

Курта С.А. Будова речовини. Лекція № 12.

Тема 12. Водневий зв'язок та його особливості.

Мета: розглянути та вивчити поняття водневого зв'язку, а також його характеристики: будову, направленість і силу водневих зв'язків. Розглянути міжмолекулярний і внутрімолекулярний водневий зв'язок. Засвоїти поняття і характеристики міжмолекулярних сил - сил Ван-дер-Ваальса.

План:

1. Водневий зв'язок.
2. Будова рідкої води.
3. Внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний водневий зв'язок.
4. Структура льоду.
5. Водневий зв'язок у процесах розчинення.

Зміст лекції

3.7. Розділ сьомий

Водневий зв'язок

У тих випадках, коли гідроген сполучається з сильно електронегативним елементом, він може утворювати іще один додатковий зв'язок, правда, менш міцний, ніж звичайний валентний зв'язок. Здатність атома гідрогену пов'язувати два атоми була встановлена вперше у 80-х роках ХІХ століття М. А. Льїнським та Н. Н. Бекетовим. Пройшло кілька десятиліть, перш ніж уявлення про цей зв'язок, що є проміжним між хімічним і міжмолекулярним, утвердилося остаточно. Він одержав назву *водневого зв'язку* [16].

Цей зв'язок зумовлений тим, що зміщення електрона від атома гідрогену перетворює його в частинку з унікальними властивостями. Якщо розглядати цю частину як катіон, то вона має такі особливості:

а) не має електронів і тому на відміну від інших катіонів не відштовхується електронними оболонками інших частинок, а відчуває тільки притягання;

б) має надзвичайно малий розмір (протон в тисячі разів менший від інших катіонів).

в) водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри.

Тому водневий зв'язок характерний насамперед для сполук фтору, кисню, меншою мірою нітрогену, ще меншою мірою для хлору, сульфуру і інших елементів. Відповідно змінюється і енергія водневого зв'язку. В загальному випадку вона залежить як від виду і стану атома-партнера, так і від того, з якими атомами останній межує. Так, енергія водневого зв'язку (-Н..F-) дорівнює $E_n \approx 10$ ккал (тут і надалі водневий зв'язок позначається крапочками), для зв'язку (-Н...О-) $E_n \approx 5$ ккал., (-Н..N-) $E_n \approx 2$ ккал. Сусідство сильно електро-негативних атомів може призвести до утворення водневого зв'язку. Цим

пояснюється виникнення водневих зв'язків у таких сполуках, як: HCN , CF_3H , NH_3 , і т. д.

З посиленням водневого зв'язку зменшуються і відповідні відстані між сусідніми атомами. Так, якщо в H_2O відстань ($-\text{O}-\text{H}$) менша ($-\text{H}\dots\text{O}-$), то для фтороводню обидві відстані ($\text{H}-\text{F}$) і ($-\text{F}\dots\text{H}-$) однакові, тобто протон розташовується посередині між аніонами фтору. Завдяки водневим зв'язкам молекули об'єднуються в димери і полімери, які називають асоціатами. Останні можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову. Так, мурашина кислота як в рідкій, так і в газоподібній фазі існує головним чином у вигляді димера. Його структура встановлена методом електроннографії. Здатність до асоціації відрізняє воду, аміак, спирти і багато інших рідин від неасоційованих рідин (наприклад, від вуглеводнів).

Асоціація призводить до підвищення температури плавлення, температури кипіння і теплоти пароутворення, до зміни розчинності речовин, утворенню азіотропів рідин і парів.

Як уже зазначалося, енергія водневого зв'язку невелика (вона на порядок менша від енергії хімічного, валентного зв'язку). Тому підвищення температури призводить до розриву водневих зв'язків. Однак цей процес, як правило, розтягнутий на порівняно широкий інтервал температур. У карбонових кислотах, наприклад, асоціація за допомогою водневих зв'язків зберігається навіть до температур їх розкладу.

