

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Е. Б. ХОБОТОВА
Л. М. ЄГОРОВА
Т. О. НЕНАСТІНА
В. В. ДАЦЕНКО

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія»
Розділ
«Хімічний зв'язок»

Харків, 2014

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

1.1 Поняття про хімічний зв'язок

Природа сил, які обумовлюють зв'язок між атомами в молекулі, довгий час залишалася невідомою. На початку 19 століття французьким хіміком Бертолле і шведським ученим Бергманом була висунута ідея про те, що прагнення часток до взаємодії викликане силами усесвітнього тяжіння, що діють між ними. Проте, виявилось, що сила взаємодії не пропорційна їх масам. Це привело до відмови від теорії Бергмана-Бертолле. Її змінила електрохімічна теорія, розроблена шведським ученим Берцеліусом в 1810 р. Згідно цієї теорії, хімічний зв'язок мав електричну природу. Проте, теорія Берцеліуса не могла пояснити існування двоатомних молекул, утворених однаковими атомами з однойменними зарядами. Рішення питання про хімічний зв'язок стало можливим лише після відкриття електронної будови атомів, оскільки дозволило встановити роль електронів в утворенні хімічного зв'язку. Вчення про хімічний зв'язок – це центральне питання сучасної хімії. Без нього не можна зрозуміти причин різноманіття хімічних сполук, їх будови і реакційної здатності.

Утворення молекул з атомів приводить до виграшу енергії, оскільки в звичайних умовах молекулярний стан стійкіший, ніж атомний. На зовнішньому енергетичному рівні атомів може бути від одного до восьми електронів. Якщо на зовнішньому рівні міститься максимальне число електронів, яке він може вміщати, то такий рівень називається завершеним.

Завершені рівні характеризуються великою міцністю. Такі рівні мають атоми інертних газів: в гелію – на зовнішньому рівні два електрони (s^2), в останніх – вісім електронів (s^2p^6). Атоми інших елементів мають незавершені енергетичні рівні. В процесі хімічної взаємодії вони завершують їх. Це досягається утворенням загальних електронних пар, приєднанням або віддачею електронів.

1.2 Методи опису хімічного зв'язку

Для квантово-механічного опису хімічного зв'язку існують 2 методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).

В основі методу ВЗ лежать наступні положення:

а) хімічний зв'язок утворюється двома електронами з антипаралельними спінами;

б) при утворенні хімічного зв'язку відбувається перекривання атомних орбіталей, внаслідок чого між ядрами утворюється область з підвищеною електронною щільністю;

в) хімічний зв'язок утворюється тій атомною орбіталлю, яка сильніше перекривається орбіталлю іншого атома.

Міцність зв'язку залежить від міри перекривання, тому витягнутість гібридних орбіталей приводить до енергетичного виграшу.

В основі методу МО лежать наступні положення:

а) хімічний зв'язок утворюється за рахунок перекривання атомних орбіталей валентних електронів;

б) міцний зв'язок утворюється в тому випадку, якщо атомні орбіталі мають близькі значення енергії і необхідну симетрію;

в) метод МО дозволяє визначити характер і властивості молекулярних орбіталей, що утворюються, їх енергію і послідовність заповнення їх електронами на відмінність від методу ВЗ.

1.3 Типи хімічного зв'язку

Розрізняють основні типи хімічного зв'язку: іонний, ковалентний, металевий, водневий, міжмолекулярної взаємодії.

Іонний зв'язок – це хімічний зв'язок, що виникає за рахунок переходу електронів від одного атома до іншого. Елементи повинні володіти яскраво вираженими металевими і неметалевими властивостями, тобто повинні далеко знаходитися один від одного в періодах в таблиці Д. І. Менделєєва. Основні властивості іонного зв'язку:

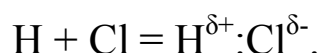
1. неспрямованість, оскільки силове поле іона діє на всіх напрямках;

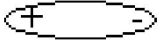
2. ненасичуваність, оскільки взаємодія двох іонів протилежного знаку не компенсує заряду, тому іон притягує інші іони по інших напрямках.

