF_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ та їх напрямленість під однаковими (тетраедричними) кутами.

Рис. 9. Перекривання орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O .

sp^3 -Гібридизація атомних орбіталей характерна не лише для сполук Карбону. Внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів Нітрогену, Бору, Силіцію та Германію тетраедричну структуру мають іони NH_4^+ , BH_4^- і BF_4^- , молекули гідридів і галогенідів Силіцію та Германію (SiH_4 , SiF_4 , GeCl_4 та ін).

У атомів елементів третього і наступних періодів в утворенні зв'язку можуть приймати участь d -орбіталі. Найважливішими випадками гібридизації з їх участю є sp^3d -, sp^3d^2 -, d^2sp^3 - і dsp^2 -гібридизація, яка зумовлює відповідно тригональну, октаедричну і плоску квадратну структури молекул і комплексних іонів.

У наведених прикладах розглянуті молекули, які мають правильні геометричні форми з валентними кутами 180° , 120° , $109^\circ 28'$ і 90° . Доведено експериментальне, що зустрічаються молекули і комплекси неправильної форми з іншими валентними кутами. Наприклад, валентні кути у молекулах NH_3 та H_2O складають $107,3^\circ$ та $104,5^\circ$, що не відповідає розміщенню p -орбіталей під кутом 90° . Близькість цих кутів до тетраедричного вказує на те, що при утворенні молекул NH_3 і H_2O , як і у випадку утворення молекули метану, відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей атомів Нітрогену та Оксигену.

У атома Карбону в молекулі метану усі чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі зайняті зв'язуючими електронними парами. Це зумовлює симетричне розміщення електронних хмар атома Карбону у просторі і положення атомів Гідрогену у вершинах тетраедра.

У молекулі аміаку в атомі Нітрогену одна з чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, містить незв'язуючу електронну пару. Внаслідок відштовхування незв'язуючої електронної пари орбіталями, які містять один електрон, валентний кут у молекулі аміаку менший за тетраедричний і складає $107,3^\circ$, а молекула аміаку має форму тригональної піраміди (рис. 9).

В атомі Оксигену в молекулі води незв'язуючими електронними парами зайняті вже дві sp^3 -гібридизовані орбіталі. Відштовхування двох незв'язуючих пар виявляється більшою мірою, тому валентний кут у молекулі води складає $104,5^\circ$ (рис. 9).

При гібридизації атомних орбіталей відбувається більше їх перекривання, завдяки чому досягається міцніший зв'язок, а утворені молекули мають меншу енергію.

Кратність зв'язку

Згідно з методом ВЗ, кількість зв'язків між атомами називають кратністю зв'язку.

Атоми у молекулах можуть бути водночас сполучені σ - і π -зв'язками. Прикладом є утворення зв'язків у молекулі азоту. Електронна конфігурація атома Нітрогену $1s^2 2s^2 2p^3$ показує, що кожний з двох атомів має три неспарених $2p$ -електронів, орбіталі яких напрямлені вздовж трьох осей — p_x, p_y, p_z .

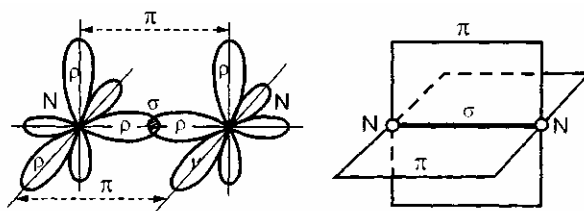


Рис. 10. Схема перекривання електронних хмар у молекулі азоту, σ - і π -зв'язки.

Припустимо, що два атоми Нітрогену наближаються один до одного у напрямку осі x . Тоді, при достатньому зближенні, дві $2p_x$ -орбіталі перекриваються, утворюючи електронну хмару, яка розміщується вздовж осі, що з'єднує ядра атомів (рис. 19). Утворений зв'язок є σ -зв'язком. Інші орбіталі атомів Нітрогену $2p_y$ та $2p_z$ утворюють дві області перекривання, які розміщені з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів. Зв'язки, які ними утворені, є π -зв'язками.

Таким чином, два атоми Нітрогену в молекулі N_2 сполучені трьома ковалентними зв'язками: одним σ - та двома π -зв'язками. Ці зв'язки не рівноцінні — σ -зв'язок відрізняється більшою міцністю, ніж π -зв'язок. Однак, π -зв'язки вносять значний внесок у зміцнення молекули $N \equiv N$, про що свідчить величина енергії зв'язку, яка дорівнює 946 кДж/моль.

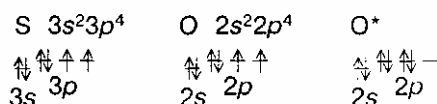
Нелокалізовані хімічні зв'язки

Розглянутий вище хімічний зв'язок, зумовлений утворенням загальної електронної пари, яка належить ядрам двох атомів, називають **локалізованим**.

Більшість хімічних сполук виявляє нелокалізований (делокалізований) хімічний зв'язок, який об'єднує більше двох атомів. Такі зв'язки називають **багатоцентровими**.

Прикладом молекули з делокалізованими зв'язками є молекула SO_2 . У атома

Сульфуру з електронною конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, два p -електрони неспарені.



За рахунок цих електронів атом Сульфуру утворює два зв'язки з атомом Оксигену.

Внаслідок наявності у атома Сульфуру двох неподілених пар електронів вона відіграє роль донора електронних пар, тобто утворює зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. Акцептором електронної пари є атом Оксигену, який переходить у збуджений стан, внаслідок чого спарюються його $2p$ -електрони. Таким чином, валентна схема молекули SO_2 має вигляд:



Стрілкою показано зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Оскільки обидва атоми Оксигену у молекулі SO_2 рівноцінні, розподіл електронів записують схемою:



Пунктирні лінії означають, що одна із спільних електронних пар рівномірно розподілена між двома зв'язками і належить трьом атомам — атому Сульфуру та двом атомам Оксигену.

Існування нелокалізованих зв'язків ускладнює уявлення про валентність, як про кількість двоцентрових зв'язків.

Полярність та поляризованість зв'язку

При утворенні молекул електронна хмара, яка здійснює зв'язок, по-різному розміщується у полі ядер взаємодіючих атомів. В одних молекулах вона розташовується відносно ядер взаємодіючих атомів симетрично, такий зв'язок називають **ковалентним неполярним**. неполярний зв'язок утворюється при перекриванні однакових за формою s - s та p - p атомних орбіталей.

Частіше зв'язуюча електронна хмара у молекулі зміщується до одного з атомів, що призводить до асиметрії у розподілі зарядів. Подібне спостерігається у

тих випадках, коли електронегативність атомів, які утворюють молекули, різна. При цьому зв'язуюча електронна хмара зміщена до атома з більшою електронегативністю. Наприклад, у молекулі HCl вона зміщена до хлору, а у молекулі LiH — до водню. Внаслідок зміщення електронної хмари, заряд ядра атома водню в молекулі HCl не компенсується негативним зарядом, а у атома хлору електронна густина стає надлишковою. У молекулі LiH навпаки — надлишкова електронна густина розміщується на атомі водню. Таке зміщення електронної густини у молекулі називають **поляризацією**, а хімічний зв'язок — **ковалентним полярним**. У молекулі HCl атом Гідрогену поляризований позитивно, атом Хлору — негативно; на атомі Гідрогену виникає частковий позитивний заряд, на атомі Хлору — частковий негативний. Цей заряд називають **ефективним зарядом** і позначають літерою δ . Ефективний заряд встановлюють експериментально. Так, у молекулі HCl на атомі Гідрогену δ_H дорівнює $0,18^+$, а на атомі Хлору $\delta_{Cl} = 0,18^-$ абсолютного заряду електрона. На основі ефективних зарядів можна сказати, що зв'язок у молекулі HCl на 18% має іонний характер, тобто зв'язок полярний ковалентний.

