

Лекція. 4.

Тема. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ.

Мета. Ознайомитися із основними видами хімічного зв'язку; навчитися визначати тип хімічного зв'язку між атомами; знати основні властивості кожного з типів зв'язку; уміти зображати електронну схему утворення простих молекул по методу валентних зв'язків; визначати тип гібридизації атомних орбіталей у молекулах і їх геометрію, ковалентність елементів у сполуках, полярність окремих зв'язків і простих молекул.

Вступ. Хімічний зв'язок у будь-якій молекулі або речовині залежить від розподілу в ній електронної густини. По характеру цього розподілу хімічні зв'язки підрозділяють на ковалентні, іонні і металічні. Основні положення методу валентних зв'язків (ВЗ) можна сформулювати так: а) кожний ковалентний зв'язок утворюється парою електронів з антипаралельними спінами; б) при утворенні ковалентного зв'язку валентні орбіталі атомів перекриваються таким чином, що між взаємодіючими атомами збільшується електронна густина; в) направленість ковалентного зв'язку визначається характером перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Основними параметрами зв'язку є його *енергія*, *довжина* і *направленість*. Мірою міцності хімічного зв'язку служить енергія зв'язку. Це енергія, яку потрібно затратити для руйнування зв'язку – розділу зв'язаних у молекулу атомів на вільні. У зворотному процесі - утворенні зв'язку - ця енергія виділяється. Вимірюється вона в кДж/моль або в еВ на один зв'язок. Під довжиною зв'язку розуміють відстань між ядрами сусідніх атомів у молекулі, коли енергія системи мінімальна. Оскільки електронні орбіталі мають різну форму, їх взаємне перекривання може здійснюватися різними способами. У залежності від способу перекривання і симетрії електронної хмари, що утворюється, розрізняють сигма- (σ), пі- (π) і дельта- (δ) зв'язки. σ -Зв'язок може утворитися при перекриванні хмар уздовж лінії зв'язку атомів; π -зв'язок утворюється при перекриванні електронних хмар по обидві сторони від лінії зв'язку атомів. δ -Зв'язки зобов'язані перекриванню всіх чотирьох лопатей *d*-електронних хмар, розташованих у паралельних площинах.

План.

1. Основні типи та характеристики хімічного зв'язку.
2. Метод валентних зв'язків. Способи перекриття атомних орбіталей. Гібридизація атомних орбіталей. Полярність молекул. Донорно-акцепторний зв'язок.
3. Метод молекулярних орбіталей.
4. Йонний зв'язок.
5. Водневий зв'язок.
6. Металічний зв'язок.
7. Міжмолекулярні взаємодії. Сили Ван-дер-Ваальса.
8. Хімічний зв'язок і властивості сполук.

Зміст лекції.

1. Основні типи та характеристики хімічного зв'язку.

Хімічні елементи знаходяться в природі в основному у вигляді складних або простих речовин, атоми в яких сполучені хімічними зв'язками. Лише інертні гази (гелій, неон,

аргон, криптон і ксенон), деякі метали (Cu, Ag, Au) та неметали (C, S) перебувають у природі у вільному стані. Інертні гази мають завершений зовнішній енергетичний рівень, який характеризується великою стійкістю. Так звані благородні метали мають невеликий радіус атома відносно великий позитивний заряд ядра і тому вони сильно утримують електрони і їхня хімічна активність обмежена. Вуглець і сірка при звичайних умовах являються не дуже активними елементами і тому вони знаходяться в природі у вільному стані.

Зовнішні рівні атомів інших елементів (I-VII груп) незавершені і є нестійкими. В процесі хімічної взаємодії вони перебудовуються і завершуються за рахунок того, що неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більшої кількості атомів або зміщуються до одного з атомів. Таким чином, за допомогою хімічного зв'язку відбувається утворення молекул.

Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, в результаті якої утворюється хімічно стійка система (молекула чи кристал).

При утворенні між атомами хімічного зв'язку енергія системи зменшується порівняно з сумою енергій ізольованих атомів, з яких вона утворена. Це є умовою утворення хімічного зв'язку. Тобто утворення молекул з атомів супроводжується виграшем енергії, оскільки за звичайних умов молекулярний стан стійкіший, ніж атомний.

Основні характеристики хімічного зв'язку – це його енергія, довжина (між'ядерні відстані), кут між зв'язками (валентні кути).

Довжина хімічного зв'язку (l) – це відстань між ядрами атомів, які утворюють зв'язок. Довжину зв'язку вимірюють у нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Вона має величину порядку 0,1- 0,2 нм. Так, експериментально визначено, що довжина зв'язку між атомами в молекулі H_2 складає 0,074 нм, N_2 – 0,110 нм, O_2 – 0,121 нм. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим менша відстань між атомами в молекулі.

Закономірності зміни значень між'ядерних відстаней співпадають з закономірностями зміни атомних (іонних) радіусів елементів по періодах та групах періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Так, для молекул галогенів та галогеноводнів довжина зв'язку складає, нм:

Cl_2 – 0,200;	HCl – 0,128;
Br_2 – 0,229;	HBr – 0,141;
I_2 – 0,267;	HI – 0,162.

При незмінному валентному стані між'ядерна відстань для даного типу зв'язку практично постійна у різних сполуках. При переході від одинарного до кратного зв'язку довжина зв'язку зменшується. Наприклад, довжина одинарного зв'язку C-C складає 0,154 нм, подвійного C=C – 0,134 нм, а по-трійного C \equiv C – 0,120 нм.

Кут між уявними лініями, які проходять крізь ядра хімічно зв'язаних атомів, називається **валентним кутом**. Валентні кути залежать від природи атомів і характеру хімічного зв'язку. Експериментально встановлено, наприклад, що в трьохатомній молекулі води атоми водню знаходяться на однакових відстанях (0,096 нм) від атома кисню тобто у молекулі H_2O довжина зв'язку O-H дорівнює 0,096 нм. Валентний кут складає $104,5^\circ$.

Енергія хімічного зв'язку (E), тобто міра міцності зв'язку між атомами в молекулі – це кількість енергії, яку треба затратити, щоб розірвати зв'язок. Енергія хімічного зв'язку вимірюється у кілоджоулях, віднесених до 1 моль речовини (кДж/моль). Чим більша енергія зв'язку, тим він міцніший.

Зіставляючи довжину та енергію зв'язку в молекулах, наприклад, галогеноводнів ($E_{\text{H-Cl}} = 426$ кДж/моль, $E_{\text{H-Br}} = 364$ кДж/моль, $E_{\text{H-I}} = 239$ кДж/моль) прийдемо до висновку, що зі збільшенням довжини зв'язку, міцність його зменшується.

Збільшення кратності зв'язку між однаковими атомами підвищує енергію зв'язку між ними, проте це підвищення не пропорційне збільшенню числа зв'язків. Наприклад, енергія одинарного зв'язку C-C складає 347 кДж/моль, подвійного C=C – 606 кДж/моль, потрійного C≡C – 831 кДж/моль.

Довжина і енергія хімічного зв'язку, валентні кути, а також інші фізико-хімічні властивості речовини безпосередньо залежать від характеру розподілу електронної густини в молекулі і зумовлюють її геометрію.

Хімічний зв'язок між атомами здійснюється валентними електронами: у елементів головних підгруп (*s*- і *p*-елементів) – це електрони останнього (зовнішнього) енергетичного рівня, у елементів побічних підгруп (*d*-елементів) – це *s*-електрони останнього і *d*-електрони передостаннього енергетичних рівнів. Наприклад: у атома Ca валентними є два *s*-електрони зовнішнього енергетичного рівня, у Mn – два *s*-електрони зовнішнього і п'ять *d*-електронів передостаннього енергетичних рівнів.

Напрямок зв'язку та геометрія молекул. Електричні властивості молекул залежать від розташування атомів у молекулах та просторової орієнтації, яка обумовлена тим, які електрони беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку. Якщо взяти молекулу, що складається з двох атомів АВ, наприклад HCl (рис. 1), то вона утворюється з атома водню, що має один *s*-електрон, та атома хлору, у якого на зовнішньому шарі знаходиться один неспарений *p*-електрон. Ковалентний зв'язок між ними утвориться при перекритті електронних хмар *s*-електрона водню та *p*-електрона хлору. Молекула HCl є лінійною молекулою.

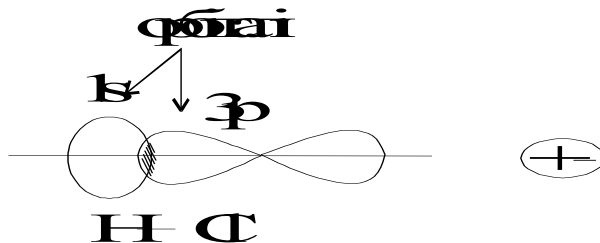


Рис. 1. Схема утворення молекули хлористого водню

В утворенні хімічного зв'язку мають значення лише електростатичні кулонівські сили, носіями яких є електрони та ядра атомів. Згідно з сучасними уявленнями, хімічний зв'язок має електричну природу, але механізм його утворення різний.