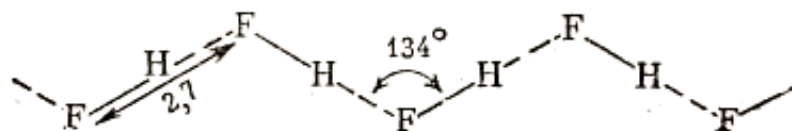
3.7.1. Будова рідкої води. Як зазначалося, молекули H_2O в кристалічній решітці льоду пов'язані водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду дуже далека від щільної упаковки. Якщо виходячи із певного рентгенографічного радіуса молекули H_2O в структурі льоду (1,38 Å) підрахувати густину води, яка відповідає найщільнішій упаковці, то ми одержимо значення теоретичне значення густини льоду $\rho = 2,0 \text{ г/см}^3$. Ця величина більш, ніж удвічі, перевищує істинну густину льоду, яка дорівнює $0,9 \text{ г/см}^3$ [17].

Бернар і Фаулер (Англія), вперше провівши ретельне рентгеноструктурне дослідження води, встановили в 1933 р., що у воді, навіть при номальних умовах, залишаються фрагменти структури льоду – “кристалічні острівці”; для води це явище виражене більш різко, ніж для більшості інших рідин. Для більшої частини молекул у рідкій воді зберігається тетраедричне оточення, яке вони мали у структурі льоду: середнє координаційне число молекул в рідкій воді близьке до чотирьох – при 2°C , 30°C та 83°C воно дорівнює відповідно 4,4; 4,6 та 4,9. Більша частина водневих зв'язків, що поєднують молекули H_2O в решітці льоду, зберігається і у воді: доля *розірваних водневих зв'язків* при 0° , 25° , 60° та 100°C становить відповідно 9%, 11%, 16% і 20%.

Наявність елементів кристалічної структури поряд із більшою величиною дипольного моменту молекули H_2O зумовлює дуже велике значення діелектричної проникності води, при 25°C вона дорівнює ($\epsilon = 79,5$). Таким чином, взаємодія між зарядженими частинками-іонами у водному середовищі приблизно у 80 разів слабша, аніж у іншому середовищі. Дякуючи

цьому, всі іонні сполуки у водних розчинах дисоціюють на катіони і аніони. На відміну від органічних розчинників з меншим значенням діелектричної проникності (ϵ), у водному середовищі дисоціація іонних сполук є практично повною.

Якщо взяти ряд схожих речовин, то зі зростанням молекулярної ваги слід очікувати збільшення їх температур плавлення і кипіння та теплот пароутворення. Однак, як видно із табл. 9, при переході від HF до HCl і від H₂O до H₂S відбувається різке падіння числового значення цих величин. Це пояснюється тим, що між молекулами HF і між молекулами H₂O існують багаточисельні і сильні водневі зв'язки. Найбільш зручним індикатором водневого зв'язку є температура кипіння, оскільки її легко виміряти. Визначивши температуру кипіння для якого-небудь органічного спирту ROH і його аналога тіоспірту RSH, що відповідає йому за будовою вуглецевого ланцюга, ми переконуємось, що для ROH температура кипіння більша, ніж для RSH. Прості ефіри навіть з більшою молекулярною вагою, ніж спирти, більш леткі і мають значно нижчу температуру кипіння. Якщо б вода не була асоційованою рідиною, то вона мала б температуру плавлення близько (-100°C) і температуру кипіння близько (-80°C). Якщо скористатися методом порівняльного розрахунку і зіставити температуру кипіння в рядах HE (E = F, Cl, Br, I) і H₂E (E' = O, S, Se, Te), то із характеру відхилення точки для HF – H₂O і з того факту, що молекули водяної пари майже не асоційовані, можна зробити висновок, що на відміну від води асоціація фтороводню зберігається і в паровій фазі табл.9. Це свідчить про більшу міцність зв'язку H..F порівняно зі зв'язком H..O. Зроблений висновок можна підтвердити і помітно меншою різницею в теплотах пароутворення HF і HCl порівняно з H₂O і H₂S (табл. 9). Дійсно, у парах фтороводню існують молекули (HF)_n, які мають таку структуру (3.146):



(3.146)

Хоча для більшості (HF)_n частинок $n = 4$, однак є і частинки, для яких $n = 5 - 6$.

3.7.2. Внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний водневий зв'язок. Усі розглянуті приклади відносилися до випадку міжмолекулярного водневого зв'язку. Нерідко водневий зв'язок об'єднує частини однієї й тієї ж молекули, тобто є *внутрішньомолекулярним* (3.147). Це характерно для багатьох органічних речовин.