Слід зазначити, що зв'язуюча електронна хмара зміщується до сильнішого електронегативного атома тим більше, чим вища різниця відносних електронегативностей атомів, які утворюють зв'язок. Останнє ілюструється значеннями ефективних зарядів на атомі Оксигену в оксидах елементів третього періоду.

Оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Ефективний заряд, δ_o	0,81 ⁻	0,42 ⁻	0,31 ⁻	0,23 ⁻	0,13 ⁻	0,06 ⁻	0,02 ⁻

На основі значень ефективного заряду кисню можна зробити висновок, що в Хлор(VII) оксиді він зовсім малий і зв'язок Cl-O близький до неполярного. У молекулі Натрій оксиду він наближається до 1, що вказує на іонний характер зв'язку Na-O. Зменшення різниці електронегативностей елементів, які утворюють сполуку, відповідає зниженню полярності зв'язку.

За ступенем зміщення зв'язуючої електронної хмари зв'язок може бути неполярним, полярним та іонним. неполярний та іонний зв'язки — крайні випадки

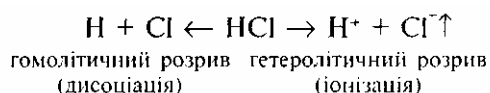
полярного зв'язку.

Полярність зв'язку можна встановити на основі значень відносної електронегативності взаємодіючих атомів. Якщо різниця електронегативностей $\Delta\chi$ дорівнює **0 — 0,4**, то такий ковалентний зв'язок **неполярний**; якщо $\Delta\chi$ дорівнює **0,5 — 1,9** — зв'язок ковалентний **полярний**; якщо різниця електронегативності $\Delta\chi > 1,9$ — зв'язок **іонний**.

Для характеристики реакційної здатності молекул важливо знати не лише вихідний розподіл електронної густини, але й можливість її поляризації, тобто здатність перетворюватися на полярну або більш полярну. Останнє є результатом дії на молекулу зовнішнього електричного поля. Оскільки з кожним атомом або молекулою пов'язано електричне поле, то сполуки повинні поляризуватися при дії на молекулу інших полярних молекул.

Внаслідок поляризації може відбуватися розрив зв'язку з переходом зв'язуючої електронної пари до одного з атомів і утворенням позитивного та негативного іонів. Такий розрив зв'язку називають **гетеролітичним**.

Зв'язок може руйнуватися при розпаді молекул з утворенням атомів та радикалів. У цьому випадку руйнується зв'язуюча електронна пара. Такий розрив зв'язку називають **гомолітичним**. Відповідно до сказаного розрізняють **процес дисоціації** та **процес іонізації**. Перший спостерігається при термічному розпаді молекули на атоми, другий — у розчинах, при розпаді на іони під дією полярних молекул води.



Ступінь (стан) окиснення елементів

Користуючись значеннями відносних електронегативностей елементів, можна кількісно оцінити стан атома у сполуці у вигляді так званого ступеня окиснення. Під **ступенем окиснення** розуміють електричний заряд атома у сполуці, який обчислюють із припущення, що сполука скидається з іонів. Іншими словами,

ступінь окиснення — умовний заряд, який мав би атом при повному переході електронних пар, що утворюють зв'язок, до більш електронегативного атома.

Для більшості елементів ступінь окиснення в їх сполуках перемінний. Елементи мають позитивні та негативні ступені окиснення. Значення позитивного ступеня окиснення відповідає числу відтягнутих від атома електронів, а значення негативного — числу притягнутих атомом електронів. Наприклад, у молекулі LiH Літій та Гідроген зв'язані однією загальною електронною парою, зміщеною до більш електронегативного водню: літій і водень одновалентні. Ступінь окиснення, менший за електронегативний Літій +1, а більший за електронегативний водень, становить —1. У молекулі HCl навпаки, водень є менш електронегативним елементом: ступінь окиснення Гідрогену +1, Хлору — — 1.

Ступінь окиснення позначають арабською цифрою зі знаком «+» або «—». Знак заряду записують перед цифрою.

Для обчислення ступеня окиснення елементів користуються такими положеннями:

1. Ступінь окиснення елемента в його простій речовині дорівнює нулю: Zn° , Ca° , H_2° , Cl_2° .
2. Сталу ступінь окиснення у сполуках мають лужні метали +1, лужноземельні +2, фтор —1, бор та алюміній +3.
3. Для водню у більшості сполук характерний ступінь окиснення + 1, але в гідридах металів, наприклад, NaH , CaH_2 вона дорівнює — 1.
4. Ступінь окиснення кисню у більшості сполук дорівнює —2, але в пероксидах H_2O_2 , Na_2O_2 він дорівнює —1, у фториді кисню OF_2 +2.
5. Максимальний позитивний ступінь окиснення елемента, як правило, дорівнює номеру групи в періодичній системі, в якій знаходиться елемент.
6. Нижчий негативний ступінь окиснення елемента дорівнює різниці між позитивним ступенем окиснення та цифрою вісім.

Наприклад, сірка знаходиться у шостій, а хлор у сьомій групах періодичної системи, отже їх максимальні позитивні ступені окиснення в сполуках будуть дорівнювати відповідно +6 і +7. Негативні ступені окиснення цих елементів дорівнюють різниці ($6 - 8 = -2$) для сірки і ($7 - 8 = -1$) для хлору.

7. Для елементів із змінним ступенем окиснення його значення обчислюють на

основі формули сполуки та враховуючи, що сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю, а в іоні — заряду іона.

Ступінь окиснення та валентність елемента у більшості випадків не співпадають. Так, у неполярних молекулах H_2 та N_2 ступені окиснення водню і азоту дорівнюють нулю, а валентності відповідають 1 та 3:



Невідповідність між ступенем окиснення і валентністю спостерігається також у полімерних молекулах.

У більшості випадків ступінь окиснення не відображає ступеня поляризації атомів у молекулах. Так, у молекулах HCl та $NaCl$ ступінь окиснення хлору приймають за -1 , тоді як його ефективний заряд у HCl дорівнює $0,18^-$, а в $NaCl$ — близький до 1^- .

Типи ковалентних молекул

Залежно від характеру розподілу електронної густини, молекули можуть бути **полярними** та **неполярними**. У полярних молекулах центри тяжіння позитивних і негативних зарядів не співпадають. При утворенні хімічного зв'язку між атомами з різною електронегативністю, електронні хмари зміщуються до атомів з більшою електронегативністю, внаслідок чого молекули приймають характер електричних диполів.