Основні типи хімічного зв'язку

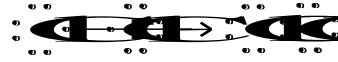
Розрізняють такі основні типи хімічного зв'язку: ковалентний; іонний; водневий; металічний.

Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, який здійснюється за рахунок спільних електронних пар, що одночасно належать двом атомам, причому кожний атом дає один електрон для утворення пари. Молекули таких речовин як H₂, O₂, Cl₂, N₂ та інші утворюються за рахунок ковалентного зв'язку.

Характерно, що при утворенні спільних електронних пар, атоми, що увійшли до складу молекули мають нібито завершену зовнішню електронну оболонку, яка схожа на оболонку найближчого інертного газу.



Валентні електрони атомів зображують у вигляді крапок, поставлених біля символу хімічного елемента, а спільна електронна пара, що стоїть між атомами, на схемах позначається двома крапками.



При позначенні електронів у вигляді стрілок з антипаралельним спіном у квантових комірках схема утворення молекули водню виглядатиме так:

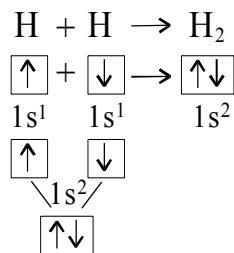
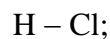
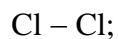
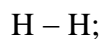


Схема показує, що молекулярний енергетичний рівень нижчий за вихідні атомні рівні, а отже, молекулярний стан речовини більш стійкий, ніж атомний. У графічних формулах ковалентний зв'язок позначається рисою:



Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку: **обмінний та донорно-акцепторний**.

Ковалентний зв'язок за обмінним механізмом виникає за рахунок перекривання одноелектронних хмар (орбіталей) неспарених електронів з антипаралельними спінами, які належать атомам, що взаємодіють.

Розглянемо механізм утворення ковалентного зв'язку за обмінним механізмом на прикладі утворення із атомів молекули водню:



Електронна конфігурація атома водню – $1s^1$, тобто на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один неспарений електрон. Ядро ізольованого атома водню оточене сферичною симетричною електронною хмарою.

Спочатку при зближенні атомів водню з протилежно спрямованими спінами між ними переважають сили притягання, внаслідок чого спостерігається поступове зниження енергії системи. Мінімум енергії, що становить 4,5 eV (енергія зв'язку), відповідає такому стану системи, коли сили притягання і відштовхування зрівноважені. Після цього сили відштовхування переважають, що призводить до різкого збільшення енергії системи.

Утворення молекули водню, крім зміни енергії системи, супроводжується зміною густини електронних хмар. Під час зближення атомів до певної відстані відбувається часткове перекривання їхніх електронних хмар.

Найбільше перекривання електронних хмар здійснюється вздовж лінії, що сполучає ядра двох атомів. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим більше пере-

кривання електронних орбіталей. В результаті виникнення хімічного зв'язку між двома атомами водню кожен з них досягає електронної конфігурації атома благородного газу гелію.

Кількісна оцінка хімічного зв'язку в молекулі будь-якої хімічної сполуки може бути одержана на підставі рішення рівняння Е. Шредінгера. Вперше це було зроблено в 1927 році В. Гейтлером і Ф. Лондоном для молекули водню – найпростішої з молекул, що існують. Вони розрахували дві кількісні характеристики зв'язку – енергію і довжину. Якщо у атомів водню, що зблизились до стикання, відстань між ядрами становила 0,106 нм (рис. 2а), тоді

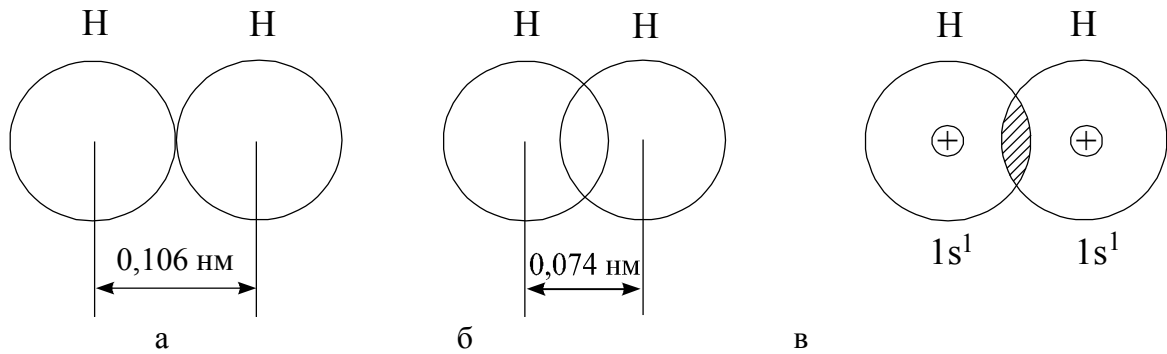


Рис. 2. Схема перекривання електронних орбіталей атомів при утворенні молекули водню

після перекривання електронних хмар (утворення молекули H_2) ця відстань (довжина зв'язку) становить 0,074 нм (рис. 2б, 2в).

Результати цих розрахунків добре співпали з експериментальними даними і були покладені в основу розрахунків хімічного зв'язку в багатоатомних молекулах.

2. Метод валентних зв'язків. Способи перекриття атомних орбіталей. Гібридизація атомних орбіталей. Полярність молекул. Донорно-акцепторний зв'язок.

Уявлення В. Гейтлера та Ф. Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку були розвинуті Дж. Слейтером і Л. Полінгом для багатоатомних молекул і склали основу **методу валентних зв'язків** (ВЗ). Він, поряд з іншим методом – **методом молекулярних орбіталей**, застосовується в сучасній теорії хімічного зв'язку.

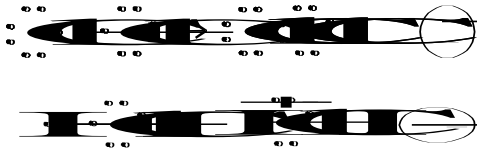
Основні положення методу валентних зв'язків:

- ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами, які належать двом атомам. Він локалізований між двома атомами – двоелектронний і двоцентровий;

- ковалентний зв'язок утворюється внаслідок перекривання атомних електронних хмар. При цьому у просторі між атомами електронна густина максимальна. Завдяки цьому зростають сили притягання між ядром атома та електронами. Це призводить до зменшення потенціальної енергії системи, тобто до утворення хімічного зв'язку.

- ковалентний зв'язок утворюється в тому напрямку, при якому перекривання атомних електронних хмар максимальне.

Механізм утворення ковалентного зв'язку за обмінним механізмом у молекулах хлору та хлороводню з позицій методу ВЗ можна подати так: електронна конфігурація атомів водню – $H 1s^1$ та хлору – $Cl 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ свідчить, що їх зовнішні енергетичні рівні містять по одному неспареному електрону. У разі наближення атомів орбітали цих електронів перекриваються, утворюючи спільні електронні пари. Схематично це можна зобразити так:



неполярна молекула

полярна молекула

До основних *властивостей ковалентного зв'язку* належать:
насиченість; кратність; напрямленість у просторі; полярність.

Насиченість – це здатність атомів утворювати обмежену числом орбіталей кількість хімічних зв'язків.

Атом кожного елемента утворює з іншими атомами певне число ковалентних зв'язків. Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну *s*- і три *p*-), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні можуть утворювати більшу кількість зв'язків.

Наприклад, атоми азоту та фосфору, незважаючи на однакову кількість валентних електронів (п'ять), утворюють у сполуках різне максимальне число зв'язків: фосфор – п'ять, азот – чотири. Це пояснюється тим, що на зовнішньому енергетичному рівні атома фосфору є вільні *d*-орбіталі $3s^2 3p^3 3d^0$, на одну з яких може переходити розпарований електрон з *3s*-орбіталі: $3s^1 3p^3 3d^1$.

У атомі азоту на зовнішньому енергетичному рівні немає вакантних орбіталей (тому, що він елемент другого періоду), на які міг би перейти електрон з *2s*-орбіталі. Тому атом азоту може утворювати не більше чотирьох зв'язків.

Внаслідок насичуваності ковалентного зв'язку молекули мають певний склад: H_2 , HCl , H_2O , NH_3 і т.д., тобто у утворенні молекули беруть участь всі неспарені електрони атомів.

Кратність ковалентного зв'язку – це кількість спільних електронних пар, які зв'язують атоми під час утворення зв'язку.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **простим** (або **одинарним**), двох електронних пар – **подвійним**, трьох електронних пар – **потрійним**. Наприклад, у молекулах водню H_2 , хлору Cl_2 , броду Br_2 , йоду I_2 атоми зв'язані одинарним зв'язком ($H - H$, $Cl - Cl$, $Br - Br$, $I - I$), у молекулі етилену C_2H_4 існує подвійний зв'язок ($C = C$), у молекулі азоту N_2 – потрійний ($N \equiv N$).

Залежно від способу перекривання електронних орбіталей розрізняють: σ - (рис. 3), π - (рис. 4а, б) та δ - (рис. 4в) зв'язки.

