

Практичне заняття

Тема 7. Типи хімічного зв'язку.

План

1. Вступ. Теорії хімічного зв'язку.
2. Класифікація хімічного зв'язку. Типи зв'язку.
3. Основні характеристики хімічного зв'язку
4. Поняття про гібридизацію. Гібридні зв'язки.

Література

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. -476 с.
2. Боженко К.В. Основы квантовой химии. - М.: Российский университет дружбы народов, 2010.- 128 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія: Підр. Для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. -458 с.
4. Курта С.А. Будова речовини: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. - 162 с.
5. Черановський В.О., Иванова К.Ф. Основы будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.
6. Юхновський І.Р. Основы квантовой механики. - К.: Либідь, 1995– 352 с.

Вступ

Уявлення Гайтлера і Лондона про хімічний зв'язок виявилися надзвичайно плідними і послужили основою для пояснення і наближеного розрахунку енергії зв'язку в складніших молекулах. Ці уявлення узагальнені в теорії хімічного зв'язку, яка отримала назву методу валентних зв'язків (МВЗ).

Основні положення методу валентних зв'язків

1. Одинарний хімічний зв'язок утворюють два електрони з протилежними спінами, які належать двом атомам. При цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів; між атомами виникає зона зі значною електронною густиною. Це призводить до зменшення потенціальної енергії системи, тобто до утворення зв'язку.

2. Зв'язок виникає в тому напрямку, в якому перекривання хвильових функцій електронів, що утворюють зв'язок, максимальне.

3. З двох орбіталей атома міцніший зв'язок утворює та, яка сильніше перекривається з орбітальною іншого атома.

Виходячи з цих положень, метод валентних зв'язків дає теоретичне обґрунтування напрямленості хімічного зв'язку.

Направленість валентних зв'язків

Атоми елементів другого і наступного періодів можна розглядати як такі, які складаються з основи, що містить внутрішні шари, і зовнішніх валентних електронів. До теперішнього часу відомі наближені вирази для хвильових функцій валентних електронів різних атомів. Їх широко застосовують в квантово-механічних розрахунках молекул. Однак для якісного та наочного розгляду зручно спрощено вважати хвильові функції $2s$,

$2p$ -, $3d$ - і т.д. електронів для всіх атомів такими ж, як для атома Н і гідрогенподібних йонів. Цим спрощенням будемо користуватися надалі. Квантово-механічне пояснення напрямленості хімічних зв'язків ґрунтується на розрахунку форм різних орбіталей. Розглянемо застосування цього поняття на прикладах молекул H_2O і NH_3 .

Молекула H_2O утворюється з атома Оксигену і двох атомів Гідрогену. Атом О має два неспарених p -електрони, які займають дві орбіталі, розташовані під кутом 90° один до одного. Атоми Н мають $1s$ - електрони. На рис. 4.5 зображені хвильові функції неспарених електронів атомів О і Н (плюс і мінус - знаки хвильових функцій). При зближенні атома Н, спін електрона якого спрямований протилежно спіну одного з неспарених p -електронів атома О, відбувається утворення загальної електронної хмари, що зв'язує атоми О і Н. При цьому кут між зв'язками повинен бути близьким до кута між хмарами p -електронів, тобто до 90° . Однак кут між зв'язками в молекулі H_2O дорівнює $104,5^\circ$, тобто відрізняється від величини 90° , яку можна було б очікувати на підставі наведеної схеми. Це можна пояснити двома причинами.

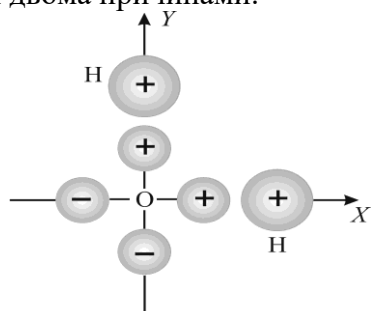


Рис. 4.5. Хвильові функції атомів Н і О (схематичне зображення).

1. Зв'язок О- Н - полярний ковалентний зв'язок - електрони зміщені до атома О. В результаті цього на атомах Н з'являється деякий позитивний заряд; відштовхування цих зарядів веде до збільшення кута між зв'язками.
2. Електрони, які попарно належать двом зв'язкам О-Н в молекулі H_2O , мають однаково спрямовані спіни. Це призводить до появи сил відштовхування (аналогічне явище спостерігається при взаємодії двох атомів He).