Диполь — це система, яка складається з двох рівних за величиною та протилежних за знаком зарядів. Молекули такого типу називають **полярними**. Полярність зв'язку, як і полярність молекул, кількісно оцінюють величиною електричного моменту диполя μ , який є добутком абсолютного значення заряду електрона q на відстань між центрами позитивного та негативного зарядів у молекулі l :

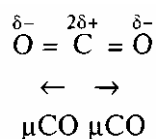
$$\mu = q \cdot l$$

Довжина диполя l набуває значення, близькі до діаметра атома 10^{-10} м, а заряд q приймають рівним заряду електрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Електричний момент диполя таким чином має розмірність Кл·м. Його інколи виражають у дебаях і позначають D . $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Електричні моменти диполів деяких молекул наведені у таблиці 1.

Електричні моменти диполів деяких молекул

Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м	Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
H ₂	0	SO ₂	0,53
O ₂	0	H ₂ O	0,610
N ₂	0	NH ₃	0,494
Cl ₂	0	CO ₂	0
HF	0,640	CH ₄	0
HCl	0,347	CCl ₄	0
HBr	0,263	H ₂ S	0,340
HI	0,127	BeCl ₂	0

У багатоатомній молекулі електричний момент диполя дорівнює сумі дипольних моментів усіх зв'язків і незв'язуючих електронних хмар (дипольний момент є вектором з напрямленням від позитивного до негативного полюса). Результат складання залежить від геометричної форми молекули. Так, молекула типу AB₂ неполярна, якщо має лінійну будову. При такій конфігурації два моменти зв'язку напрямлені у протилежний бік і компенсують один одного незалежно від їх значень. Наприклад, молекула CO₂ має симетричну лінійну будову:



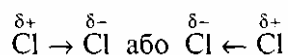
Зв'язки C=O у цій молекулі мають полярний характер, але, внаслідок взаємної компенсації їх електричних моментів диполя, молекула в цілому неполярна. Навпаки, у молекулі SO₂, яка має кутову будову, дипольний момент дорівнює 0,53 Кл·м. Полярною також є молекула води, в якій зв'язки O—H розташовуються під кутом 104,5° (табл. 1).

Молекули AB₃ неполярні, якщо три атоми B розташовані у вершинах трикутника з атомом A у центрі. При цьому центр тяжіння зарядів атома B також повинен знаходитися у центрі (BF₃, BCl₃ тощо). У молекул з пірамідальною структурою як, наприклад, у молекулі аміаку, електричний момент диполя більший за нуль (табл. 1).

Неполярними є всі симетричні тетраедричні та октаедричні молекули (CH₄, CF₄, SF₆).

Молекула є динамічною системою, в якій постійно рухаються електрони та відбувається коливання ядер. Тому розподіл зарядів в ній не може бути постійним.

Так, молекула Cl_2 належить до неполярних (табл. 1). Однак кожної миті в ній відбувається тимчасове зміщення зарядів до одного з атомів:



з утворенням миттєвих мікродиполів. Середній розподіл зарядів відповідає нульовому значенню момента диполя. Аналогічно і для полярних молекул: значення момента диполя в окреслену мить часу трохи більше або менше за його середнє значення.

Прийнято моменти диполя молекул, на які не впливають електростатичні поля інших молекул або іонів, називати постійним моментом диполя. Під дією зовнішнього електричного поля центри тяжіння зарядів можуть віддалятися один від одного, тобто неполярна молекула стає полярною, малополярна — більш полярною.

Під дією зовнішнього електричного поля у молекулах індукується диполь, який називають наведеним або індукованим. Індуковані диполі існують лише під дією зовнішнього електричного поля. Неполярні молекули мають лише індукований момент диполя. Для полярних молекул суму постійного та індукованого моментів диполя називають результирующим моментом диполя. Полярністю і поляризованістю молекул зумовлена міжмолекулярна взаємодія.

Метод молекулярних орбіталей

Метод валентних зв'язків дає теоретичне обґрунтування найважливішим властивостям ковалентного зв'язку, пояснює здатність атомів утворювати певну їх кількість і напрямленість. З його допомогою можна зобразити просторову будову та властивості молекул простих речовин і хімічних сполук. Однак у теорії ковалентного зв'язку є питання, які не може пояснити метод ВЗ.

Метод не пояснює причину утворення зв'язків за допомогою одного електрона. Згідно з методом валентних зв'язків, кожні два атоми у молекулі утримуються однією або декількома електронними парами. Однак у ряді молекул в утворенні хімічного зв'язку приймають участь не електронні пари, а окремі електрони, як у випадку молекулярного іона водню H_2^+ . Ця частинка складається з двох протонів та одного електрона. Відстань між ядрами в ній дорівнює 0,106 нм, а енергія дисоціації частинки на атом Н і протон H^+ дорівнює 255,7 кДж. Ці дані

підтверджують достатню міцність іона H_2^+ .

Крім іона H_2^+ , неспарені електрони існують у інших багатоатомних частинках. Перш за все це вільні радикали, наприклад. $\text{CH}_3\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5\bullet$ та інші, а також молекули, які містять непарну кількість електронів NO , NO_2 , ClO_2 .

Метод приводить до невірних висновків про електронну будову молекули кисню та її властивості. Атом кисню має два неспарених електрони, тому два атоми кисню, згідно з методом ВЗ, сполучаються у молекулу кисню O_2 двома парами електронів. Згідно з таким описанням у молекулі O_2 відсутні неспарені електрони.

Дійсно, високий показник енергії зв'язку для молекули кисню ($E = 498$ кДж/моль) вказує на наявність подвійного зв'язку. Але вивчення магнітних властивостей кисню у рідкому та твердому агрегатних станах показало, що він втягується магнітним полем. Тобто кисень — **парамагнітна речовина**, що вказує на наявність у його молекулі неспарених електронів, які зумовлюють появу постійного магнітного моменту.

Якщо в молекулі відсутні неспарені електрони, то вона **діамагнітна** — виштовхується з магнітного поля.

Метод ВЗ не лише не пояснює ролі неспарених електронів при утворенні хімічного зв'язку, але на його основі не можна виявити, чому відрив електрона від молекули призводить до зміцнення в ній хімічного зв'язку. Так, для молекулярних кисню O_2 і фтору F_2 енергія зв'язку дорівнює відповідно 498 і 159 кДж/моль, а в їх молекулярних іонах O_2^+ і F_2^+ відповідно — 664 та 318 кДж/моль.

Обґрунтування цим фактам дає **метод молекулярних орбіталей (метод МО), розроблений у 30-ті роки Маллікеном і Хундом.**

Згідно з методом МО, молекулу або комплекс розглядають як єдине ціле, як сукупність ядер та електронів, в яких даний електрон рухається в полі всіх інших електронів та ядер. У молекулі всі електрони є спільними, тобто відбувається узагальнення всіх електронів. Кожний електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією і характеризується відповідною енергією та формою.

Молекулярні орбіталі значно складніші, ніж атомні. Є декілька способів визначення форми та енергії молекулярних орбіталей на основі відомих атомних

орбіталей. Найпоширенішим є спосіб знаходження молекулярних орбіталей, як лінійної комбінації (додавання та віднімання) вихідних атомних орбіталей. Такий варіант називають **методом лінійної комбінації атомних орбіталей** і скорочено позначають МО ЛКАО.