Через ці характеристики іонні сполуки – кристали.

Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, який здійснюється електронними парами, він має місце в молекулах простих і складних речовин. Ковалентний зв'язок в основному описується методом ВС. Ковалентний зв'язок має два різновиди: полярний і неполярний. Ковалентний неполярний зв'язок – це хімічний зв'язок, в якому загальна пара електронів в рівній мірі належить обом атомам. Наприклад, це – молекули галогенів, Оксигена, Гідрогена, Нітрогена, двоатомні молекули деяких металів і неметалів: Li_2 , Ca_2 , S_2 .

Основну ж масу хімічних сполук складають з'єднання між атомами різних елементів, що відрізняються по електронегативності. Ковалентний полярний зв'язок – це хімічний зв'язок, здійснюваний за допомогою загальної пари електронів, зміщених у бік більш електронегативного атома (органічні сполуки, вода, сірководень, хлороводень і т.д.). Полярний ковалентний зв'язок утворюється між атомами різних елементів з різною відносною електронегативністю. У цьому випадку електронна хмара зміщується до більш електронегативного атома. Наприклад, HCl , H_2O , H_2S , NH_3 та ін. Утворення молекули хлороводня HCl представляють схемою:

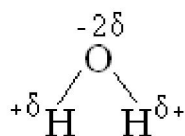


Електронна пара зміщується до атома Хлору, оскільки електронегативність атома Хлору вища, ніж атома Гідрогена. Тому в молекулі HCl електронна щільність біля ядра Хлору буде вища, ніж в ядра Гідрогена. Електричні центри тяжіння позитивних і негативних зарядів в молекулі не збігаються в одній крапці. Вони знаходяться на деякій відстані. Полярна молекула представляє собою маленький електричний диполь  з зарядом δ^- у атома Хлору, а δ^+ – у атома Гідрогена. Такі зв'язки і молекули називають полярними. Заряди атомів в молекулі δ називають ефективними зарядами, вони менше 1. Кількісною мірою полярності зв'язку є електричний момент диполя P , він визначається співвідношенням:

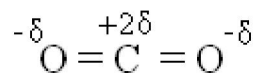
$$P = \delta \cdot l, \quad (1.1)$$

де δ – ефективний заряд, а l – довжина диполя.

Молекули також можуть бути полярними і неполярними залежно від будови молекули. Наприклад,

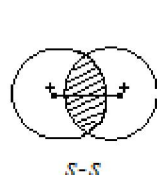


кутова будова:
не компенсуються
електричні моменти диполя,
внаслідок кутової будови
молекули;

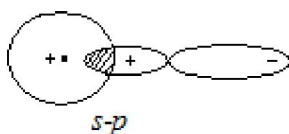


лінійна будова:
компенсуються електричні
моменти диполя, хоча
зв'язки C=O сильно
полярні.

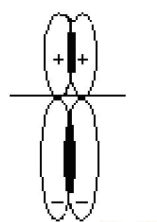
Ковалентний зв'язок може бути σ - або π -зв'язком. σ -зв'язок утворюється по осі, що з'єднує ядра взаємодіючих атомів. π - зв'язок утворюється по обидві сторони від осі що сполучає ядра атомів:



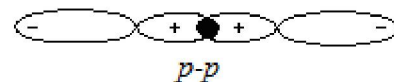
σ -зв'язок



σ -зв'язок

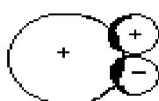


π - зв'язок



σ -зв'язок

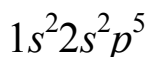
Деякі випадки перекривання атомних орбіталей не приводять до утворення хімічних зв'язків або дорівнюють нулю:



Ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, кратністю, спрямованістю і насичуваністю. Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомами в молекулі, яка визначається експериментально. Хімічний зв'язок тим міцніше, чим менше його довжина. Проте мірою міцності зв'язку є його енергія.

