

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



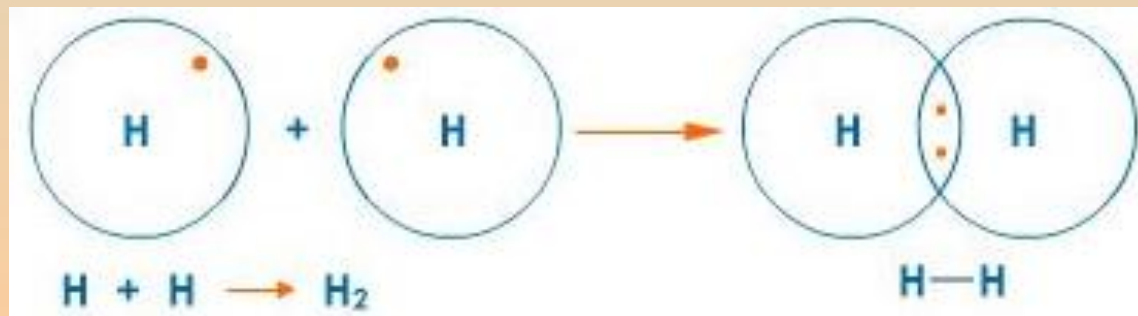
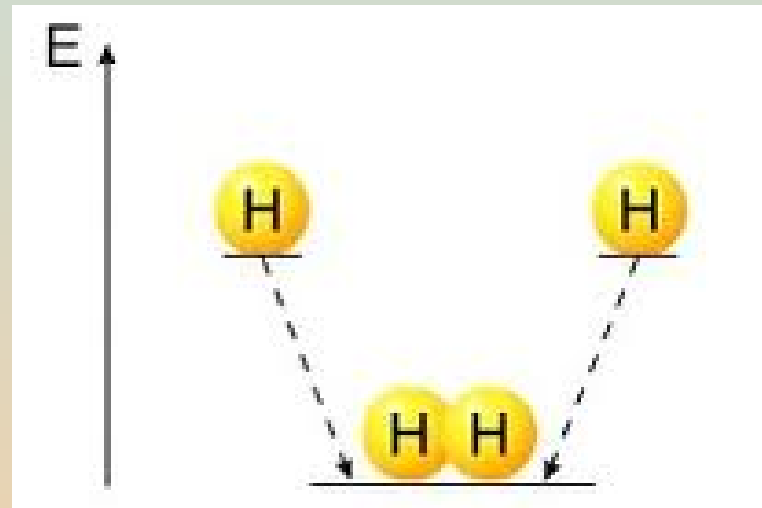
Тема 27.