Рис. 4.6 схематично показує перекриття хвильових функцій електронів у молекулі H_2O .

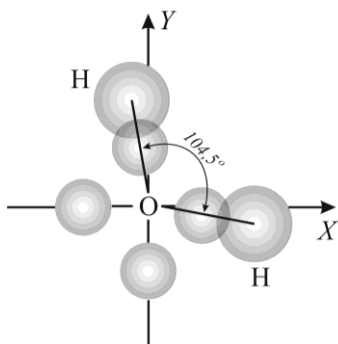


Рис. 4.6. Перекриття хвильових функцій електронів при утворенні молекули H_2O .

Вплив зазначених факторів буде менший в молекулі аналогу води - сірководні H_2S . У цій сполуці зв'язок менш полярний і відстань між атомами Н більша, ніж у молекулі води. Кут між зв'язками у молекулі H_2S рівний 92° . Аналогічно може бути знайдена структура молекули амоніаку. Атом Нітрогену має три неспарених p -електрони, орбіталі яких розташовані в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Очевидно, відповідно до вимог методу валентних зв'язків три зв'язку N-Н повинні розташовуватися під кутами один до одного, близькими до 90° . Молекула NH_3 повинна мати форму піраміди з атомом N на вершині (рис. 4.7). Експериментальне значення кута між зв'язками в молекулі NH_3 дорівнює $107,3^\circ$. Відмінність від величини, яка пояснюється наведеною схемою, обумовлене тими ж причинами, що і для молекули H_2O . Як і в попередньому

прикладі, вплив побічних чинників зменшується при зростанні розміру атома. У сполуках PH_3 , AsH_3 і SbH_3 кути між зв'язками рівні відповідно $93,3^\circ$, $91,8^\circ$ і $91,3^\circ$.

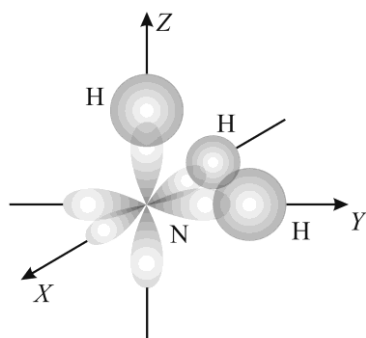


Рис. 4.7. Схема перекривання електронних хмар при утворенні молекули NH_3 .

На підставі викладеного можна зробити висновок, що зв'язки, утворені p -орбіталями, якщо не брати до уваги побічні ефекти, розташовуються під кутом 90° один до одного.

Складніша картина спостерігається при утворенні зв'язків атомів Карбону. Як вказувалося, цей атом у збудженому стані має чотири неспарених електронів - один s -електрон і три p -електрони. Міркуючи аналогічно, можна очікувати, що атом Карбону буде давати три зв'язки, спрямовані під кутом 90° один до одного (p -електрони), і один зв'язок, утворений s -електроном, напрямком якої може бути довільним, оскільки s -орбіталь має сферичну симетрію.

Зв'язки, утворені p -електронами, повинні бути міцнішими, оскільки максимум густини p -орбіталей розташовується далі від ядра, ніж для s -орбіталі, і p -орбіталі будуть сильніше перекриватися з орбіталями інших атомів, які утворюють зв'язок з Карбоном. Однак зв'язки атома C в молекулі метану рівноцінні і спрямовані до вершин тетраедра (кут між ними становить $109,5^\circ$, рис. 4.8), в центрі якого розташовується атом C .

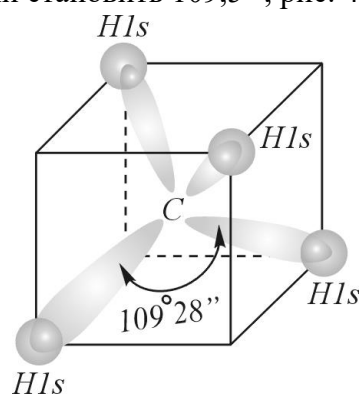


Рис. 4.8. Тетраедрична будова молекули метану.