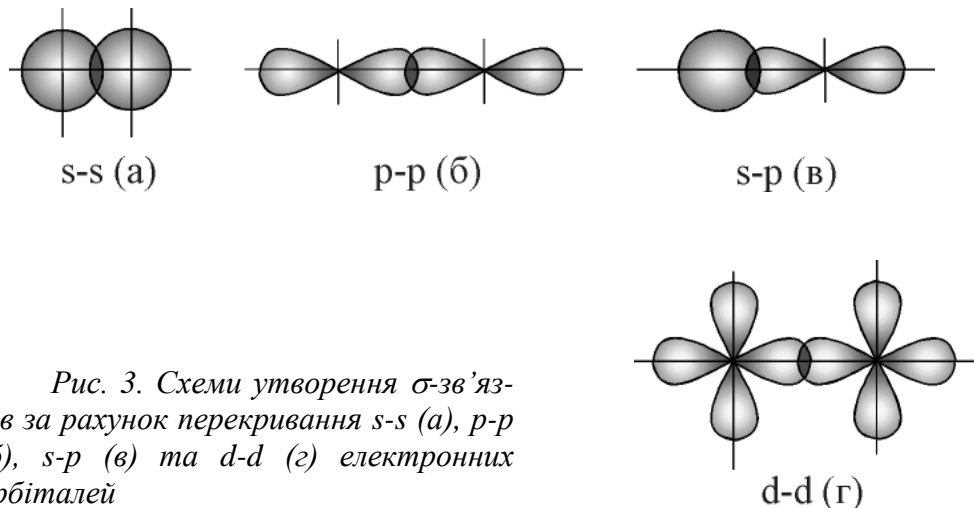


Рис. 3. Схеми утворення σ -зв'язків за рахунок перекривання *s-s* (а), *p-p* (б), *s-p* (в) та *d-d* (г) електронних орбіталей

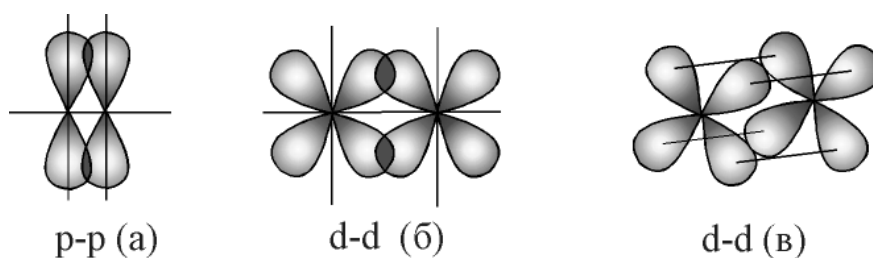


Рис. 4. Схеми утворення π - (а, б) та δ - (в) зв'язків за рахунок перекривання p - p (а) та d - d (б, в) електронних орбіталей

Приклади утворення σ -зв'язків в молекулах фтору, води і аміаку наведені на рис. 5.

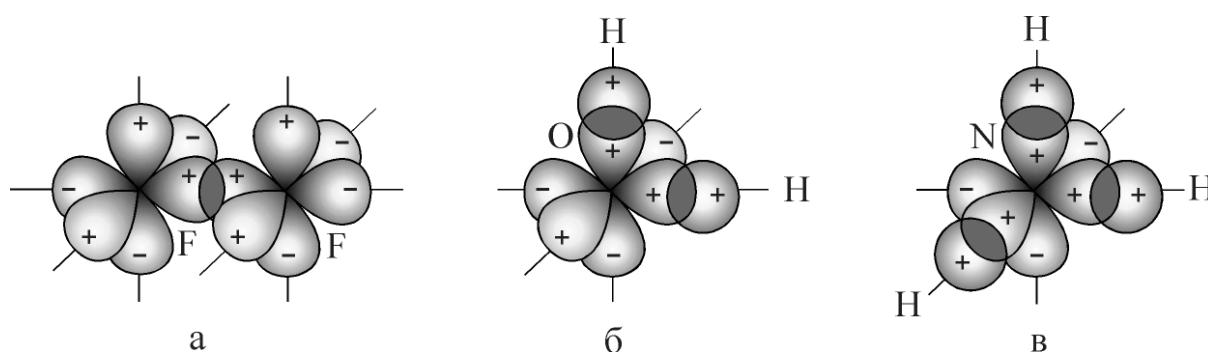


Рис. 5. Схеми утворення хімічних зв'язків у молекулах: F_2 (а); H_2O (б) та NH_3 (в)

При утворенні молекули води два атоми водню приєднуються до атома кисню (молекула типу AB_2), який має два неспарені p -електрони, кожен з яких утворює з s -електронами водню полярний ковалентний зв'язок. Але два p -електрони кисню спрямовані по координатних осях і кут між двома ковалентним зв'язками повинен складати 90° . В дійсності, в результаті відштовхування іонів водню один від одного цей кут трохи більший, ніж прямий, і становить $104,5^\circ$, і в результаті одностороннього розташування атомів водню центр позитивних зарядів буде знаходитись біля атомів водню, а центр негативних зарядів – зміститься до атомів кисню. Тобто, молекула води є сильно полярною молекулою (рис. б).

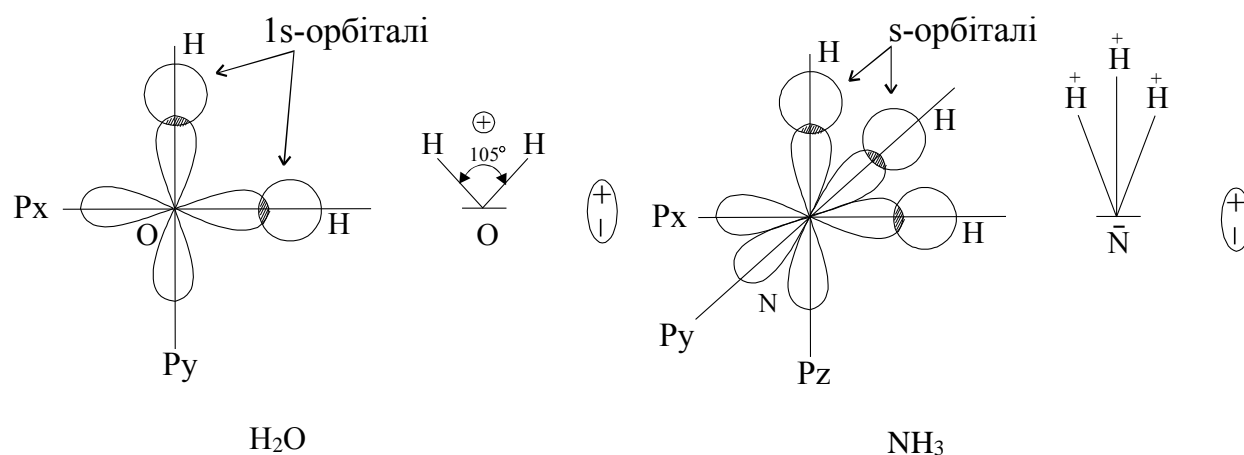


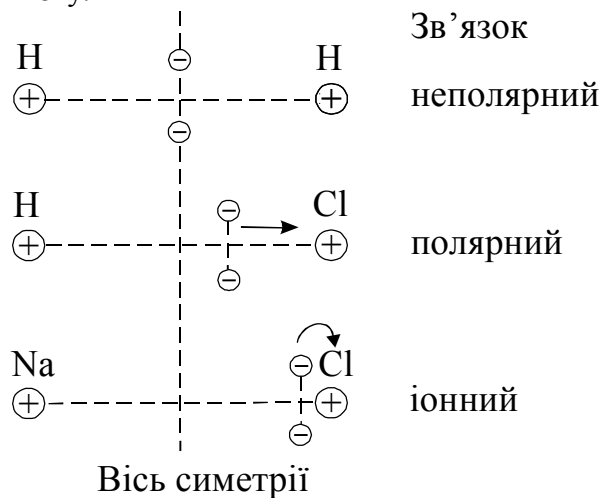
Рис. 6. Утворення молекули H_2O та NH_3

Для молекули типу AB_3 (наприклад NH_3) в утворенні зв'язку між атомами азоту та водню приймають участь три p -електрони азоту та s -електрони ато-мів водню. Азот має більшу електронегативність, ніж водень, і тому молекула аміаку буде теж полярною (рис. 7).

Полярність молекул. По розподілу електричних зарядів між атомами в молекулі розрізняють **полярні та неполярні молекули**. При цьому до уваги береться взаємне розташування спільної електронної пари між атомами в молекулі. Якщо ковалентний зв'язок утворений однаковими атомами, тоді електронна пара розміщена на однаковій відстані від них і центри позитивних та негативних зарядів у такій молекулі будуть знаходитись в одній точці. Така молекула називається **неполярною**.

Якщо один з атомів здатний більш сильно притягувати електрони, тоді електронна пара буде зміщена до нього і молекула буде мати два полюси (по-лярна молекула). Чим більша електронегативність одного з атомів, тим більш полярною становиться молекула. Ступінь полярності визначається дипольним моментом, що дорівнює добутку величини елементарного електрично-го заряду ($4,8 \cdot 10^{-10}$ ел. ст. од.) на відстань між зарядами в ангстремах Å (10^{-8}см). На рис. 7 наведено розташування спільної електронної пари віднос-но осі симетрії для молекул, утворених різними за природою атомами.