Енергія зв'язку – це кількість енергії, яка необхідна для розриву зв'язку, вимірюється в кДж/моль. Із збільшенням кратності зв'язку енергія зв'язку збільшується, а довжина зменшується. По кратності ковалентний зв'язок може бути одинарним, подвійним і потрійним. Розглянемо на конкретних прикладах.

Молекула F₂

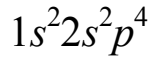


F – F



1σ-зв'язок

Молекула O₂



O = O

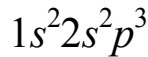


1σ-зв'язок



2л- зв'язка

Молекула N₂



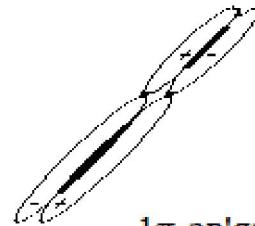
N ≡ N



1σ-зв'язок

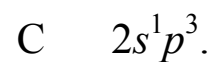
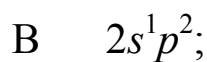
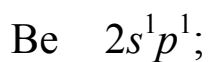


1л-зв'язок



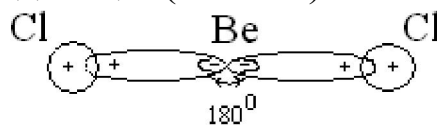
1л-зв'язок

Спрямованість ковалентного зв'язку можна зрозуміти після розглядання поняття гібридизації атомних орбіталей. Зазвичай атоми формують зв'язки за рахунок електронів різних енергетичних станів. Так для нижче приведених атомів у збудженому стані можливий перехід *s*- електрона на *p*-підрівень:



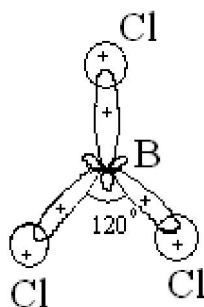
Ці електрони надалі утворюють рівноцінні зв'язки. Це пов'язано з гібридизацією. При гібридизації форма і енергія атомних орбіталей змінюються і утворюються гібридні (змішані) орбіталі однакової форми і енергії. Так для приведених вище атомів характерна гібридизація в молекулах:

BeCl₂ *sp*-гібридизація (лінійна)

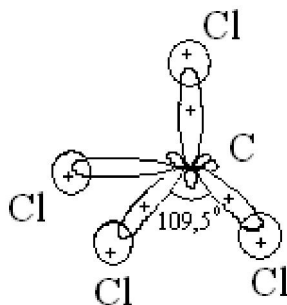


sp-гібридна орбіталь характеризується витягнутістю по одну сторону, що покращує перекривання при утворенні зв'язку.

В молекулі BCl₃ спостерігається *sp*²-гібридизація (трикутна):



В молекулі CCl_4 здійснюється sp^3 -гібридизація (тетраедрична):



Існує два механізми утворення ковалентного зв'язку:

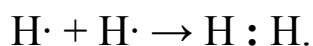
а) обмінний за рахунок перекривання одноелектронних хмар з протилежними спінами;

б) донорно-акцепторний за рахунок двохелектронної хмари одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого атома (акцептора).

Донор – це молекула (або іон), що віддає неподілену електронну пару.

Акцептор – це частка, що приймає електронну пару на вільну орбіталь.

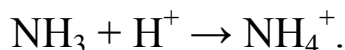
Обмінний механізм виникнення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення молекули водню. Ядро вільного атома водню оточене сферично симетричною електронною хмарою. При зближенні атомів до певного стану відбувається перекривання їх електронних хмар з утворенням молекулярної хмари, що володіє максимальною електронною щільністю в просторі між ядрами. У системі електронів з антипаралельними спінами електронні хмари перекриваються, щільність між ядрами зростає, виникає хімічний зв'язок:



Оскільки знаходження електронної пари з антипаралельними спінами в полі двох ядер енергетично вигідніше, ніж в полі одного ядра, тому можливе утворення зв'язку за рахунок пари електронів, яку дає один атом, і вільної електронної орбіталі іншого атома. Такий

механізм утворення ковалентного зв'язку носить назву донорно-акцепторного зв'язку.