З позиції квантової механіки стан електронів в атомі описується як сукупність атомних електронних орбіталей: кожна орбіталь характеризується певним набором квантових чисел (n, l, m). У методі МО стан електронів у молекулі описується як сукупність молекулярних електронних орбіталей. Кожній МО відповідає певний набір молекулярних квантових чисел. Позначення атомних та молекулярних орбіталей аналогічні.

$$\begin{array}{l} \text{АО } s, p, d, f \\ \text{МО } \sigma, \pi, \delta, \phi \end{array}$$

При заповненні електронами молекулярних орбіталей дотримуються принципів і правил, якими користуються при заповненні АО: принципом найменшої енергії, принципом Паулі та правилом Хунда. Таким чином, **суть теорії молекулярних орбіталей** полягає в тому, щоб поширити квантово-механічні закономірності, які встановлені для атомів, на молекули.

Згідно з методом молекулярних орбіталей, **валентними** можуть бути не тільки орбіталі з неспареними електронами, але й орбіталі зовнішнього електронного рівня, на якому містяться спарені електрони (ns^2, ns^2np^6).

Оскільки на молекулярній орбіталі можуть знаходитися як два так і один електрон, метод МО дає можливість оцінити роль неспарених електронів в утворенні хімічного зв'язку.

Для того, щоб атомні орбіталі могли утворити молекулярні, вони повинні мати близьку енергію, перекриватися в значному ступені, мати однакоvu симетрію відносно лінії зв'язку в молекулі.

При лінійній комбінації з числа N атомних орбіталей утворюється число N молекулярних орбіталей. Якщо взаємодіють атоми A та B з утворенням двоатомної молекули AB , то їх орбіталі можна охарактеризувати хвильовими функціями $\Psi_A, \Psi_B, \Psi_{AB}$. Лінійні комбінації атомних орбіталей з однаковими знаками хвильових функцій представляють двома способами:

$$\Psi_{+AB} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B, \quad \Psi_{-AB} = C_3\Psi_A - C_4\Psi_B,$$

тобто додаванням та відніманням хвильових функцій. Коефіцієнти C_1, C_2, C_3 і C_4 вказують на часткову участь відповідних атомних орбіталей у формуванні

молекулярних орбіталей.

Зв'язуючі та розпушуючі молекулярні орбіталі

При додаванні атомних хвильових функцій Ψ_A та Ψ_B з однаковими знаками квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зростає на величину $2C_A\Psi_A C_B\Psi_B$.

$$\Psi_{+AB}^2 = (C_1\Psi_A + C_2\Psi_B)^2 = C_1^2\Psi_A^2 + C_2^2\Psi_B^2 + 2C_1\Psi_A C_2\Psi_B$$

Це свідчить про те, що у просторі між ядрами з'являється область підвищеної електронної густини, яка стягує ядра та обумовлює хімічний зв'язок. Так, при перекриванні $1s$ -електронних хмар, утворюється МО, яка має меншу енергію, ніж $1s$ -атомна орбіталь (рис. 11). Таку МО називають **зв'язуючою двоцентровою орбіталлю** $\sigma^{3B}1s$, а електрони, які на ній знаходяться,— **зв'язуючими електронами**.

При відніманні хвильових функцій Ψ_A та Ψ_B , квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зменшується на величину $2C_A\Psi_A C_B\Psi_B$, що зумовлює відштовхування атомів.

$$\Psi_{-AB}^2 = (C_3\Psi_A - C_4\Psi_B)^2 = C_3^2\Psi_A^2 + C_4^2\Psi_B^2 - 2C_3\Psi_A C_4\Psi_B$$

Енергія електрона на МО в цьому випадку вища за енергію електрона в ізолюваному атомі на АО (рис. 11). При цьому утворюється **розпушуюча двоцентровамолекулярна орбіталь** $\sigma^{розп}1s$, а електрони, що перебувають на ній, називають **розпушуючими електронами**.

Отже, **комбінація двохатомних орбіталей призводить до утворення двох МО — зв'язуючої та розпушуючої**.

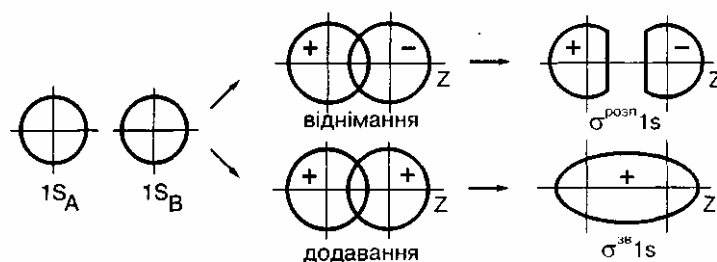


Рис. 11. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої молекулярних σ_s -орбіталей.

Утворення молекулярних орбіталей з атомних найчастіше зображують у формі енергетичних діаграм, в яких по вертикалі відкладають значення енергії E . Ліворуч і праворуч на діаграмі вказані енергетичні рівні атомних орбіталей, у середині — енергетичні рівні молекулярних орбіталей (рис. 12).

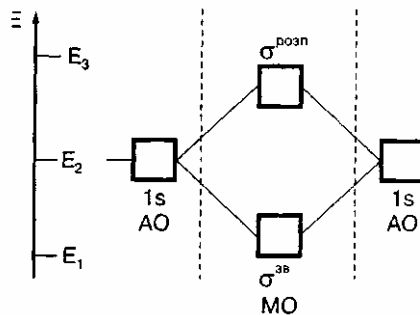


Рис.12. Енергетична діаграма рівнем $1s$ -атомних і σ_s -орбіталей двоатомної молекули.

Зв'язуюча молекулярна орбіталь характеризується підвищеною електронною густиною у просторі між ядрами, тому така орбіталь енергетично більш вигідна, ніж атомні орбіталі. На розпушуючій орбіталі електронна густина концентрується за ядрами, така орбіталь менш вигідна, ніж вихідні орбіталі. Рівень енергії зв'язуючої молекулярної орбіталі на схемі розташовується нижче рівня вихідних атомних орбіталей. У випадку розпушуючих орбіталей їх енергетичне положення на схемі вище вихідних атомних орбіталей.

У методі МО, замість кратності зв'язку, число зв'язків між атомами визначають порядком зв'язку і позначають n . Порядок зв'язку дорівнює половині різниці числа електронів на зв'язуючих $N_{зв}$ та розпушуючих $N_{розп}$ МО:

$$n = \frac{N_{зв} - N_{розп}}{2}.$$

У випадку, коли $N_{зв} = N_{розп}$, $n = 0$ і молекула не утворюється. Із зростанням n в однотипних молекулах енергія зв'язку зростає.

Двоатомні гомоядерні молекули елементів I і II періодів

Елементи I періоду містять лише $1s$ -електронні хмари, при перекриванні яких утворюються σ -зв'язки. З двох атомних $1s$ -орбіталей утворюються дві молекулярні орбіталі: $\sigma^{3b}1s$ і $\sigma^{*3b}1s$ ($\sigma^{*3b}1s$ скорочено позначають σ^*1s). Енергія МО $\sigma^{3b}1s$ нижче, а σ^*1s вище, ніж енергія $1s$ АО (рис. 12).

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається за порядком збільшення енергії орбіталей відповідно з принципом Паулі та правилом Хунда.

У молекулі H_2 на молекулярних орбіталях знаходяться два електрони $2H[1s^1] = H_2[(\sigma^{3b}1s)^2]$.

Перехід $1s$ -електронів на $\sigma^{3b}1s$ -орбіталь відповідає виділенню енергії ($E = 436$ кДж/моль). Порядок зв'язку в молекулі H_2 дорівнює 1 (рис. 13).