За ступенем зміщення спільної електронної хмари зв'язок у молекулі може бути неполярним, полярним або іонним. Неполярний і іонний зв'язки – це граничні випадки полярного ковалентного зв'язку.

Рис. 7. Зміщення електронної пари в молекулах H_2 , HCl та $NaCl$

Під час хімічних реакцій, наприклад, під час горіння натрію в хлорі, неспарені електрони s -орбіталі атома натрію та p -орбіталей атома хлору утворюють спільну електронну пару, яка повністю зміщується до атома хлору, як більш електронегативного.

У молекулах органічних сполук ступінь полярності буде залежати від просторового розташування атомів та від заміщувачів, які входять до її складу. Так бензол – неполярна молекула, але його похідні вже будуть мати різ-ний ступінь полярності (рис. 8).

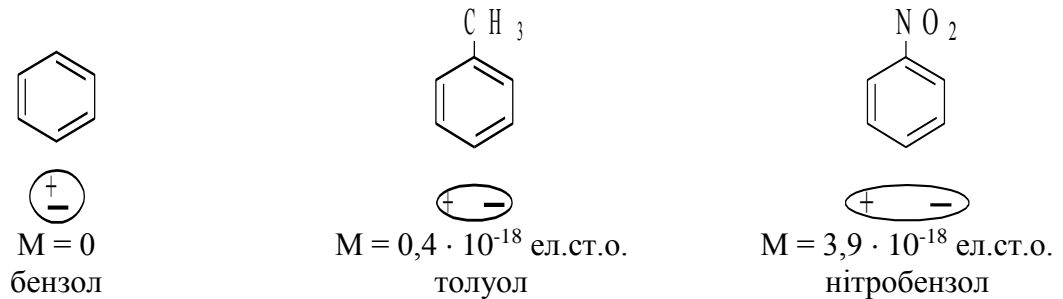


Рис. 8. Вплив заміщувачів на полярність молекул бензолу

Отже, в механізмах виникнення іонного, ковалентного полярного та ковалентного неполярного зв'язку немає принципової відмінності. Вони відрізняються лише за ступенем поляризації спільних електронних пар. Природа хімічного зв'язку єдина.

Для оцінки полярності зв'язку використовують величину різниці в значеннях відносної електронегативності атомів ($\Delta\text{ВЕН}$), що утворюють зв'язок. Чим більша величина $\Delta\text{ВЕН}$, тим сильніше виражена полярність зв'язку, тобто тим більший ступінь іонності зв'язку.

Вважається, якщо:

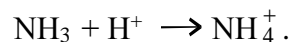
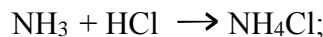
- $\Delta\text{ВЕН} = 0$ – зв'язок ковалентний неполярний;
- $0 < \Delta\text{ВЕН} < 2,0$ – зв'язок ковалентний полярний;
- $\Delta\text{ВЕН} \geq 2,0$ – зв'язок іонний.

Гранично високе значення $\Delta\text{ВЕН}$ у сполуці CsF ($\Delta\text{ВЕН} = 4,1 - 0,86 = 3,24$).

Насправді ж зв'язки не бувають іонними на 100%. Експериментально визначено, що навіть у такій сполуці, як CsF, іонний зв'язок виражений тільки на 89%, тому говорять про ступінь або частку іонності зв'язку. У багатьох сполуках зв'язок між атомами має проміжний характер між іонним і ковалентним.

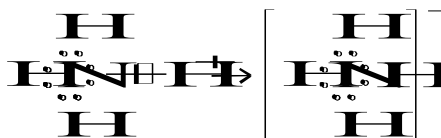
Донорно-акцепторний зв'язок. Ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає за рахунок неподіленої електронної пари, яка є на зовнішньому енергетичному рівні одного з атомів, що взаємодіють, та вільної орбіталі іншого атома.

Прикладом реалізації донорно-акцепторного механізму є утворення іона амонію NH_4^+ під час взаємодії аміаку NH_3 з хлороводнем HCl за реакцією:



У молекулі аміаку атом азоту ($\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$) має на зовнішньому енергетичному рівні неподілену пару електронів (три неспарених електрони утворюють три ковалентних зв'язки з неспареними електронами трьох атомів водню) та неподілену $2s^2$ електронну пару. В іона водню H^+ є вільна $1s$ орбіталь, що позначається \square .

При взаємодії молекули NH_3 з іоном H^+ між ними виникає ковалентний зв'язок за рахунок неподіленої пари електронів атома азоту і вільної орбіталі іона водню. При цьому неподілена пара електронів стає спільною для атомів азоту і водню. Заряд іона H^+ теж стає спільним. Процес утворення іона амонію схематично можна зобразити так:



донор акцептор

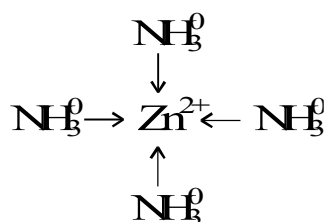
Атом, що надає для утворення зв'язку свою неподілену електронну пару електронів, називається **донором** (у цьому випадку – азот). Атом, який має вільну орбіталь і приймає електронну пару, називається **акцептором** (у цьому прикладі – іон водню).

Найчастіше роль акцепторів виконують іони металів з вакантними орбітальми: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо. Донорами електронних пар можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3) або негативно заряджені іони F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- тощо.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку має особливо велике значення при утворенні координаційних сполук, тому його ще інколи називають координаційним зв'язком.

Фактично донорно-акцепторний зв'язок можна розглядати як різновидність ковалентного зв'язку, який відрізняється тим, що до утворення спільної пари електронів, ця пара повністю належала одному з атомів (донор електронної пари), які утворили зв'язок. Другий атом або іон (акцептор) приєднується до вільної електронної пари іншого атома.

Донорно-акцепторний зв'язок зустрічається в молекулах багатьох комплексних сполук. Наприклад, комплексний іон цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ утворюється за рахунок приєднання іона цинку (II) до вільної пари електронів $2s^2$ азоту в молекулі аміаку, який є донором, а іон цинку – акцептором:



Донорно-акцепторний зв'язок на схемах позначається стрілкою (\rightarrow), що йде від донора до акцептора.

3. Метод молекулярних орбіталей.

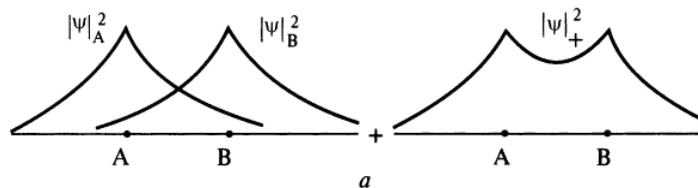
Більш універсальним методом опису хімічного зв'язку є метод молекулярних орбіталей (МО), ідея якого розвинута в працях Хунда, Ленарда-Джонса, Малікена (1927-1929). В ньому молекула розглядається як єдина система ядер і електронів, тобто метод МО розглядає хімічний зв'язок як багато центровий і багато електронний, на відміну від методу ВЗ, де зв'язок – доцентровий і двоелектронний.

Подібно до того, як кожному електрону в атомі відповідає атомна орбіталь (АО), в молекулі йому відповідає молекулярна орбіталь МО. За аналогією з атомними s-, p-, d-, f-орбітальми МО позначають відповідно σ -, π -, δ -, ϕ -. Стан електрону описується хвильовою функцією, яка носить назву молекулярної орбіталі. Молекулярні орбіталі заповнюються у відповідності з їх енергією (від нижчої енергії до вищої). Заповнення МО відбувається відповідно до принципу Паулі (на одній МО не може знаходитись більше двох електронів з антипаралельними спінами). Заповнення МО йде відповідно до принципу Хунда.

Одним з найбільш поширених методів опису хвильової функції електрону є вираження МО як лінійної комбінації атомних орбіталей (скорочено МО ЛКАО). При цьому відбувається накладання хвильових функцій окремих атомів. У методі МО розрізняють зв'язуючі, розпушувальні, незв'язуючі МО.

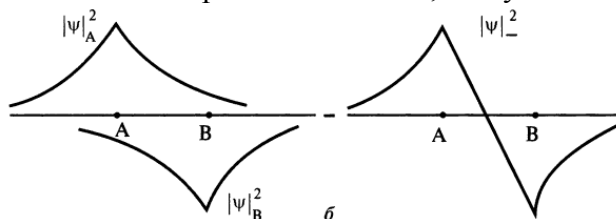
Розглянемо двохатомну систему. Хвильові функції можуть мати або однакові знаки, або різні.

При накладанні хвильових функцій з однаковим знаком відбувається їх сумування:



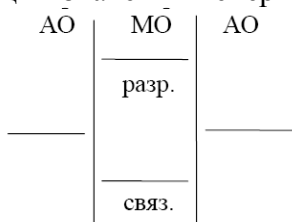
В області перекривання зростає густина електронної хмари і виникає хімічний зв'язок. Утворена таким чином МО називається **зв'язуючою МО**.

Якщо хвильові функції володіють різними знаками, відбувається їх віднімання:



В області між ядрами густина електронної хмари стає рівною нулю. Електронна хмара «виштовхується» з області між атомами. Утворена при цьому МО не може зв'язувати атоми і носить назву **розпушуючої МО**.