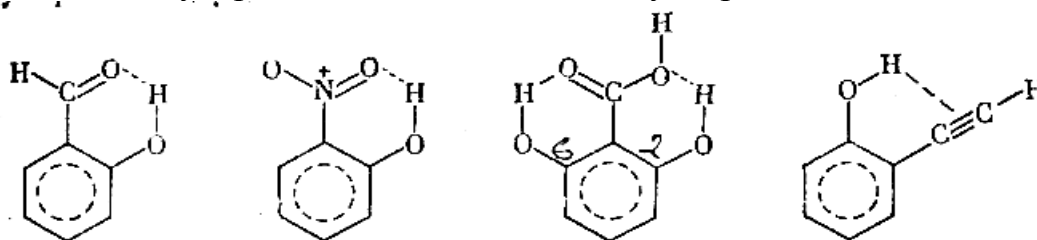
Табл.9.

Температура плавлення, температура кипіння і теплота пароутворення
(в точці кипіння) деяких речовин

Речовина	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пар}}$ ккал/моль
H ₂ O	0,0	100,0	9,75

H ₂ S	-85,5	-60,7	4,50
H ₂ Se	-64,8	-41,5	5,1
H ₂ Te	-49,0	-2,0	5,8
HF	-83,1	-19,5	7,20
HCl	-112	-84,9	3,6
HBr	-87	-66,8	3,9
HI	-50,9	-39,4	4,2

У більшості випадків гідроген входить до плоского шестичленного кільця. Якщо виникнення такого циклу спричиняє труднощі, то внутрішньомолекулярний водневий зв'язок не утворюється.



(3.147)

саліциловий альдегід; о-нітрофенол; 2,6-дигідроксібен- зольна к-та о-етинілфенол

Якщо у *o*-нітрофенолі водневий зв'язок внутрішньомолекулярний, то у *m*-нітрофенолі він міжмолекулярний, оскільки в останній речовині водень віддалений від кисню нітрогрупи. Константа дисоціації 2,6-діоксібензольної кислоти при 25 °С дорівнює $5,0 \cdot 10^{-2}$, для 3,5-діоксібензольної кислоти вона в 550 разів менша. Це пояснюється тим, що в останньої внутрішньомолекулярний водневий зв'язок майже не виявляється, що посилює зв'язок О–Н в карбоксильній групі. Молекула *o*-етинілфенолу цікава тим, що в ній водневий зв'язок утворюється за рахунок π -електронів потрійного зв'язку.

Врахування впливу водневого зв'язку дозволило осмислити багато фактів. Так, утворення солей на зразок KHF_2 і NaHF_2 пояснюється існуванням міцного іона HF_2^- , що утворюється в результаті процесу $\text{H}_2\text{F}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$. Дійсно, рівновага $\text{HF} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{HF}_2^-$ зміщена праворуч ($K_{298} = 5,1$); енергія водневого зв'язку в $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}^-$ становить 27 ккал/моль. Вплив водневого зв'язку робить зрозумілим і ту обставину, що фтороводнева кислота на відміну від її аналогів (HCl , HBr і HI) не є сильною кислотою. Її константа дисоціації дорівнює $7,2 \cdot 10^{-4}$.

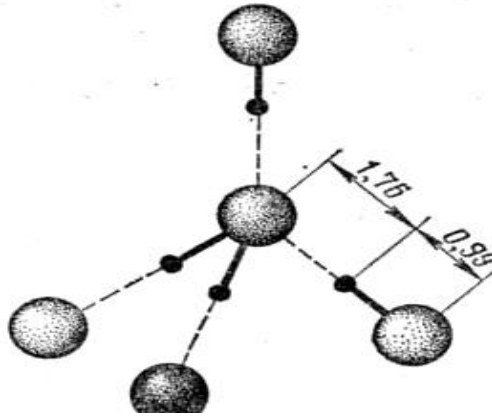


Рис. 73. Оточення молекул кисню у структурі води в кристалі льоду [1]