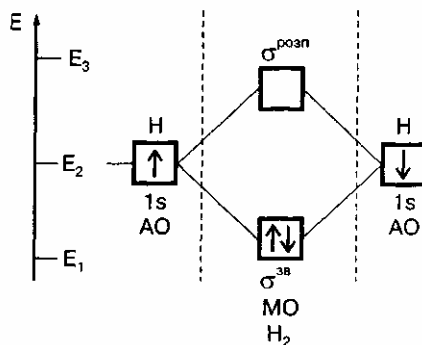
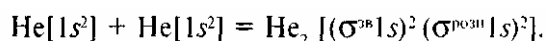


Рис. 13. Енергетична схема утворення молекули водню

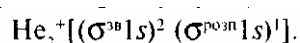
Молекулярний іон водню H_2^+ складається з двох протонів і одного електрона. Природно, що єдиний електрон цього іона повинен займати найбільш енергетично вигідну орбіталь $\sigma^{3s} 1s$. При цьому утворюється стійка сполука, яка має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 0,5.

У молекулі He_2 на молекулярних орбіталях знаходяться чотири електрони, два з яких займають зв'язуючу МО, а два — розпушуючу МО:



Утворення молекули He_2 не супроводжується виділенням енергії. Порядок зв'язку в системі з двох атомів Гелію дорівнює 0, тобто молекула He_2 не існує. Гелій у природі існує у вигляді атомів.

У молекулярному дигелій-іоні He_2^+ три електрони, два з яких заселяють зв'язуючу, третій — розпушуючу МО:



Порядок зв'язку в цьому іоні, так само як і у молекулярному іоні водню, дорівнює 0,5.

За характером розподілу електронів на молекулярних орбіталях можна оцінити енергію, довжину і порядок зв'язку. При цьому необхідно пам'ятати, що знаходження електрона на зв'язуючій орбіталі означає, що електронна густина концентрується між ядрами, що обумовлює скорочення між'ядерної відстані та зміцнення молекули. Знаходження електрона на розпушуючій орбіталі означає, що електронна густина концентрується за ядрами. У цьому випадку енергія зв'язування понижується, а між'ядерна відстань зростає, як показано нижче.

Молекулярні орбіталі	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$1\sigma^{*3s} 1s$	—	—	↑	↑↓
$1\sigma^{3s} 1s$	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Енергія дисоціації, кДж/моль	255,7	436	230	—
Між'ядерна відстань, ℓ , нм	0,106	0,074	0,108	—
Порядок зв'язку	0,5	1	0,5	0

У елементів другого періоду, крім $1s$ -орбіталей, в утворенні МО приймають участь $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталі (частка участі $1s$ -орбіталей дуже незначна, тому її не враховують).

Комбінація з $2s$ -атомних орбіталей відповідає утворенню двох молекулярних орбіталей: $\sigma^{3B}2s$ і σ^*2s . При перекриванні шести $2p$ -орбіталей двох атомів утворюються такі МО: $\sigma^{3B}2p_x$ і σ^*2p_x , якщо за лінію зв'язку вважати ось x . Осі y та z перпендикулярні до осі x , тому перекривання електронних хмар вздовж цих осей приводить до утворення π -зв'язків. По осі y утворюються $\pi^{3B}2p_y$ і π^*2p_y , а по осі z відповідно $\pi^{3B}2p_z$ і π^*2p_z . Для скорочення ці МО на схемі позначають відповідно: σ^{3B}_x , $\sigma^{\text{розп}}_x$, π^{3B}_y , $\pi^{\text{розп}}_y$, π^{3B}_z , $\pi^{\text{розп}}_z$. Таким чином, з шести вихідних $2p$ -орбіталей утворюється шість МО — три зв'язуючих та три розпушуючих (рис. 14).

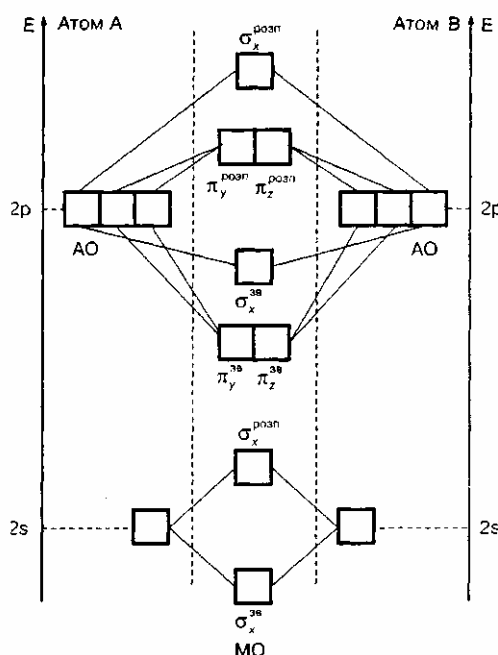


Рис.14. Енергетична схема утворення двоатомних гомоядерних молекул елементів другого періоду.

s -Електрони двох атомів Літію займають $\sigma^{3B}2s$ молекулярну орбіталь (рис. 14). Порядок зв'язку в молекулі дорівнює 1.

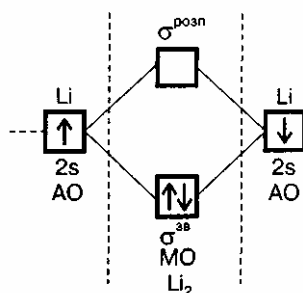


Рис. 15. Енергетична схема утворення молекули Li_2 .

Для молекул B_2 , C_2 та N_2 значення енергії електронів на орбіталях $\sigma^* 2s$ і $\sigma^{3B} 2p_x$, досить близькі, тому відбувається їх взаємне відштовхування. Це приводить до збільшення енергії $\sigma^{3B} 2p_x$ молекулярної орбіталі, тому у даних молекулах спочатку заповнюються $\pi^{3B} 2p_y$ і $\pi^{3B} 2p_z$, потім $\sigma^{3B} 2p_x$ МО. Підтвердження цьому є парамагнітні властивості молекули B_2 , яка містить два неспарених електрони на двох π^{3B} МО (парамагнітна).

Для молекул O_2 , F_2 (Ne_2) відбувається заповнення електронів у звичайному порядку: $\sigma^{3B} 2p_x$, а потім π^{3B} .

Молекула кисню містить два неспарених електрони, тому вона має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 2 (рис. 16).

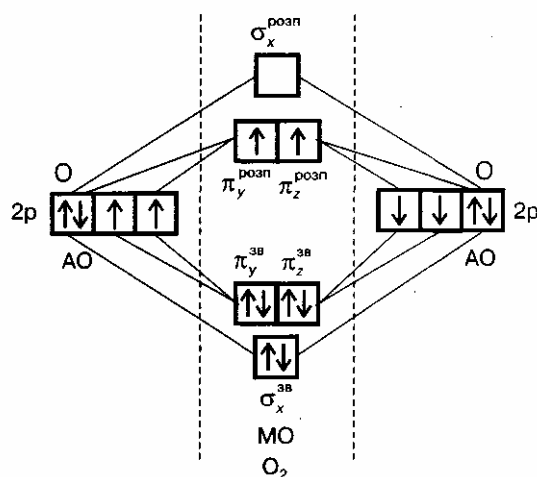


Рис. 16. Енергетична схема утворення молекули O_2

Гіпотетичні молекули Be_2 та Ne_2 містять однакове число зв'язуючих і розпушуючих електронів. Порядок зв'язку в них дорівнює нулю. Такі молекули існувати не можуть.