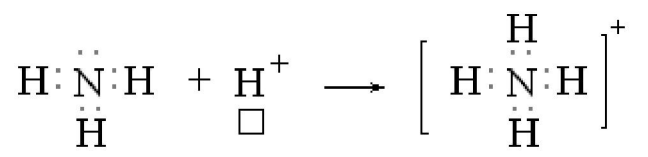
Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення іона амонія NH_4^+ :



У молекулі аміаку азот має неподілену пару електронів:



Іон водню має одну незаповнену $1s$ -орбіталь. При їх зближенні двохелектронна хмара азоту стає загальною, як для атома азоту, так і для атома водню, тобто вона перетворилася на молекулярну електронну хмару. А значить, виник четвертий ковалентний зв'язок. Процес утворення іона амонія можна представити так:



У іоні амонія чотири ковалентні зв'язки: три атоми водню приєднані до азоту звичайним ковалентним зв'язком, а четвертий – ковалентним зв'язком, утвореним по донорно-акцепторному механізму. Всі чотири зв'язки рівноцінні.

За рахунок донорно-акцепторного зв'язку утворений цілий клас хімічних сполук, який отримав назву *комплексні сполуки*. Розглянемо структуру комплексних сполук на прикладі гексацианоферрата(III) калія $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Виділяють внутрішню і зовнішню сфери комплексної сполуки. Зовнішню сферу складають іони, що стоять за квадратними дужками, – іони калія. Внутрішню сферу (комплексний іон) складають всі іони, увязнені в квадратні дужки – іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Вона включає комплексоутворювач і ліганди, які зв'язані між собою донорно-акцепторним зв'язком. Комплексоутворювачі – іони металів. Лігандами можуть бути негативні іони (Cl^- , CN^- , S^{2-}) або нейтральні молекули (H_2O , NH_3).

Комплексоутворювач характеризується координаційним числом (к.ч. $\text{Fe} = 6$), яке показує, скільки лігандов (CN^-) групується довкола комплексоутворювача. Комплексні сполуки відрізняються від подвійних солей, диссоціюючих повністю на всі іони. Міцність комплексних сполук можна виразити через константу нестійкості

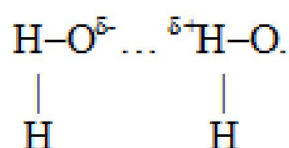
(K_n). K_n дорівнює відношенню добутку концентрацій іонів, що розпалися, до концентрації самого комплексного іона в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. Наприклад:

$$K_n = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Чим більше K_n , тим слабкіше комплекс.

Металевий зв'язок – це багатоцентровий сильно нелокалізований хімічний зв'язок з узагальненими електронами. Металами є кристали (виключення, ртуть) з позитивними іонами металу у вузлах, зв'язаними один з одним узагальненими електронами (електронним газом). Металевий зв'язок подібний до ковалентного зв'язку, оскільки і в його основі лежить об'єднання валентних електронів. Проте, електрони в ковалентному зв'язку знаходяться поблизу об'єднаних атомів і сильно з ними пов'язані. Електрони в металевому зв'язку переміщуються за всім об'ємом кристала і належать всім його атомам. Тому кристали з ковалентними зв'язками крихкі, а з металевими – пластичні, тобто вони змінюють форму під час удару. Характеристики металів: тепло- і електропровідність на пряму пов'язані з існуванням вільних електронів.

Водневий зв'язок виникає між атомом Гідрогену однієї молекули і електронегативним атомом іншої молекули. Електронегативні елементи частіше всього Оксиген, Флуор, Нітроген (рідше Хлор і Сульфур). Утворення водневого зв'язку пов'язане з дуже малим розміром протона H^+ і відсутністю в нім внутрішніх електронних шарів. Тому H^+ здатний занурюватися в електронну оболонку сусіднього електронегативного атома іншої молекули. Зазвичай водневий зв'язок позначають крапками і цим вказують, що він набагато слабкіший за ковалентний зв'язок (приблизно у 15-20 разів). Проте, водневий зв'язок відповідальний за асоціацію молекул. Наприклад, утворення диміра води:



Міцність водневого зв'язку лежить між міцністю ковалентного зв'язку і міжмолекулярною взаємодією. Міцність зв'язку слабшає з

підвищенням температури і із зменшенням агрегатного стану речовини.

Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот і інших біологічно важливих сполук. Водневі зв'язки грають важливу роль в хімії білків, обумовлюють структуру ДНК у вигляді спіралі, в механізмі спадковості, у дії пам'яті. Так білки складаються з амінокислот, сполучених між собою за допомогою пептидних груп. Між атомами водню одного пептидного ланцюга і атомами кисню іншого пептидного ланцюга виникає водневий зв'язок. А оскільки поліпептидний ланцюг зігнутий у вигляді спіралі, водневий зв'язок виникає між окремими її витками. Це внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.

Міжмолекулярні взаємодії мають місце в речовинах з молекулярною структурою. Сили міжмолекулярної взаємодії або Ван-дер-ваальсові сили названі на честь голландського фізика, який їх відкрив в 1873 р. Сили міжмолекулярної взаємодії слабкіше ковалентних. У основі їх лежить електростатична взаємодія диполів, але в різних речовинах механізм виникнення диполів різний.

Розрізняють 3 види Ван-дер-ваальсових сил: 1) *Орієнтаційна взаємодія* (диполь-дипольна) між полярними молекулами (диполями):



Чим полярніша молекула, тим більше орієнтаційна взаємодія.

2) *Індукційна взаємодія* відбувається за рахунок індукованих диполів в неполярній молекулі при дії на неї постійного диполя:



Чим більше маса диполя і вище полярізуємость молекули, тим сильніше взаємодія.

3) *Дисперсна взаємодія* виникає в результаті взаємодії миттєвих мікродиполів, що з'являються і зникають синхронно:



За відсутності синхронності відбувається відштовхування.

Прямим доказом існування міжмолекулярної взаємодії є перехід благородних газів в рідкий і твердий стан (так вони і були відкриті). Значить, між молекулами інертних газів існує якась взаємодія. У той же самий час ці сили дуже малі, оскільки температура плавлення температура кипіння низькі. Але вони збільшуються із зростанням молекулярної маси, тобто із зростанням числа електронів в молекулі.

1.4 Кристалічний і аморфний стан речовин

У твердому стані більшість речовин має кристалічну будову. У цьому легко переконатися, розколовши шматок речовини, наприклад, металу, або цукру. Зазвичай на зламі добре помітні дрібні грані кристалів. *Кристалічний стан речовин* характеризується правильною формою кристалів, що відображає його внутрішню будову і обумовлено правильним розташуванням часток в кристалі. Це розташування можна представити у вигляді кристалічної решітки – просторового каркаса, утвореного пересіченими лініями. В точках пересічення ліній – вузлах ґрат – лежать центри часток. Кожні ґрати можна охарактеризувати елементарною коміркою – найменшою частиною кристала, що має всі особливості структури даних ґрат.

У реальних кристалах ідеальна періодичність декілька порушена, тобто спостерігаються дефекти структури. Кристали також володіють анізотропією. *Анізотропія* – це відмінність фізичних властивостей кристала (міцності, теплопроводності і т.д.) по різних напрямках усередині кристала.

Досліджувати внутрішню структуру кристалів удалося в ХХ столітті після того, як в 1912 р. була відкрита дифракція рентгенівських променів, на якій заснований рентгеноструктурний аналіз. Залежно від природи часток у вузлах кристалічної решітки розрізняють молекулярні, атомні, іонні і металеві ґратки.

У вузлах молекулярних ґраток знаходяться молекули. Вони зв'язані один з одним міжмолекулярними силами. До цих ґраток належать всі неметали (за винятком вуглецю і сірки), всі органічні сполуки (цукор). Вони мають невелику твердість, легкоплавкі і летючі.