3.7.4. Структура льоду. Важливе значення водневий зв'язок відіграє у структурі води і льоду. На рис. 73 показаний фрагмент структури льоду. Кожний атом кисню у цій структурі льоду зв'язаний тетраедричним зв'язком з чотирма іншими атомами кисню. Між ними є атоми гідрогену, два з яких з'єднані з даним атомом кисню полярним ковалентним зв'язком ($d = 0,99\text{Å}$), а два інші – водневим зв'язком ($d = 1,76\text{Å}$). Складується ажурна структура, далека від найщільнішого розташування. При появі льоду водневий зв'язок частково підсилюється, а при плавленні частково руйнується, приблизно на 10%. Це трохи зближує молекули, тому вода щільніша від льоду. Нагрівання води з однієї сторони призводить до збільшення об'єму, а з іншої викликає руйнування водневих зв'язків, тому густина води при $4\text{ }^\circ\text{C}$ найбільша. З іншого боку, при подальшому нагріванні руйнування водневих зв'язків приводить до зменшення її густини.

3.7.5. Водневий зв'язок у процесах розчинення. Водневий зв'язок відіграє велику роль у процесах розчинення. Адже розчинення частково залежить і від здатності речовини утворювати водневі зв'язки з розчинником. При цьому часто виникають продукти їх взаємодії – сольвати. Наприклад, розчинення спиртів у воді супроводжується виділенням теплоти і зменшенням об'єму. У таких випадках не можна говорити про створення сольватів води і спирту за рахунок електростатичного притягання іонами дипольних молекул розчинника. Відсутністю впливу водневого зв'язку можна пояснити той випадок, коли полярна сполука не розчинна у воді. Так, полярний йодистий етил добре розчиняє неполярний нафталін, а сам не розчиняється у такому полярному розчині, як вода. Питання природи водневого зв'язку до кінця ще не з'ясовано. Відомо, що тут відіграють важливу роль міждипольні зв'язки, ефект поляризації і донорно-акцепторний механізм.

Висновки

1. У разі сполученні атома гідрогену з сильно електронегативним елементом, він може утворювати іще один додатковий зв'язок, водневий зв'язок, правда, менш міцний, ніж звичайний валентний. Зміщення електрона

від атома гідрогену перетворює його атом у частинку з унікальними властивостями: не має електронів і тому на відміну від інших катіонів не відштовхується електронними оболонками інших частинок, а відчуває тільки притягання; має надзвичайно малий розмір (протон в тисячі разів менший від інших катіонів); водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри. Тому водневий зв'язок характерний насамперед для сполук фтору, кисню, меншою мірою нітрогену, ще меншою мірою для хлору, сульфуру і інших елементів. Енергія водневого зв'язку залежить як від виду і стану атома-партнера, так і від того, з якими атомами останній межує. Водневі зв'язки виникають у таких сполуках, як: HCN , CF_3H , NH_3 і т.д.

2. З посиленням водневого зв'язку зменшуються і відповідні відстані між сусідніми атомами. Завдяки водневим зв'язкам молекули об'єднуються в димери і полімери, які називають асоціатами. Вони можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову (HCOOH як в рідкій, так і в газоподібній фазі існує головним чином у вигляді димера). Структура молекул встановлена методом електронографії. Здатність до асоціації відрізняє воду, аміак, спирти і багато інших рідин від неасоційованих рідин (наприклад, від вуглеводнів). Асоціація призводить до підвищення температури плавлення, температури кипіння і теплоти пароутворення, до зміни розчинності речовин, утворенню азеотропів рідин і парів.

3. Енергія водневого зв'язку невелика (вона на порядок менша від енергії хімічного, валентного зв'язку). Тому підвищення температури призводить до розриву водневих зв'язків. Однак цей процес, як правило, розтягнутий на порівняно широкий інтервал температур. У карбонових кислотах, наприклад, асоціація за допомогою водневих зв'язків зберігається навіть до температур їх розкладу.

4. Молекули H_2O в кристалічній решітці льоду пов'язані водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду дуже далека від щільної упаковки. Рентгенографічний радіус молекули H_2O в структурі льоду рівний $1,38\text{Å}$, теоретичне значення густини льоду $\rho=2,0\text{ г/см}^3$, що відповідає найщільнішій упаковці. Ця величина більш, ніж удвічі, перевищує істинну густину льоду, яка дорівнює $0,9\text{ г/см}^3$. У воді, навіть при номальних умовах, залишаються фрагменти структури льоду – “кристалічні острівці”; для води це явище виражене більш різко, ніж для більшості інших рідин. Для більшої частини молекул у рідкій воді зберігається тетраедричне оточення, яке вони мали у структурі льоду: середнє координаційне число молекул в рідкій воді близьке до чотирьох.