3. Поняття про гібридизацію атомних орбіталей

Теоретичне пояснення цього факту було запропоноване Дж. Слетером і Л.К. Полінгом. Вони показали, що при поясненні утворення хімічних зв'язків декількома різними атомними орбіталями, які не дуже сильно відрізняються за енергією, їх можна замінити тією ж кількістю однакових орбіталей, які називаються гібридними. Хвильова функція гібридної орбіталі записується у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей розглянутих електронів, помножених на деякі коефіцієнти. Так, при утворенні чотирьох зв'язків атомом C гібридні хвильові функції електронів Карбону виражаються співвідношеннями вигляду

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z), \\
 \psi_2 &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z), \\
 \psi_3 &= 1/2(s - p_x + p_y + p_z), \\
 \psi_4 &= 1/2(s - p_x - p_y + p_z),
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

де s , p_x , p_y і p_z – $2s$ - і $2p$ - орбіталі атома С, отримані з розв'язку рівняння Шредінгера для атома Н. Ці орбіталі, на відміну від гібридних, називаються канонічними; коефіцієнт $1/2$ – нормований множник. Операція пошуку гібридних орбіталей аналогічна заміні вектора сумою його проєкцій на осі координат.

На рис. 4.9 показано зміна енергії атома С в процесі гібридизації його атомних орбіталей. Стан $2s^1 2p^3$ цілком реальний і може бути виявлений спектроскопічними методами. Валентний стан, тобто стан, в якому утворюються чотири еквівалентні гібридні орбіталі, не існує у тому розумінні, що ізольований атом Карбону в такому стані існувати не може. Просто заради зручності приймається, що цей стан атома Карбону виникає безпосередньо перед утворенням молекули метану. Як видно з рис. 4.9, для досягнення цього стану, тобто для гібридизації орбіталей, необхідна додаткова енергія, однак ці енергетичні витрати повністю компенсуються енергією, яка звільняється при утворенні зв'язків. Оскільки в гібридизації бере участь одна s - і три p -орбіталі, цей процес називається sp^3 -гібридизацією. Кожна із sp^3 -гібридних орбіталей має форму, показану на рис. 4.10. Гібридні хвильові функції мають невеликі розміри з одного боку від ядра і значно більші з іншого. Напрямок кожної орбіталі визначається знаками в рівнянні (4.12). Далі утворюється зв'язок С-Н шляхом перекривання між собою кожної з гібридних орбіталей атома С з $1s$ - орбіталью атома Н з утворенням молекули СН₄.

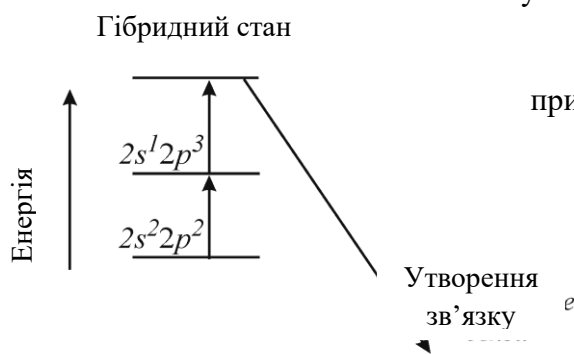


Рис. 4.9. Енергетичні стани атома С при гібридизації його канонічних орбіталей.

Чотири гібридні орбіталі атома С розташовані під кутом $109,5^\circ$ один до одного і спрямовані до вершин тетраедра, в центрі якого знаходиться атом С (див. Рис. 4.8). Як видно з рис. 4.10, гібридна орбіталь сильно витягнута в напрямку від ядра. Це обумовлює набагато сильніше перекривання таких орбіталей з орбіталью електронів, які належать іншим атомам, ніж перекривання орбіталей s - і p - електронів. Відповідно до третього положення Гібридний стан зв'язків, це призводить до утворення міцнішого зв'язку. Тому гібридизація сприяє утворенню стійкіших молекул. Гібридизації сприяє те, що електрони в багатеелектронних атомах взаємно відштовхуються і виявляють тенденцію до руху на найбільшій відстані один від одного. Цій умові більше відповідають гібридні орбіталі, ніж канонічні.