При переході електрону на зв'язуючу МО виділяється енергія і вона лежить на глибшому рівні, ніж вихідні атомні орбіталі. Розпушуючі орбіталі – це орбіталі, при переході на які електронами затрачається енергія, тобто розпушуючі орбіталі володіють вищим значенням енергії, ніж вихідні атомні орбіталі.

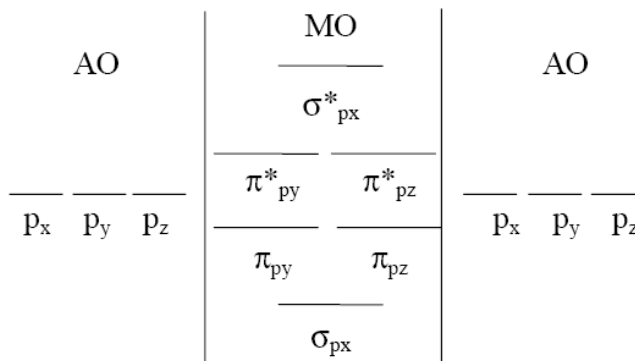


Молекула буде стійкою тоді, коли кількість електронів на зв'язуючих молекулярних орбіталях більша за кількість електронів на розпушувальних МО.

В молекулах, крім зв'язуючих та розпушуючих є ще **незв'язуючі орбіталі** – це такі орбіталі, енергії яких не змінюються при утворення молекули.

В методі МО при побудові схем молекулярних орбіталей, розглядаються тільки валентні АО, оскільки вважається, що МО_{зв'яз} та МО_{розпуш} внутрішніх шарів повністю зайняті і дають нульовий внесок в утворення хімічного зв'язку. Кількість молекулярних орбіталей дорівнює кількості атомних орбіталей.

При взаємодії двох s-орбіталей утворюються дві МО: σ_s – зв'язуюча і σ_s^* – розпушуюча. При взаємодії шести p-орбіталей (у двох атомів) утворюється шість МО і т.д.

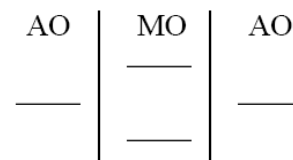


У методі молекулярних орбіталей (ММО) поняття валентності відсутнє. Тут застосовується поняття “кратність хімічного зв'язку”. Порядок зв'язку у молекулі розраховується за формулою:

$$n = \frac{\sum e_{\text{св.}} - \sum e_{\text{разр.}}}{2}$$

Молекулярні орбіталі розташовуються наступним чином відносно вихідних АО:

1. При взаємодії однакових атомів АО розташовуються на одному рівні і МО розташовуються симетрично відносно них.



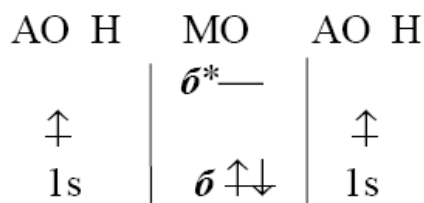
2. Якщо взаємодіючі атоми відрізняються за електронегативністю, то виникає полярний зв'язок. В цьому випадку МО розташовуються ближче до АО найбільш електронегативного атома, а АО вихідних атомів лежать не на одному рівні. АО більш електронегативного атома лежить нижче.



3. Якщо вихідні атоми різко відрізняються за електронегативністю, то в такому випадку зв'язуюча МО практично лежить на одному рівні з АО найбільш електронегативного атома. В цьому випадку вважається, що утворюється іонний зв'язок.



Метод молекулярних орбіталей для молекули водню



У нашому прикладі є дві атомних орбіталей і тому буде дві молекулярні орбіталі. Одна з них буде зв'язуючою, а друга розпушуючою. Енергія зв'язуючої орбіталі буде меншою порівняно з енергією розпушуючої орбіталі.

Система відповідно до першого закону термодинаміки намагається мати мінімум енергії, і тоді два електрони двох атомів водню будуть переходити на нижню молекулярну орбіталь.

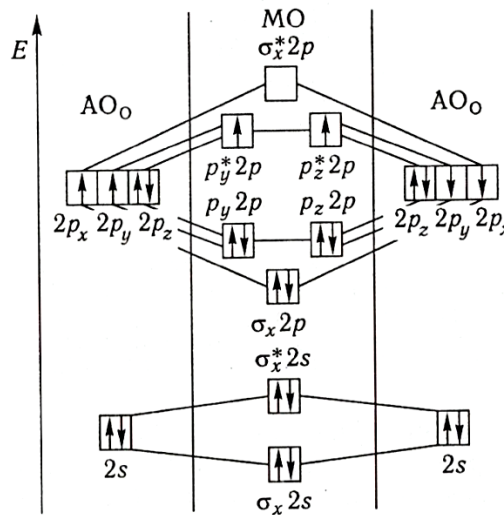
$$\left(\frac{2-0}{2} = 1\right)$$

Кратність хімічного зв'язку в молекулі водню дорівнює 1.

Якщо розглянути He₂, то 2 атоми гелію мають чотири електрони: два з них підуть у зв'язуючу орбіталь, а два – у розпушуючу. Тоді кратність дорівнює нулю.

Метод МО для молекули O₂

Розглянемо діаграму хімічного зв'язку в ММО для молекули кисню. Ми знаємо, що молекулу кисню не можна пояснити з МВЗ.



У молекулі кисню на зв'язуючу орбіталь іде шість електронів. Кратність зв'язку молекули

$$\left(\frac{6-2}{2}\right) = 2$$

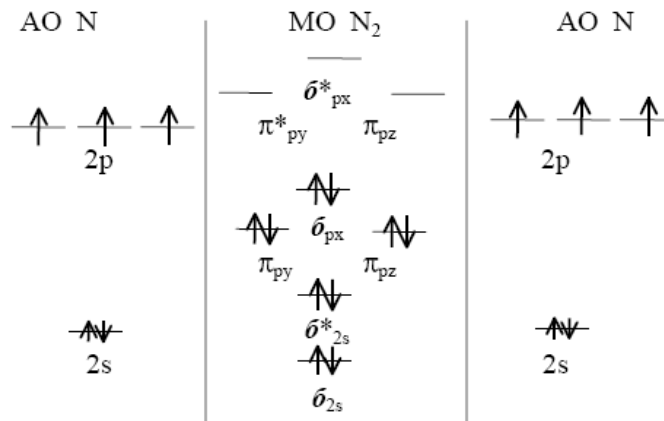
кисню дорівнює 2

З діаграми водню видно, що тут є два неспарених електрони (правило Гунда), що добре пояснює парамагнітні властивості кисню експериментально, а МВЗ не може це пояснити.

Метод МО для молекули N₂

Для молекули азоту N₂ прибавити p³ буде шість електронів, і всі вони підуть на зв'язуючу

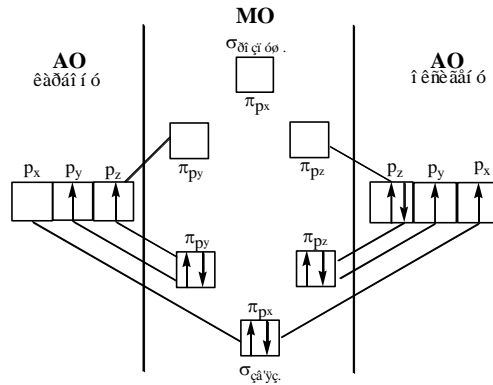
орбіталь $\left(\frac{6-0}{2} = 3\right)$.



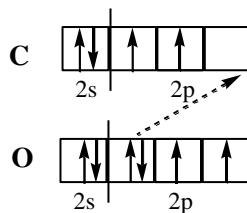
ГЕТЕРОЯДЕРНІ МОЛЕКУЛИ

Молекула CO

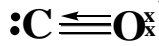
Розглянемо, наприклад, молекулярний зв'язок у молекулі монооксиду вуглецю CO. У цьому прикладі атоми різні, й атомні орбіталі кисню будуть знаходитися нижче, ніж АО карбону.



У молекулі CO кратність хімічного зв'язку дорівнює 3. Що стосується методу валентних зв'язків

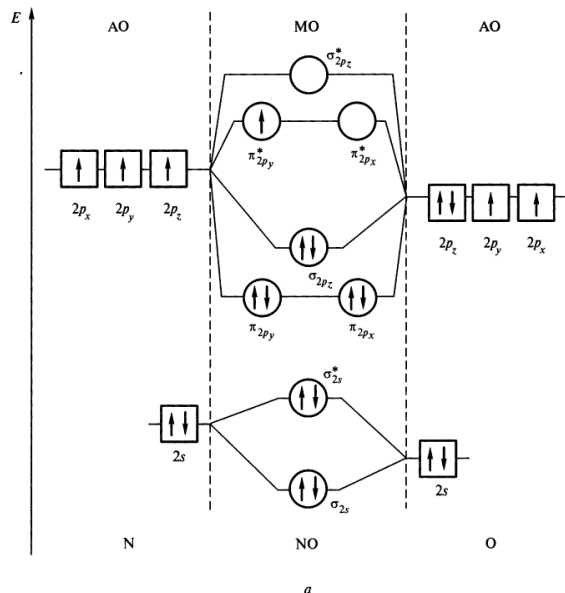


За методом валентних зв'язків у молекулі CO є дві валентні орбіталі, і тому валентність повинна була бути рівна двом, але атом кисню, маючи два електрони на одній орбіталі виступає у якості донора, тобто поряд з двома звичайними хімічними зв'язками існує один донорно-акцепторний зв'язку, і тоді валентність і вуглецю, і кисню буде дорівнювати 3.