Відомості про енергію, довжину та порядок зв'язку деяких гомоядерних молекул елементів другого періоду наведені нижче.

Із схем видно, що у ряді B_2 — C_2 — N_2 за мірою заповнення зв'язуючих молекулярних орбіталей зменшується між'ядерна відстань і збільшується енергія дисоціації молекул. У ряді N_2 — O_2 — F_2 за мірою заповнення розпушуючих орбіталей між'ядерна відстань зростає, а енергія дисоціації молекул зменшується. Молекула Ne_2 не існує, тому що для неї число зв'язуючих і розпушуючих електронів однакове. Аналогічно можна пояснити той факт, що молекули інших інертних газів одноатомні.

Молекулярні орбіталі	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—	—	—	—
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_x^{\text{зв}}$	—	—	↑↓	↑
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓
$\sigma_s^{\text{розп}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{зв}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок зв'язку	1	2	3	2,5
Між'ядерна відстань, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Енергія дисоціації, кДж/моль	288,4	627	940	823
Молекулярні орбіталі	O ₂ ⁺	O ₂	F ₂	(Ne ₂)
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—	—	—	↑↓
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	↑ —	↑ ↑	↑ ↓	↑ ↓
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓
$\sigma_x^{\text{зв}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{розп}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{зв}}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок зв'язку	2,5	2	1	0
Між'ядерна відстань, нм	0,112	0,121	0,142	—
Енергія дисоціації, кДж/моль	624	494	159	—

Вилучення електрона з розпушуючої орбіталі приводить до зростання енергії дисоціації та зменшення між'ядерної відстані. Про це свідчить зростання енергії зв'язку в іонах O₂⁺ та F₂⁺ в порівнянні з їх молекулами.

Вилучення електронів із зв'язуючої молекулярної орбіталі призводить до зменшення енергії дисоціації та зростання між'ядерної відстані, про що свідчить порівняння даних для N₂ та N₂⁺.

Таким чином, **метод молекулярних орбіталей має ряд переваг порівняно методу ВЗ.**

1. Метод МО дозволяє визначити стан кожного електрона в молекулі, описати електронну структуру молекули подібно тому, як описується електронна структура атома.
2. За допомогою цього методу можна пояснити та передбачити стійкість будь-якої системи ядер та електронів.
3. У межах методу МО пояснюються і передбачаються магнітні властивості молекул та комплексів.

На сьогодні теорія молекулярних орбіталей є основною в теорії хімічного зв'язку та теоретичній хімії.

Іонний зв'язок

Хімічний зв'язок може бути обумовлений електростатичним притягінням протилежно заряджених іонів. Цей вид хімічного зв'язку називається іонним.

Здатність атомів утворювати прості іони визначається величинами їх енергії іонізації та спорідненості до електрона. Так, іони з позитивним зарядом (катіони) легше утворюють атоми елементів з малою енергією іонізації. До таких елементів належать *s*-елементи I та II груп періодичної системи (лужні та лужноземельні метали). Утворення негативно заряджених іонів (аніонів) є характерним для атомів елементів, які мають високу спорідненість до електрону, такі як *p*-елементи VII групи (галогени). Тож до типово іонних сполук належать галогеніди лужних і лужноземельних металів.

Механізм утворення іонного зв'язку розглядають на прикладі утворення молекули Натрій хлориду. Атоми Натрію і Хлору з електронними конфігураціями відповідно $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ мають незавершені зовнішні рівні. Атом Натрію містить один електрон, який слабо пов'язаний з ядром, а атом Хлору навпаки, не лише міцно утримує свої електрони, але й має значну спорідненість до електрона. Тому при взаємодії цих елементів один електрон атома Натрію переходить до атома Хлору:



Внаслідок такого переходу електронна оболонка атома Натрію перетворюється на стійку оболонку інертного газу Неону ($1s^2 2s^2 2p^6$), а оболонка атома хлору - на оболонку Аргону ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Утворені іони Na^+ та Cl^- , які мають протилежний за знаком заряд, притягуються один до одного, утворюючи молекулу NaCl.

Іонний зв'язок утворюється внаслідок поляризації зв'язуючої електронної хмари до більш електронегативного елемента і є крайнім випадком ковалентного полярного зв'язку. Не можна провести жорстку межу між іонним зв'язком, заснованим лише на електростатичній взаємодії іонів, і ковалентним полярним зв'язком. Можна оцінити лише ступінь іонності зв'язку.

Для оцінки іонності зв'язку користуються таким поняттям як *ступінь* або *частка іонності*. Ступінь іонності пов'язаний з різницею відносних електронегативностей взаємодіючих атомів $\Delta\chi$. При різних значеннях $\Delta\chi$ ступінь іонності також приймає різні значення (табл. 2).

Таблиця 2

Різниця електронегативностей і ступінь іонності зв'язку у деяких сполуках

$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %	$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Таким чином, чим більша різниця відносних електронегативностей елементів, тим більша частка іонного зв'язку між ними.

У дійсності зв'язки іонними на 100 % не бувають. Навіть така молекула, як CsF — сполука з максимальним значенням $\Delta\chi$ має близько 92 % іонного зв'язку.

Міжіонна взаємодія, заснована на взаємному електростатичному притягненні та відштовхуванні, не є напрямленою. Іони можна уявити як заряджені кулі, силові лінії яких сферично симетричні, тому кожний іон може притягувати до себе іони протилежного знаку в будь-якому напрямку.

Система з двох зарядів, однакових за величиною, але протилежних за знаком, створює в оточуваному просторі електричне поле, тобто взаємодія двох іонів не приводить до повної взаємної компенсації їх силових полів. У кожного з іонів зберігається здатність притягувати іони протилежного знаку, отже іонний зв'язок характеризується **ненасичуваністю**. До кожного іону може приєднуватися різна кількість протилежно заряджених іонів (таке число називають координаційним). Так, у кристалі Натрій хлориду кожний іон Натрію оточений шістьма хлорид-іонами і, навпаки, кожний хлорид-іон оточений шістьма катіонами Натрію, тобто координаційне число Na^+ в його кристалічній решітці дорівнює 6.

Відсутність у іонного зв'язку напрямленості та насичуваності зумовлює здатність іонних молекул до асоціації. Наприклад, у газоподібному стані Натрій

хлориду крім молекул NaCl є також асоціати $(\text{NaCl})_2$, $(\text{NaCl})_3$. При переході у рідкий, а особливо — у твердий стан, асоціація іонних сполук збільшується. Тому для сполук з іонним типом зв'язку характерні високі температури плавлення і кипіння, оскільки для того, щоб речовина закипіла, необхідно розірвати усі іонні зв'язки і перевести її у молекули. У розчинах більшості іонних сполук немає молекул, тому що при розчиненні в полярних розчинниках (вода, спирти, аміак) вони повністю дисоціюють на іони, а в неполярних (C_6H_6 , CCl_4) — ці сполуки звичайно нерозчинні. Усі іонні сполуки у твердому стані мають іонну кристалічну решітку, в якій кожний іон оточений певним числом іонів протилежного знаку.

Металічний зв'язок

Метали у вигляді простих речовин характеризуються рядом властивостей, які відрізняються від властивостей ковалентних та іонних сполук. Усі метали (крім ртуті) є кристалічними речовинами. Вони мають високу електропровідність та теплопровідність, здатні деформуватися без руйнування.