У вузлах атомних ґраток знаходяться атоми. Вони пов'язані один з одним ковалентним зв'язком. Таких речовин порівняно мало: алмаз, кремній. Ці речовини характеризуються високою твердістю, вони тугоплавкі і практично нерозчинні. Ці властивості обумовлені міцністю ковалентного зв'язку.

У вузлах іонних ґраток розташовуються, чергуючись, позитивно і негативно заряджені іони. Вони зв'язані один з одним силами електростатичного тяжіння. Більшість солей і оксидів мають іонні ґратки. По міцності іонні ґратки поступаються атомним, але перевищують молекулярні. Іонні сполуки мають високі температури плавлення, летючість їх невелика.

У вузлах металевих ґраток знаходяться атоми металу, між якими вільно рухаються загальні електрони.

Аморфний стан речовин – це твердий стан, що характеризується нерегульованим розташуванням часток. Наприклад, скло, смола, клей. Якщо розламати скло, то на його зламі не буде ознак кристала, він гладкий. Відмінність між кристалами і аморфними тілами виявляється по відношенню до нагрівання. Кристали мають фіксовану температуру плавлення, а аморфні тіла розм'якшуються поступово в довгому температурному інтервалі. У зв'язку з цим аморфні тіла текучі. Наприклад, шматок смоли в теплому приміщенні за декілька тижнів розтікається. Скло вікон протягом багатьох років обпливає, внизу його товщина стає більше, ніж вгорі.

Структура кристалів має далекий порядок, а аморфних тіл – ближній порядок. Кристалічний стан речовини стійкіший, ніж аморфний. Тому перехід аморфного стану в кристалічне можливий, а кристалічного в аморфне – ні. Прикладом може служити кристалізація скла при підвищених температурах, що супроводиться його руйнуванням. Так зване розсклування.

Питання для самоконтролю

1. Які основні типи хімічного зв'язку розрізняють?
2. Що називають іонним зв'язком? Основні властивості іонного зв'язку?
3. Що називають ковалентним зв'язком?
4. Що називають енергією і довжиною зв'язку?
5. Охарактеризуйте донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.
6. В чому полягає подібність та відмінність металевого та ковалентного зв'язку?
7. Приведіть характеристики водневого зв'язку.
8. Які відмінності міжмолекулярної взаємодії?

Тестові завдання за змістовним модулем «Хімічний зв'язок»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. УКАЖІТЬ РЕЧОВИНУ З КОВАЛЕНТНИМ НЕПОЛЯРНИМ ТИПОМ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

- А. NH_3
- Б. N_2
- В. CaI_2
- Г. Mg

2. ТИП КРИСТАЛІЧНИХ ГРАТОК НАТРІЙ ГІДРОКСИДА

- А. атомні
- Б. молекулярні
- В. іонні
- Г. металічні

3. ЗІ ЗРОСТАННЯМ ВІДНОСНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС СИЛИ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

- А. зростають
- Б. зменшуються
- В. не змінюються

Доповніть твердження

4. РОЗРІЗНЯЮТЬ ТРИ ВИДИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ СИЛ

- А. дисперсна взаємодія
- Б. орієнтаційна взаємодія
- В. _____

5. АНІЗОТРОПІЯ – ЦЕ _____

Встановіть відповідність у вигляді комбінації цифр і букв

6. КРИСТАЛІЧНІ РЕЧОВИНИ

Тип кристалічних ґраток

1. Атомні ґратки
2. Молекулярні ґратки
3. Іонні ґратки

Приклад речовини

1. Сірка
2. Фосфор
3. Бензойна кислота
4. Діамант
5. Поварена сіль
6. Алюмінію оксид
7. Мідний купорос

ЛІТЕРАТУРА

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ, Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Хімія, 1981. – 704 с.
3. Корчинський Г. А. Хімія. – Вінниця: «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
4. Басов В. П., Родіонов В. М. Хімія. – К.: Каравела, 2004. – 329 с.
5. Кириченко В. І. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
6. Вдовенко О. П. Загальна хімія – Вінниця: Нова Книга, 2005. – 288 с.