Метод MO і МВС взаємно доповнюють один одного.

Енергетична діаграма MO молекули NO



4. Йонний зв'язок.

Цей тип зв'язку базується на уявленнях, що протилежні за властивостями атоми металів та неметалів з'єднуються один з одним в результаті дії сил електростатичної взаємодії протилежно заряджених частинок – іонів. Іони утворюються з атомів при переході електронів атома металу на зовнішню оболонку атома неметалу (рис. 9). Так, молекула хлориду натрію утворюється за реакцією:

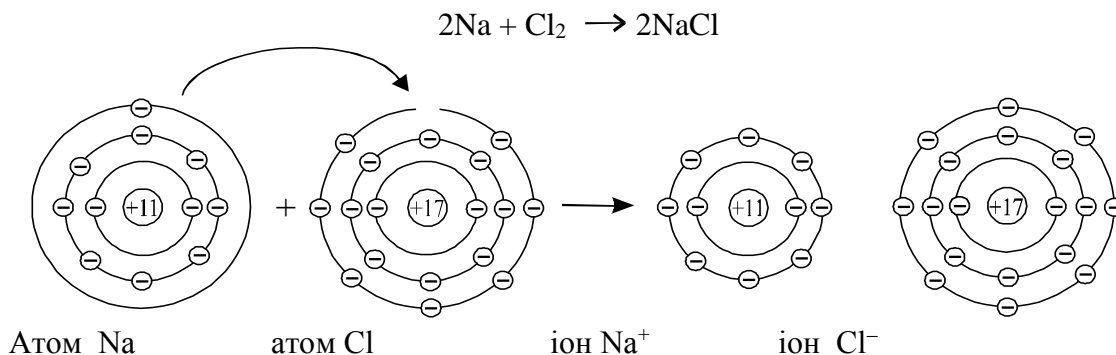
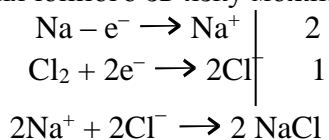


Рис. 9. Схема утворення молекули натрій хлориду

Схематично механізм утворення іонного зв'язку можна зобразити так:



Таким чином, перехід електрона від атома натрію до атома хлору утворює заряджені частинки із завершеною електронною оболонкою, схожою на електронну оболонку найближчого інертного газу, яка є стійкою електронною конфігурацією. За іонним типом зв'язку утворюється переважна більшість солей.

Утворені сполучення іонів NaCl – це іонні асоціати. У вигляді молекул вони існують тільки у газоподібному стані (за високих температур). Форма існування іонних сполук за звичайних умов – тверді кристалічні речовини.

Характерною ознакою іонного зв'язку (на відміну від ковалентного) є його ненасиченість і ненапрявленість у просторі. Тому іони Na⁺, наприклад, можуть взаємодіяти з іонами Cl⁻ у будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число. Це зумовлює утворення не простих молекул, а іонних кристалів, що складаються з великого числа іонів. Молекули в цьому випадку відсутні. Наприклад, у кристалі NaCl кожний іон Na⁺ взаємодіє з шістьма іонами Cl⁻ і навпаки (рис. 10).

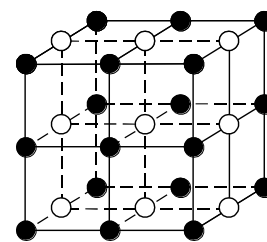


Рис. 10. Структура кристалів NaCl

Кристалічні ґратки іонних сполук складаються із закономірно розташованих позитивно і негативно заряджених іонів.

Енергія іонного зв'язку визначається кулонівськими силами притягання протилежно заряджених іонів. Вона залежить від значень енергії іонізації атома металу та спорідненості до електрона атома неметалу. Чим менша перша величина і більше друга, тим енергетично вигіднішим є утворення іонної сполуки, тим вищою є енергія зв'язку.

Так, у ряді солей NaF–NaCl–NaBr–NaI енергія зв'язку знижується. Це пояснюється зменшенням спорідненості до електрона в ряду від F до I. Аналогічний висновок дає величина ΔВЕН атомів, що утворюють зв'язок.

Іонні речовини утворюються під час сполучення не лише одноатомних, а й багатоатомних багатозарядних іонів, наприклад, NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KNO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – іонні сполуки. В їх кристалічних ґратках знаходяться відповідно іони: Na^+ і OH^- , Ba^{2+} і OH^- , K^+ і NO_3^- , Na^+ і HPO_4^{2-} , Al^{3+} і SO_4^{2-} .

Іонні сполуки утворюють атоми елементів, що різко відрізняються за значеннями електронегативності. Наприклад, сполуки металів I та II груп головних підгруп з неметалами VI та VII груп головних підгруп – оксиди, галогеніди, сульфіді, гідроксиди і кисневмісні солі цих металів.

5. Водневий зв'язок.

Водневий зв'язок виникає через атом Гідрогену між двома сильно електронегативними атомами X та Y (див. рис. 11).

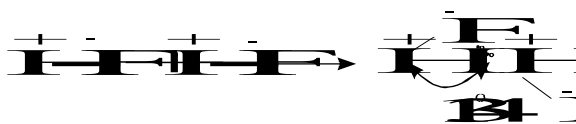


Рис. 11. Утворення водневого зв'язку між молекулами H-F

Водневий зв'язок утворюється між молекулами як результат взаємодії іонів Гідрогену однієї з них з електровід'ємними атомами іншої. Іон Гідрогену, що має маленький розмір і сильний позитивний заряд, може притягуватись до електронної оболонки сусідніх молекул і утворювати зв'язок. Так, у молекулах води між іонами Гідрогену та Оксигену сусідніх молекул утворюється досить сильний водневий зв'язок, що надає воді цілий ряд аномальних властивостей (рідкий стан, високу питому теплоємність та інші).

З позиції методу валентних зв'язків водневий зв'язок є трицентровим, оскільки одна електронна орбіталь водню забезпечує зв'язок з трьома атомами. Для цього зв'язку характерні напрямленість в просторі і насичуваність.

Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри. Вона характерна, перш за все, для сполук фтору, а також кисню, в меншій мірі – для азоту, хлору та сірки. Відповідно до цього змінюється і енергія водневого зв'язку. Так, енергія водневого зв'язку $\text{H}\dots\text{F}$ складає близько 40 кДж/моль, зв'язку $\text{H}\dots\text{O}$ – 20 кДж/моль, $\text{H}\dots\text{N}$ – 8 кДж/моль.

Водневий зв'язок слабкіший за іонний і ковалентний. Його енергія становить 8-40 кДж/моль, тобто приблизно в 15-20 разів менша за енергію ковалентного зв'язку. Для порівняння, енергія водневого зв'язку льоду $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ дорівнює 20 кДж/моль, що становить лише 4,3% енергії ковалентного зв'язку $\text{H}-\text{O}$.

В той же час, водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, утворенні кристалогідратів, розчиненні сполук та інших хімічних процесів. В аміаку неподілена електронна пара азоту і полярність зв'язку $\text{N}-\text{H}$ зумовлюють утворення між молекулами NH_3 водневого зв'язку. Тому аміак досить легко зріджується і має високу температуру кипіння.

Завдяки здатності утворювати водневі зв'язки і вступати в донорно-акцепторну взаємодію рідкі HF , H_2O , NH_3 є гарними іонізуючими розчинниками. Фтороводнева кислота, на відміну від її аналогів HCl , HBr , HI , не виявляє властивостей сильної кислоти.

Розрізняють міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний і міжатомний водневий зв'язок.

Механізм утворення *міжмолекулярного водневого зв'язку* (на прикладі молекули води) пояснюється таким чином: атоми Н у молекулі H_2O зв'язані з атомами О за допомогою полярного ковалентного зв'язку. Спільні електронні пари сильно зміщуються до атома електронегативного елемента (до атома кисню). В результаті атом О набуває значного ефективного негативного заряду, а атом водню майже втрачає електронну хмару. Між протоном водню однієї молекули води і негативно зарядженим атомом кисню іншої молекули води виникає електростатична взаємодія, яка зумовлює утворення водневого зв'язку. Крім того, виникнення водневого зв'язку зумовлює також донорно-акцепторна взаємодія, оскільки атом водню має вакантну орбіталь, а атом електронегативного елемента – неподілену електронну пару.

Внаслідок утворення водневого зв'язку молекули води асоційовані й мають ажурну просторову структуру (рис. 12). Це призводить до аномально високих температур танення льоду і кипіння води.