Характерні властивості металів пов'язані з їх внутрішньою будовою. У кристалах типових металів зв'язок між частинками визначається наявністю в атомах металів електронів, що мають слабкий зв'язок з ядром, а також їх незначною кількістю в порівнянні з загальним числом валентних орбіталей.

Електропровідність металів свідчить про те, що будь-яка частина електронів може вільно пересуватися по всьому об'єму металу. Очевидно, що чим більша концентрація таких електронів та чим слабніше вони зв'язані з ядром, тим більшою буде електропровідність металів.

Наявність вільних електронів у структурі металів свідчить про те, що зв'язок між атомами є нелокалізованим. Це пояснюється тим, що число валентних електронів атома виявляється недостатнім для утворення локалізованих зв'язків із сусідніми атомами. Наприклад, літій кристалізується в кубічній об'ємноцентрованій решітці. У ній кожний атом Літію оточений вісьмома сусідніми атомами (рис. 26).

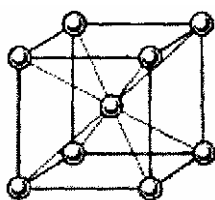


Рис. 17. Розташування атомів в металічному кристалі літію.

Для утворення двоелектронних зв'язків атоми Літію не можуть надати по вісім електронів, тому що вони мають лише по одному. Кожний атом Літію для утворення зв'язку може надати один електрон та чотири валентні орбіталі ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Оскільки у кристалі число електронів менше ніж число орбіталей, то електрони можуть переходити з однієї орбіталі на іншу. Ці електрони приймають участь в утворенні зв'язку з усіма атомами кристала металу.

Слід зазначити, що зміна стану валентних електронів не стосується електронів внутрішніх енергетичних рівнів. Тому вони разом з ядром атома утворюють позитивний іон даного металу, який приймає участь в структурі металічної кристалічної решітки.

Розглянута схема електронної будови твердих металів показує, що валентні електрони, які здійснюють хімічний зв'язок, належать не двом атомам, а усьому кристалу. Утворений таким чином хімічний зв'язок називають **металічним зв'язком**. Сукупність «вільних» електронів у металі називають електронним газом. Спрощено метали прийнято розглядати, як щільно упаковану структуру із катіонів, які зв'язані один з одним електронним газом. Металічний зв'язок характерний для металів та їх сплавів.

Металічні кристали утворюють елементи, в яких число валентних електронів дуже мале в порівнянні з числом валентних орбіталей. Внаслідок цього хімічний зв'язок у металічних кристалах делокалізований.

Міжмолекулярна взаємодія

Молекули, як і атоми,— складні електричні системи. При сумарній електронейтральності вони є сукупністю позитивних та негативних зарядів. При зближенні молекул між ними діють сили притягання та відштовхування, їх називають **силами ван-дер-ваальса** за ім'ям голландського фізико-хіміка Ван-дер-Ваальса, який вперше у 1873 році кількісно визначив сили притягання молекул реального газу. Природа цих сил визначається електричною взаємодією диполей, механізм виникнення яких для різних речовин індивідуальний. На порівняно великих відстанях між молекулами, діє сила притягання: чим більші дипольні моменти молекул, тим вона більша.

Міжмолекулярні сили відрізняються від сил, які визначають хімічну взаємодію, універсальністю, ненасичуваністю, меншою величиною енергії і тим, що проявляються на більших відстанях.

Електростатична взаємодія молекул поділяється на орієнтаційну, індукційну та дисперсійну.

Орієнтаційна (диполь-дипольна) взаємодія виявляється між полярними молекулами. Останні при зближенні орієнтуються одна відносно одної протилежно зарядженими кінцями диполів. Водночас з орієнтацією відбувається деформація молекул, внаслідок чого збільшуються диполі взаємодіючих молекул. Сила притягання між двома полярними молекулами залежить від розмірів полярних молекул і максимальна у тому випадку, коли їх дипольні моменти напрямлені вздовж однієї лінії (рис.18, а).

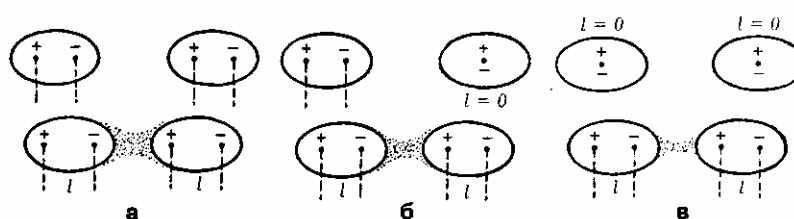


Рис. 18. Міжмолекулярна взаємодія: а — орієнтаційна; б — індукційна; в — дисперсійна.

Ця сила виникає завдяки тому, що відстань між протилежними зарядами трохи менша, ніж між однаковими. Взаємодія полярних молекул залежить від їх взаємної орієнтації, тому сили диполь-дипольної взаємодії називають орієнтаційними.

Хаотичний тепловий рух безперервно змінює орієнтацію молекул, тому із зростанням температури орієнтаційний ефект стає слабшим.

Молекули більшості речовин можуть досить легко поляризуватися під дією сусідніх молекул, атомів або іонів. У них виникає індукційний дипольний момент. Взаємодію, яка виникає при цьому, називають **індукційною**. Індукційна (поляризаційна) взаємодія виникає між полярною і неполярною молекулами. Під дією полярної молекули відбувається деформація неполярної, в ній виникає (індукується) диполь, в результаті обидві молекули взаємодіють як диполі. Індукційний диполь притягується до постійного диполя полярної молекули (рис. 18, б). Індукційна взаємодія тим значніша, чим більший диполь та поляризованість взаємодіючих молекул. Наприклад, при взаємодії полярної молекули HCl і неполярної CH₄ сила міжмолекулярної взаємодії буде залежати від полярності молекули HCl та деформації CH₄. Індукційні сили майже завжди малі та не залежать від температури.

Дисперсійна взаємодія — взаємодія між неполярними молекулами. Вона виникає внаслідок взаємного притягання миттєвих диполів, які виникають у нейтральних молекулах.

Нейтральна молекула є динамічною системою, в якій відбувається постійний рух електронів та коливання ядер. Внаслідок цього розподіл зарядів у молекулі не може бути постійним. Таке явище приводить до утворення миттєвих мікродиполів. Утворений диполь в свою чергу поляризує сусідні молекули. Внаслідок цього виникає взаємне притягання молекул (рис. 18, в).

Згідно з квантово-механічною теорією миттєві диполі взаємодіючих молекул виникають синхронно, їх поява та зникнення відбувається в такт один до одного. При цьому найближчі ділянки молекул виявляються зарядженими протилежно, що приводить до їх притягання. Дисперсійна взаємодія є універсальною. Вона характерна для усіх речовин, які знаходяться у рідкому та твердому стані, і зумовлює перехід речовин з газового до рідкого та твердого стану. Наприклад, при низьких температурах кисень та азот внаслідок дисперсної взаємодії скрапляються.

Відносна величина розглянутих видів міжмолекулярної взаємодії залежить від полярності та поляризованості молекул. Із збільшенням полярності молекул збільшується орієнтаційна взаємодія. Дисперсійна взаємодія зростає із збільшенням розмірів молекул (із збільшенням деформування молекул).

Сили відштовхування між молекулами виявляються на близьких відстанях відповідно з їх розмірами. Відштовхування зумовлене взаємодією однаково заряджених електронних оболонок молекул.