5. Наявність елементів кристалічної структури поряд із більшою величиною дипольного моменту молекули H_2O зумовлює дуже велике значення діелектричної проникності. Взаємодія між зарядженими частинками-іонами у водному середовищі приблизно у 80 разів слабша, аніж у іншому середовищі. Дякуючи цьому, всі іонні сполуки у водних розчинах дисоціюють на катіони і аніони. На відміну від органічних розчинників з меншим

значенням діелектричної проникності (ϵ), у водному середовищі дисоціація іонних сполук є практично повною.

6. Зі зростанням молекулярної маси речовин слід очікувати збільшення їх температури плавлення і кипіння та теплот пароутворення. Однак при переході від HF до HCl і від H₂O до H₂S відбувається різке падіння числового значення цих величин. Це пояснюється тим, що між молекулами HF і між молекулами H₂O існують багаточисельні і сильні водневі зв'язки. Прості ефіри навіть з більшою молекулярною вагою, ніж спирти, більш леткі і мають значно нижчу температуру кипіння. Температура кипіння є зручним індикатором водневого зв'язку.

7. Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між окремими молекулами. Нерідко водневий зв'язок об'єднує частини однієї й тієї ж молекули, тобто є внутрішньо молекулярним. Це характерно для багатьох органічних речовин. У більшості випадків гідроген входить до плоского шестичленного кільця. Якщо виникнення такого циклу спричиняє труднощі, то внутрішньомолекулярний водневий зв'язок не утворюється.

8. Важливе значення водневий зв'язок відіграє у структурі води і льоду. Кожний атом оксигену у цій структурі льоду зв'язаний тетраедричним зв'язком з чотирма іншими атомами оксигену. Між ними є атоми гідрогену, два з яких з'єднані з даним атомом оксигену полярним ковалентним зв'язком ($d = 0,99\text{Å}$), а два інші – водневим зв'язком ($d = 1,76\text{Å}$). Складається ажурна структура. При появі льоду водневий зв'язок частково підсилюється, а при плавленні частково руйнується, приблизно на 10%. Це зближує молекули, тому вода щільніша від льоду. Нагрівання води з однієї сторони призводить до збільшення об'єму, а з іншої викликає руйнування водневих зв'язків, тому густина води при 4°C найбільша. З іншого боку, при подальшому нагріванні руйнування водневих зв'язків приводить до зменшення її густини.

9. Водневий зв'язок відіграє велику роль у процесах розчинення. Адже розчинення частково залежить і від здатності речовини утворювати водневі зв'язки з розчинником. При цьому часто виникають продукти їх взаємодії – сольвати. Відсутністю впливу водневого зв'язку можна пояснити той випадок, коли полярна сполука не розчинна у воді. Тут також відіграють важливу роль міждипольні зв'язки, ефект поляризації і донорно-акцепторний механізм.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,.2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац.

у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ, опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Высшая школа, 1978.-304с.
7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

Завдання для самоконтролю

- Питання 1. Водневий зв'язок. Його утворення та характеристика.
- Питання 2. Внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний водневий зв'язок. Вплив водневого зв'язку на температуру плавлення і кипіння.
- Питання 3. Структура води і льоду. Відмінності у їх густині.
- Питання 4. Водневий зв'язок у процесах розчинення.

Практичні завдання

1. Наведіть приклади відомих речовин, що мають такі типи кристалічної решітки: іонна, молекулярна, атомна, металічна.
2. Наступні водневі зв'язки розмістіть в порядку зростання їх міцності:
ОН: :: Cl, О-Н: :: Н, О-Н: :: N, N-Н: :: О, N-Н: :: N.
3. Розмістіть речовини в порядку зростання їх температури плавлення: HF, CO₂, BaCl₂, Ne.
4. Наведіть приклади міжмолекулярного і внутрімолекулярного водневого зв'язку.
5. Зобразіть кристалічну будову льоду та довжину, напрям і структуру розміщення молекул у рідкій воді і в льоді.
6. Змалюйте оточення молекул кисню у структурі води в кристалі льоду.
7. Приведіть приклади внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.