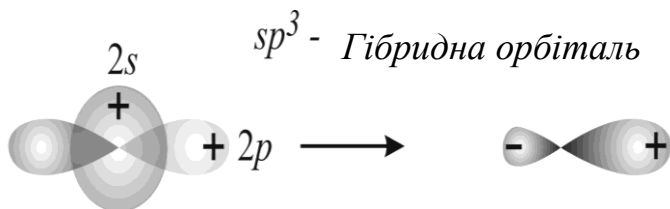


Рис. 4.10 Утворення однієї sp^3 - гібридної орбіталі із $2s$ - і $2p$ -орбіталей.

Таким чином, при утворенні молекул різні орбіталі валентних електронів атома С - одна s -орбіталь і три p -орбіталі – перетворюються в чотири еквівалентні гібридні sp^3 -орбіталі. Цим пояснюється рівноцінність чотирьох зв'язків атома Карбону в сполуках CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ та їх спрямованість під однаковими (тетраедричними) кутами один до одного.

Гібридизація орбіталей валентних електронів характерна не тільки для сполук Карбону. Необхідність використання поняття про гібридизацію виникає кожен раз, коли кілька зв'язків утворюються електронами, які в атомах належать до різних підоболонки однієї оболонки, що не дуже сильно відрізняється за енергією (значна різниця енергій електронів перешкоджає гібридизації). Нижче розглянуті приклади різних видів гібридизації s - і p -орбіталей.

Гібридизація однієї s - і однієї p -орбіталі (або sp -гібридизація) відбувається при утворенні галогенідів берилію, а також цинку, кадмію і ртуті. Атоми цих елементів у «нормальному» стані мають на зовнішньому рівні два спарених s - електрони. В результаті збудження один з s - електронів переходить в p - стан -з'являються два неспарених електрони, один з яких s -електрон, а інший p - електрон. При виникненні хімічного зв'язку ці дві різні орбіталі перетворюються в дві однакові гібридні орбіталі (sp - орбіталі), спрямовані під кутом 180° одна до одної (рис. 4.11). Експериментальне визначення структури молекул ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 (X - галоген) показало, що ці молекули лінійні, а обидва зв'язки металу з атомами галогену мають однакову довжину.

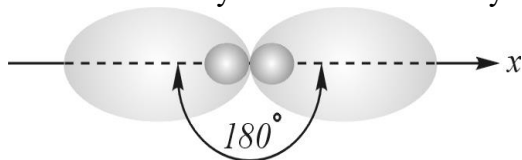


Рис. 4.11. Розташування електронних хмар при sp -гібридизації.

Гібридизація однієї s - і двох p - орбіталей (sp^2 - гібридизація) відбувається при утворенні сполук бору. Як уже зазначалося, збуджений атом Бору має три неспарених електрони - один s -електрон і два p -електрони. З цих орбіталей утворюються три еквівалентні sp^2 - гібридні орбіталі, розташовані в одній площині під кутом 120° один до одного (рис. 4.12). Дійсно, як показують експериментальні дослідження, молекули таких сполук бору, як BX_3 (X - галоген), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ - триметилбор, $\text{B}(\text{OH})_3$ - борна кислота, мають плоску будову. При цьому три зв'язки бору в згаданих молекулах мають однакову довжину і розташовані під кутом 120° один до одного.

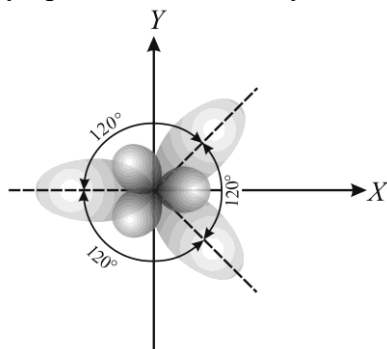


Рис. 4.12. Розташування електронних хмар при sp^2 -гібридизації.

Гібридизація однієї s - і трьох p -орбіталей (sp^3 -гібридизація), як уже зазначалося, пояснює валентність атома С. Утворення sp^3 -гібридних зв'язків характерне також для аналогів Карбону - Кремнію і Германію; зв'язки навколо цих елементів теж мають тетраедричну спрямованість. Може виникнути питання - якщо гібридні орбіталі забезпечують більшу концентрацію електронної хмари між ядрами і, отже, міцніший зв'язок, то чому вони не виникають в молекулах H_2O і NH_3 . На це питання можна відповісти так, що спрямованість зв'язків у цих молекулах також можна пояснити sp^3 -гібридизацією. Такий підхід навіть точніший, ніж викладений вище. Та обидва підходи наближені.