Водневий зв'язок

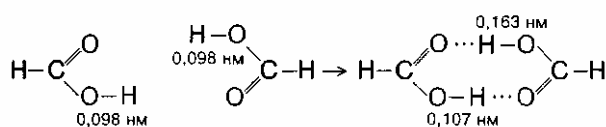
Прийнято вважати, що водень утворює один хімічний зв'язок, тобто він одновалентний. Таке уявлення неповно відображає здатність водню сполучатися з іншими атомами. Експериментальні дані показують, що водень, який утворив міцний хімічний зв'язок з будь-яким атомом X , часто може утворити додатковий хімічний зв'язок з іншим більш електронегативним атомом або групою атомів Y . Такий зв'язок називають водневим і позначають трьома крапками $X - H \cdots Y$. Звичайно, але не завжди цей зв'язок набагато слабший за перший.

Водневий зв'язок, подібно до інших хімічних зв'язків, утворюється лише при безпосередньому контакті між молекулами. Для нього характерні напрямленість у просторі та насиченість. За міцністю водневий зв'язок перевищує ван-дер-ваальсівські сили, але він звичайно на порядок слабший за ковалентний зв'язок. Його енергія складає 8—40 кДж/моль.

Враховують, що водневі зв'язки утворюються сполуками водню з більш електронегативними елементами: фтором, киснем, азотом, хлором, рідше з сіркою та фосфором, які входять до складу інших молекул. Однак сучасні методи дослідження показали, що це не завжди так. Наприклад, хлорид і бромід водню утворюють водневі зв'язки з аргоном, ксеноном та молекулами вуглеводнів.

Механізм утворення водневого зв'язку значною мірою зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, де донором електронної пари є атом електронегативного елемента, а її акцептором — атом водню (протон). Атом водню, який утворив ковалентний зв'язок, притягує електрони електронегативного елемента іншої молекули. Утворення водневого зв'язку відбувається завдяки малому розміру атома водню та його здатності глибоко проникати в електронну оболонку інших атомів.

Структуру водневого зв'язку можна розглянути на прикладі кільцевого димеру мурашиної кислоти, в якому атоми водню пов'язані з двома атомами кисню різних молекул:



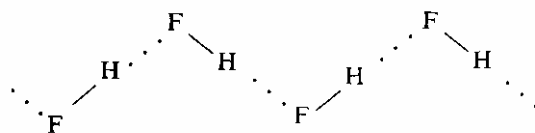
Взаємодія молекул мурашиної кислоти супроводжується деформацією зв'язку О — Н. Її довжина зростає від 0,098 нм у мономері до 0,107 нм у димері.

Скорочення міжатомної відстані Н ... О зміцнює водневий зв'язок. Довжина зв'язків О — Н та Н ... О вказує на те, що енергія цих зв'язків неоднакова.

Розрізняють міцні та слабкі водневі зв'язки. Енергія утворення міцних водневих зв'язків 15—40 кДж/моль. До них належать зв'язки О — Н ... О у воді, спиртах, карбонових кислотах, зв'язки N - Н ... О, N — Н ... N та О — Н ... N у молекулах білків тощо. Слабкі водневі зв'язки мають енергію меншу, ніж 15 кДж/моль. Наприклад, зв'язки Cl - Н ... Ag (4 кДж/моль), зв'язки C — Н ... C у вуглеводнях та між вуглеводневими радикалами органічних сполук (5—8 кДж/моль), а також зв'язки C — Н ... О у кетонах, ефірах тощо (6 кДж/моль).

Водневий зв'язок тим міцніший, чим більша електронегативність атома-партнера, з яким взаємодіє атом водню, і чим менший атом за розміром.

Незважаючи на незначну міцність водневого зв'язку (енергія зв'язку на порядок менша, ніж енергія ковалентного зв'язку, яка дорівнює 150—450 кДж/моль), він зумовлює будову речовини та суттєво впливає на його фізичні та хімічні властивості. За рахунок водневого зв'язку молекули об'єднуються в димери та складні асоціати. Асоціати можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову. Наприклад, у газоподібному стані фторид водню складається з полімерних молекул $(\text{HF})_n$. При температурі кипіння фтороводню n наближається до 4. У газоподібному, рідкому та твердому станах молекули HF асоційовані у зигзагоподібні ланцюги, які мають такий вигляд:



Завдяки водневим зв'язкам фтороводнева кислота, на відміну від своїх аналогів HCl, HBr, HI, є кислотою середньої сили і утворює солі типу NaHF_2 , K_3HF_4 . Енергія зв'язку $\text{F} - \text{H} \cdots \text{F}$ — велика і складає 113 кДж/моль.

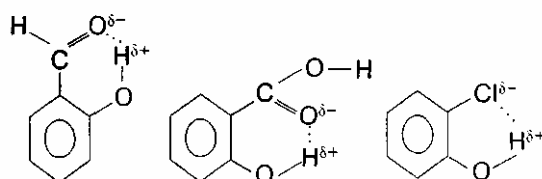
Важливу роль водневі зв'язки відіграють у структурі льоду та води. При плавленні льоду водневі зв'язки частково руйнуються, молекули води зближаються, тому густина води більша, ніж густина льоду. Нагрівання води приводить до її розширення (збільшення об'єму) і водночас до руйнування водневого зв'язку, що зумовлює зменшення об'єму. Внаслідок цього найбільшу густину вода має при температурі 4 °С.

Наявністю водневого зв'язку пояснюються аномально високі температури плавлення та кипіння H_2O і HF. Звичайно у ряді однотипних сполук елементів даної підгрупи температури плавлення та кипіння із збільшенням атомної маси елементів зростають. Це пов'язано також із збільшенням радіусів атомів та ростом дисперсійної взаємодії між ними. Так, у ряді $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ температури плавлення та кипіння відповідно дорівнюють —66,4; —41,4; —2 °С і —85,6; —65,7; —51 °С. Аналогічна залежність спостерігається у ряді HCl — HBr — HI.

Аномально високі температури плавлення та кипіння H_2O (0 і 100 °С) і HF (—83 і 19,5 °С) пояснюють наявністю водневого зв'язку.

Здатність молекул H_2O та HF до асоціації пояснює їх рідкий стан за звичайних умов, в той час як їх аналоги — газоподібні речовини.

Водневий зв'язок може бути міжмолекулярним та внутрішньо-молекулярним. У першому випадку водень зв'язує два атоми, які належать до різних молекул. У другому випадку обидва атоми, які утворюють зв'язок із воднем, належать до однієї і тієї ж молекули. Цей зв'язок утворюється між двома функціональними групами. Такі зв'язки мають місце у молекулах саліцилового альдегіду, саліцилової кислоти, наприклад:



До речовин, які характеризуються наявністю внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків, належать білки, нуклеїнові кислоти. У молекулах білка виникають багато сотень водневих зв'язків, які скручують молекулу та надають їй значної міцності.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль у процесах розчинення, кристалізації, гідролізу, утворення кристалогідратів. Речовини, які здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами розчинника, добре в них розчинюються. Це є причиною високої розчинності HCl та NH_3 у воді. Виникнення водневих зв'язків впливає на швидкість хімічної реакції. Чим більше цих зв'язків у вихідних речовинах і чим вони міцніші, тим важче перебігає хімічна реакція.