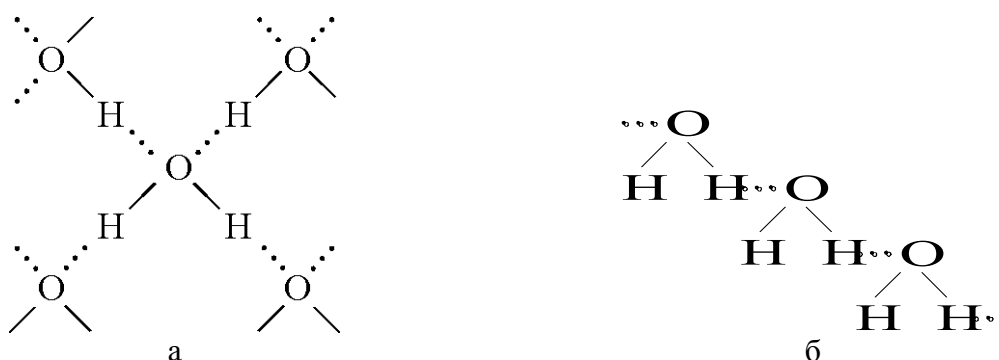


Рис. 12. Схема утворення водневих зв'язків в структурах льоду (а) та води (б)

Утворення водневих зв'язків приводить до такого розміщення молекул води, коли вони стикаються одна з одною своїми різнойменними полюсами. Молекули утворюють шари, причому кожна з них зв'язана з трьома молекулами, що належать до того самого шару, і з однією – з сусіднього шару. Структура льоду належить до найменш щільних структур, у ній є порожнини, розміри яких трохи перевищують розміри молекули H_2O .

Під час танення льоду руйнується лише частина водневих зв'язків. Тому при температурах, близьких до $0^{\circ}C$, рідка вода містить залишки структури льоду і окремі молекули, що відірвалися від них. Останні можуть розміщуватися і в порожнинах “льодяних” агрегатів, внаслідок чого досягається щільніша упаковка молекул. Саме тому під час танення льоду об'єм води зменшується, а її густина зростає. У процесі нагрівання води триває розрив водневих зв'язків, що призводить до зменшення об'єму води і підвищення її густини. В інтервалі температур від 0 до $4^{\circ}C$ цей ефект переважає над тепловим розширенням, так що густина води продовжує зростати. Проте при нагріванні вище за $4^{\circ}C$ переважає вплив теплового руху молекул і густина води зменшується. Тому при $4^{\circ}C$ вода має максимальну густина.

Під час нагрівання води частина теплоти витрачається на розрив водневих зв'язків (енергія розриву водневого зв'язку у воді становить приблизно 25 кДж/моль). Цим і пояснюється висока теплоємність води. Водневі зв'язки між молекулами води повністю розриваються тільки тоді, коли вода переходить у пару. При $20^{\circ}C$ у рідкій воді зберігається ще близько половини водневих зв'язків.

Водневий зв'язок може виникати не тільки між атомами різних сполук, а й між атомами однієї молекули. Найчастіше *внутрішньомолекулярний водневий зв'язок*

утворюється в молекулах органічних сполук, які містять в своєму складі групи OH^- , NH_2^- , NO_2^- тощо.

Особливо поширені водневі зв'язки у молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук, а тому ці зв'язки відіграють важливу роль у хімії процесів життєдіяльності.

6. Металічний зв'язок.

Металічний зв'язок – це багатоцентровий зв'язок, який існує у металах та їх сплавах між позитивно зарядженими іонами та валентними електронами, що є спільними для усіх атомів.

У металів енергія іонізації атомів є нижчою, ніж у неметалів. Тому в них валентні електрони легко відриваються від окремих атомів і стають спільними для всього кристалу. Так утворюються позитивно заряджені іони та електронний газ – сукупність рухливих електронів. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато іонів.

Металічний зв'язок подібний до ковалентного. В основі виникнення цих зв'язків лежать процеси утворення спільних валентних електронів. Однак у сполуках з металічним зв'язком валентні електрони є спільними для всього кристалу, а в сполуках з ковалентним – лише для двох сусідніх атомів. Поряд з тим, металічний зв'язок дещо подібний до іонного, адже у вузлах кристалічних решіток знаходяться іони.

Металічний зв'язок є ненапрямленим, оскільки валентні електрони розподілені по всьому кристалу майже рівномірно. Незважаючи на те, що у вузлах кристалічних ґраток знаходяться позитивні іони, кристалічні решітки металів досить стабільні. Ця стабільність зумовлена електростатичним притяганням іонів і узагальнених електронів, що безперервно рухаються між іонами. Енергія металічного зв'язку менша за енергію ковалентного зв'язку.

Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) обумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема теплову та електричну провідності. Температури плавлення та кипіння різних металів мають широкий діапазон значень: так, температура плавлення най-більш низькоплавкого металу ртуті складає $-39,9^\circ\text{C}$, а найбільш тугоплавкого вольфраму – 3380°C .

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому і рідкому станах і зумовлює всі фізичні і хімічні властивості металів і сплавів. У паропо-дібному стані метали одноатомні.

7. Міжмолекулярні взаємодії. Сили Ван-дер-Ваальса.

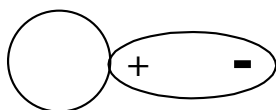
Молекула являє собою частинку, здатну до самостійного існування. Це стійке, електрично нейтральне утворення. Проте хімічна стійкість окремих молекул відносна і проявляється лише в системах, де відстані між молекулами значно більші від їх власних розмірів. Вже на відстані 1 чи кілька нанометрів (10^{-9} м) між сусідніми молекулами виникають помітні сили протягування – вандерваальсові сили (за прізвиськом голландського вченого Ван-дер-Ваальса, який вперше виявив такі взаємодії). При таких взаємодіях електронні хмари сусідніх молекул не перекриваються і хімічні зв'язки не утворюються. Силам Ван-дер-Ваальса приписують електростатичну природу. В залежності від природи системи взаємодіючих частинок виділяють три типи міжмолекулярних взаємодій: орієнтаційна, індукційна, дисперсійна.

Орієнтаційна взаємодія проявляється між полярними молекулами, які при

наближенні орієнтуються одна до одної різнойменними полюсами. Тому вона ще носить назву диполь-дипольна взаємодія. Чим більший дипольний момент молекул і чим менша відстань між ними, тим сильніша взаємодія. Молекула H_3N , H_2O , HCl та ін.

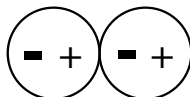


Індукційна взаємодія відбувається в сумішах сполук, що містять полярні та неполярні молекули. При наближенні полярної молекули до неполярної в останній виникає (індукується) диполь.



Спостерігається при реакціях інертних газів з водою, в розчинах полярних речовин та неполярних розчинників. Наприклад, взаємодія неполярних молекул CO_2 з полярними молекулами H_2O . Це не хімічна взаємодія, а фізичний процес розчинення CO_2 у H_2O . У контакті полярної та неполярної молекули в неполярній молекулі відбувається зміщення електрики. Електрони, або негативна частина неполярної молекули будуть зсуватися до позитивного полюсу полярної молекули. Тоді в неполярній молекулі виникає наведений диполь (індукція). А далі процес можна розглядати як взаємодію двох полярних молекул.

Дисперсійна взаємодія – це взаємодія між неполярними молекулами, вона виникає в результаті взаємодії так званих миттєвих диполей. Виникнення таких взаємодій вперше пояснив Лондон. Прикладом такої взаємодії може бути сухий лід (кристалічне CO_2).



Цей вид взаємодії можна собі уявити тільки тоді, коли ми розглядаємо полярні молекули в динаміці, тобто в неполярній молекулі відбувається рух складових частинок, які входять до неї. Оскільки існує внутрішній рух частинок в молекулі, то в певний момент часу миттєво в молекулі виникають миттєві диполі (тут же зникає). І тоді здійснюються слабкі взаємодії в молекулі, що називаються дисперсійні. Дисперсійні сили діють між будь-якими атомами або молекулами незалежно від їх будови. Завдяки цьому універсальному типу взаємодії можливим стає переведення в рідкий або твердий стан речовин, що складаються з неполярних молекул, таких як водень, азот, кисень, інертні гази.

Міжмолекулярні взаємодії є слабкі (енергія 8-16 кДж/моль), і тому неполярні речовини дуже часто при звичайних умовах знаходяться в газоподібному стані. Цілком зрозуміло, що найсильнішою є індукційна взаємодія. Всі речовини, які мають молекулярні кристалічні решітки, володіють низькими температурами плавлення та кипіння. Ван-дер-ваальсова сила росте зі збільшенням кількості електронів в молекулі, оскільки підвищується ймовірність утворення миттєвих диполів. В молекулі водню присутня одна пара електронів, тому він і має найнижчу температуру кипіння.

8. Хімічний зв'язок і властивості сполук.

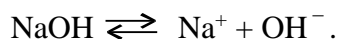
Тип хімічного зв'язку, що реалізується, залежить від хімічної природи елементів, яка зумовлена здатністю атомів віддавати або приєднувати електрони. Кількісно ця властивість атомів визначається енергією іонізації, спорідненістю до електрона і

електронегативністю. Більш повну характеристику елемента дає електронегативність, що чисельно дорівнює півсумі значень його енергії іонізації і спорідненості до електрона. На практиці для оцінки типу хімічного зв'язку найчастіше використовують значення $\Delta\text{ВЕН}$.