У молекулі води дві з чотирьох гібридних орбіталей атома Оксигену зайняті неспареними електронами і можуть утворити хімічні зв'язки: кут між цими зв'язками повинен становити $109,5^\circ$. Це значення ближче до експериментального ($104,5^\circ$), ніж величина 90° , що вказана за схемою, розглянутої раніше. Якщо раніше доводилося пояснювати відхилення теоретично розрахованої величини валентного кута від експериментальної для молекули H_2O , то тепер треба обґрунтувати, чому кути між зв'язками у аналогів молекули води H_2S , H_2Se і H_2Te помітно відрізняються від $109,5^\circ$. Це пояснюється дією ряду факторів. Зокрема, в сполуках, які містять великі атоми, зв'язок слабкий і виграш енергії в результаті утворення зв'язків гібридними орбіталами не компенсує збільшення енергії s -електронів, обумовлене їх переходом на sp^3 -гібридні орбіталі, що перешкоджає гібридизації. Крім того, як показали точні розрахунки, при утворенні зв'язку $E-H$ $2s$ -орбіталі атома Оксигену (і Нітрогену) сильніше перекриваються з $1s$ -орбіталами Н, ніж $2p$ -орбіталі. Для аналогів О, навпаки, сильніше перекриваються p -орбіталі. Це обумовлює більший внесок s -станів (гібридизацію) в утворення хімічного зв'язку в молекулі H_2O , ніж в її аналогах. Тому валентні кути в молекулах H_2S , H_2Se і H_2Te близькі до 90° .

Аналогічно з допомогою понять про sp^3 -гібридизацію пояснюється структура молекули NH_3 . Електронна будова цієї молекули, а також молекули води може бути зображена схемами, наведеними на рис. 4.13 а і б відповідно. Валентні електрони атома Нітрогену при його входженні в молекулу NH_3 займають чотири sp^3 -гібридні орбіталі. На трьох з них розміщуються по одному електрону; ці орбіталі утворюють зв'язки з атомами Н. Четверта орбіталь буде зайнята двома електронами, які не утворюють хімічний зв'язок. Як показують дослідження, дипольний момент амоніаку обумовлений в основному наявністю неподіленої пари електронів. Відповідно до викладеного, валентні кути Н-Н-Н в молекулі NH_3 повинні дорівнювати $109,5^\circ$, що близьке до експериментального значення $107,3^\circ$. Відхилення кутів між зв'язками від цієї величини у аналогів амоніаку PH_3 , AsH_3 і SbH_3 обумовлено тими ж причинами, що і для аналогів молекули води.

Гібридизація не вичерпується розглянутими випадками. Можливі й інші типи гібридизації, зокрема гібридизація за участю d - і f -орбіталей. Як приклади можна привести такі типи гібридизації, як dsp , dsp^2 , d^2sp^3 , реалізація яких призводить до утворення в комплексних сполук міцніших зв'язків, ніж при відсутності гібридизації.

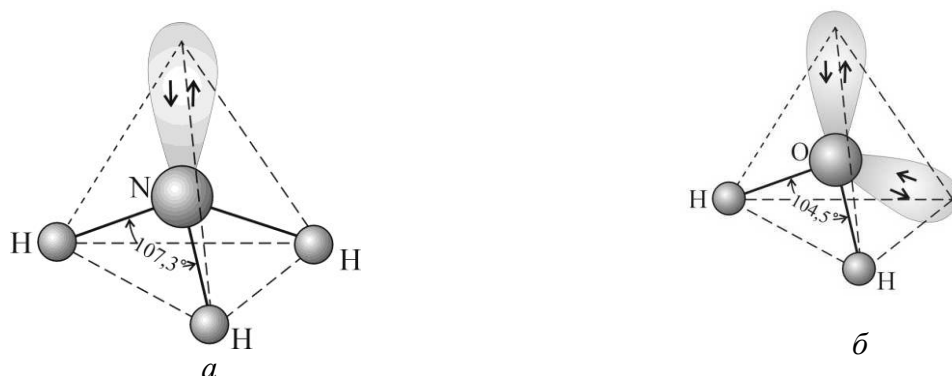


Рис. 4.13. Конфігурація молекул: NH_3 (а) і H_2O (б)