Під час утворення ковалентного полярного зв'язку спільні електронні пари зміщуються в бік атома, значення ВЕН у якого більше: до Cl в молекулі HCl , до кисню в молекулі H_2O , до N в молекулі NH_3 . Внаслідок цього зв'язки поляризуються: на атомі з вищою електронегативністю (Cl , O , N), виникає негативний заряд, з нижчою – позитивний. Чим більша різниця значень $\Delta\text{ВЕН}$ атомів, що утворюють зв'язок, тим полярнішою є молекула. Кількісно полярність молекули характеризується дипольним моментом, який у разі двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона.

Спробуємо пояснити за допомогою розрахунків полярності хімічних зв'язків, що утворюються в молекулах речовин з загальною формулою ЕОН , протилежні хімічні властивості гідроксиду натрію (NaOH) та хлорнуватої кислоти (HOCl).

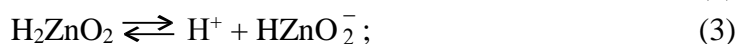
У молекулі NaOH різниця між значеннями відносної електронегативності атомів O і Na становить $\Delta\text{ВЕН} = 3,5 - 0,93 = 2,57$, O та H $\Delta\text{ВЕН} = 3,5 - 2,1 = 1,4$. Зв'язок $\text{Na}-\text{O}$ значно полярніший за $\text{H}-\text{O}$. Гідроксид натрію є іонною сполукою. Оскільки більш полярний зв'язок розривається легше, NaOH виявляє основні властивості. Він дисоціює у водному розчині або розплаві за рівнянням:



У молекулі хлорнуватої кислоти HOCl $\Delta\text{ВЕН}$ кисню і водню дорівнює $3,5 - 2,1 = 1,4$; $\Delta\text{ВЕН}$ кисню та хлору – $3,5 - 3,0 = 0,5$, тобто ця речовина з ковалентними полярними зв'язками. Оскільки зв'язок $\text{H}-\text{O}$ полярніший за зв'язок $\text{O}-\text{Cl}$, у водному розчині відбувається розрив саме цього зв'язку, а не $\text{O}-\text{Cl}$, тому HOCl виявляє кислотні властивості. Рівняння її дисоціації:

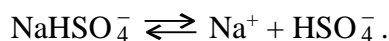


У гідроксиді цинку Zn(OH)_2 існує така різниця між значеннями електронегативностей: кисню та цинку $\Delta\text{ВЕН} = 3,5 - 1,7 = 1,8$; кисню та водню $\Delta\text{ВЕН} = 3,5 - 2,1 = 1,4$. Тобто полярності зв'язків $\text{O}-\text{Zn}$ і $\text{O}-\text{H}$ не дуже різняться (зв'язок $\text{O}-\text{Zn}$ трохи полярніший за $\text{O}-\text{H}$). З цього випливає, що гідроксид цинку може дисоціювати і як кислота, і як основа, тобто він виявляє властивості амфотерного гідроксиду:

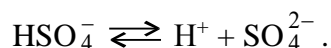


Гідроксид цинку – нерозчинна малодисоційована сполука з ковалентними полярними зв'язками. Під дією будь-якої кислоти, яка зв'язує іони OH^- , буде посилюватися дисоціація за основним типом (1, 2), а під дією лугу, що зв'язує іони H^+ – за кислотним типом (3, 4).

У сполуках, які утворені трьома і більше елементами, між атомами можуть бути різні типи хімічного зв'язку. Так, у молекулі гідросульфату натрію NaHSO_4 зв'язок між Na і SO_4 іонний, між H і O – ковалентний полярний, а між S і O близький до ковалентного неполярного. Тому у водному розчині ця молекула повністю дисоціює:



Під впливом полярних молекул води дисоціює на іони HSO_4^- :



Іон SO_4^{2-} , подібно до неполярних молекул O_2 , N_2 , Cl_2 та ін. дисоціації не підлягає.

Розрахунки такого типу наочно показують (у спрощеному вигляді) залежність хімічних властивостей сполук, зокрема їх поведінку у водних розчинах, від типу хімічного зв'язку, що реалізується між атомами в молекулі.

Розчинення. Значний вплив у процесах розчинення здійснює водневий зв'язок, оскільки розчинність залежить і від здатності сполук утворювати водневі зв'язки з розчинником. Наприклад, цукор, молекули якого мають багато ОН-груп, які здатні утворювати водневі зв'язки, дуже добре розчинний у воді. Навпаки, відсутністю впливу водневого зв'язку можна пояснити ті випадки, коли полярні сполуки не розчинні у воді. Так, полярний йодистий етил не розчиняється у такому полярному розчиннику як вода.

Речовини, молекули яких неполярні, як правило, розчиняються в неполярних розчинниках, наприклад, у бензині, але може зустрічатись і незначна розчинність в полярних розчинниках. Так, йод погано розчиняється у воді, але розчиняється в бензолі і спиртах.

Речовини, молекули яких полярні, розчиняються в полярних розчинниках, наприклад, у воді, що пояснюється взаємним притяганням полярних молекул.

Іонні сполуки добре розчиняються у воді і погано або не розчиняються в неполярних розчинниках (гасі, бензині, бензолі).

Зміна характеру зв'язку між атомами в молекулах зумовлює значний вплив на зміну властивостей сполук. Кристали AgI , ZnS та інші згідно із своїм ковалентним характером, не розчиняються у воді (на відміну від типових іонних сполук типу KJ).

Залежать від типу хімічного зв'язку і інші фізико-хімічні властивості сполук. Так, наприклад, іонні сполуки за звичайних умов існують у вигляді твердих кристалічних речовин. Ці речовини мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими, наприклад, температури плавлення та кипіння NaCl становлять 801 і 1413°C , CaF_2 – 500 і 1360°C .

Прості речовини та сполуки з ковалентними зв'язками за звичайних умов можуть мати різний агрегатний стан: твердий (йод, вуглець, сірка), рідкий (бром, вода), газоподібний (хлор, кисень, аміак). Температури плавлення та кипіння цих молекулярних сполук низькі (порівняно зі сполуками з іонним та металічним зв'язком).

Збільшення частки ковалентного зв'язку в іонних сполуках значною мірою впливає на властивості сполук. Характерним прикладом можна вважати зміну температури плавлення в сполуках AlF_3 і BF_3 . В першій сполуці в силу меншої електронегативності алюмінію ($\chi_{\text{Al}} = 1,47$) зв'язки Al-F значною мірою іонні. Тому температура плавлення AlF_3 досить висока (1040°C). В сполуці BF_3 з фтором з'єднується бор, який більш електронегативний елемент ($\chi_{\text{B}} = 2,01$), ніж алюміній. Тому зв'язки B-F більш ковалентні, ніж зв'язки Al-F і, як наслідок, температура плавлення BF_3 складає лише 127°C .

Полярні сполуки мають вищі температури кипіння та плавлення, ніж речовини з неполярними молекулами.

Велике значення в хімічних реакціях має поляризованість молекул (тобто здатність молекул і окремих зв'язків поляризуватися під дією зовнішнього електричного поля). Завжди важливо враховувати полярність молекули та її електричний момент диполя. Останнім зумовлена реакційна здатність речовини. Як правило, чим більший електричний момент диполя молекули, тим вища реакційна здатність речовини. Полярні молекули сприяють електролітичній дисоціації розчинених у них електролітів.

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639 с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
3. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
4. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
8. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784 с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
9. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480 с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
10. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
11. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
12. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.

13. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Який зв'язок називається ковалентним?
2. Що спільного і відмінного в обмінному та донорно-акцепторному механізмах утворення ковалентного зв'язку?
3. Яка залежність існує між: а) кратністю та енергією зв'язку; б) довжиною та енергією зв'язку; в) довжиною та кратністю?
4. Сформулюйте основні положення концепції гібридизації.
5. Схарактеризуйте sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d - види гібридизації за таким планом: а) кількість і вид вихідних орбіталей; б) кількість і вид утворених гібридних орбіталей; в) розміщення гібридних орбіталей у просторі; г) просторова форма молекули за умови відсутності незв'язувальних електронних пар.
6. Як визначається кратність зв'язку за МВЗ?
7. За яких умов за наявності полярних зв'язків молекула є неполярною?
8. Сформулюйте основні положення методу молекулярних орбіталей.
9. Наведіть визначення водневого зв'язку. Які види водневого зв'язку вам відомі? Наведіть приклади.
10. Які види вандерваальсових взаємодій ви знаєте? Охарактеризуйте кожен із них. Який вид вандерваальсових взаємодій характеризується найбільшим значенням енергії?
11. Які основні типи кристалічних ґраток ви знаєте? Наведіть приклади сполук з відповідними кристалічними ґратками.
12. Як впливає тип кристалічної ґратки на фізичні властивості речовин? Наведіть приклади.
13. Чим кристалічні речовини відрізняються від аморфних?
14. З позиції зонної теорії кристалів поясніть електропровідність металів.
15. Яка роль водневих зв'язків у формуванні структури льоду? Які дані свідчать про те, що в рідкій воді є асоціати молекул із водневими зв'язками?