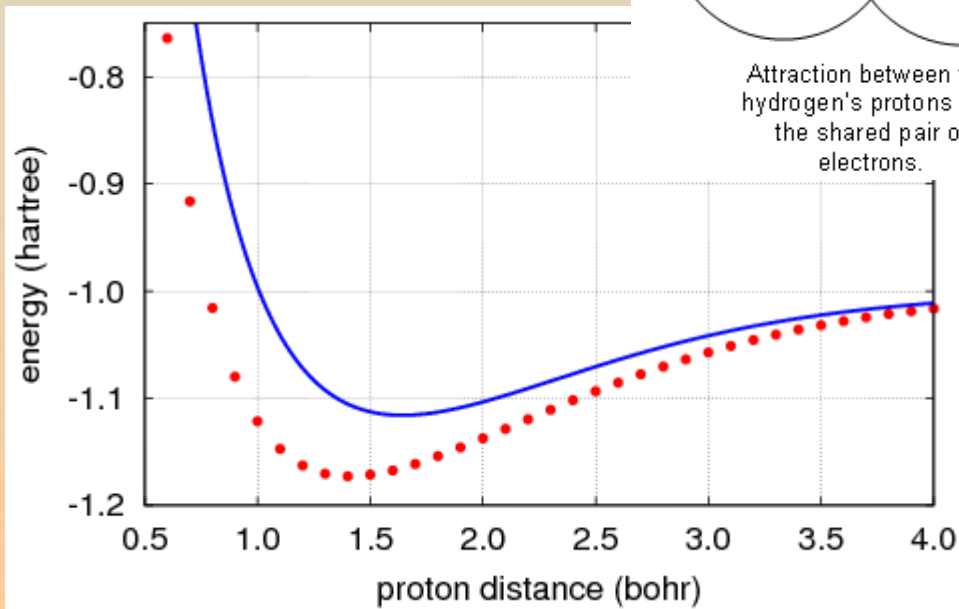
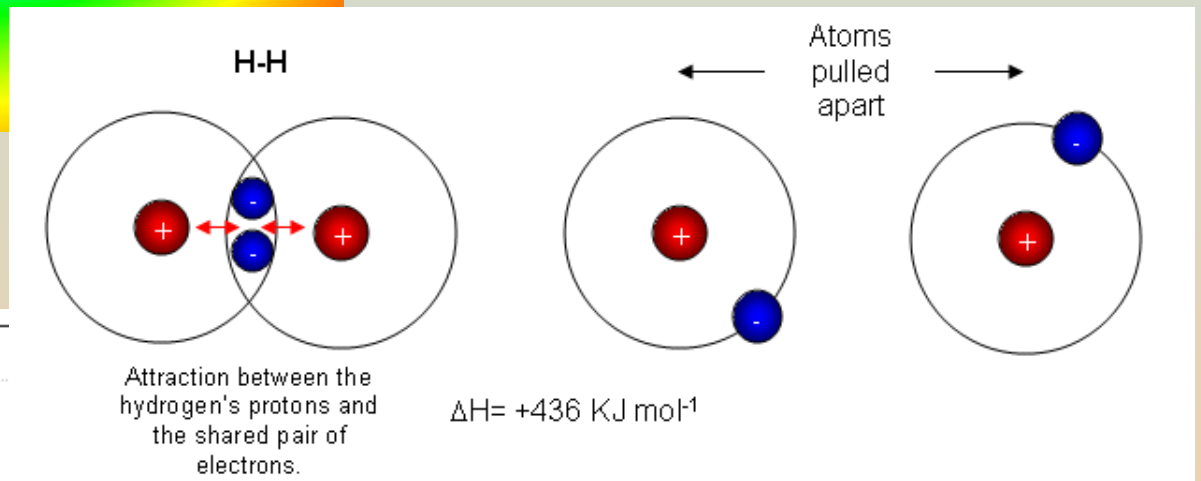
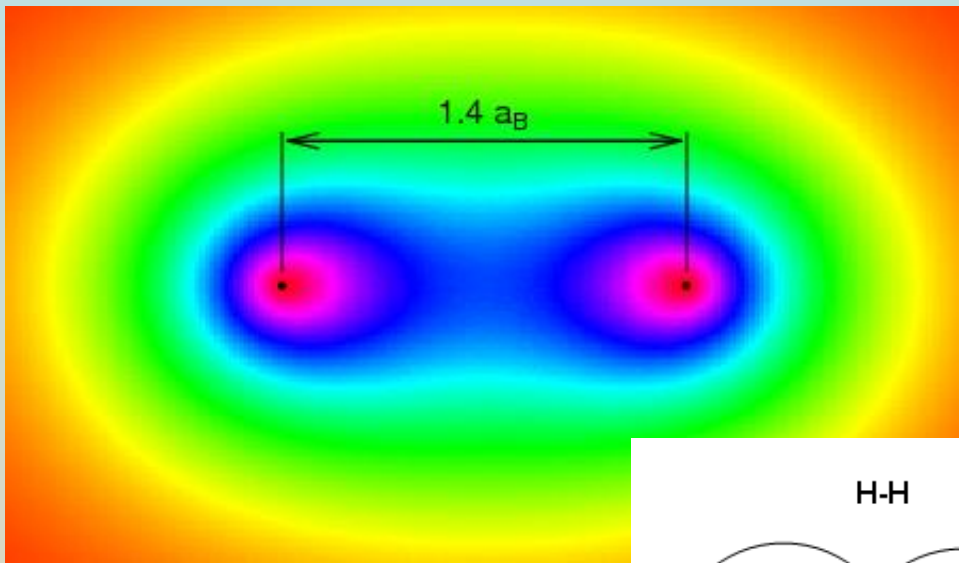
Хімічний зв'язок.

Ковалентний зв'язок.

Метод ВЗ.

Хімічний зв'язок – явище взаємодії атомів, обумовлене перекриванням їхніх електронних хмар, що супроводжується зменшенням повної енергії системи.





Multipole model

N. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* A34 (1978) 909

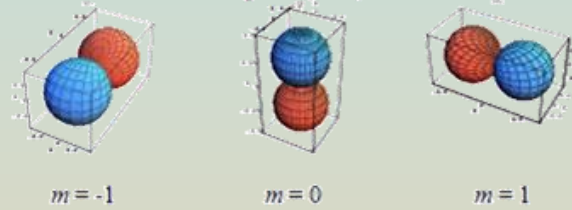
$$\rho_{\text{atomic}}(\mathbf{r}) = \underbrace{\rho_{\text{core}}(r)}_{\text{atomic core}} + \underbrace{P_v \kappa'^3}_{\substack{\text{radial screening} \\ \text{spherical valence}}} \rho_{\text{sphere, valence}}(\kappa' r) +$$

\uparrow
valence charge

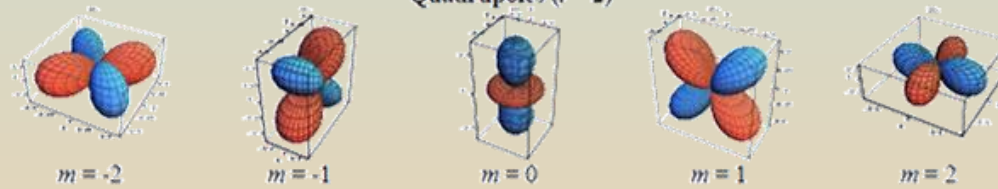
$$+ \underbrace{\sum_{l=1}^4 \kappa''^3}_{\text{radial screening}} R_l(\kappa'' r) \sum_{m=-l}^l \underbrace{P_{lm\pm}}_{\substack{\text{deformation valence} \\ \text{multipole populations}}} y_{lm\pm}(\mathbf{r}/r)$$

Multipole charge density components

Dipoles ($l = 1$)



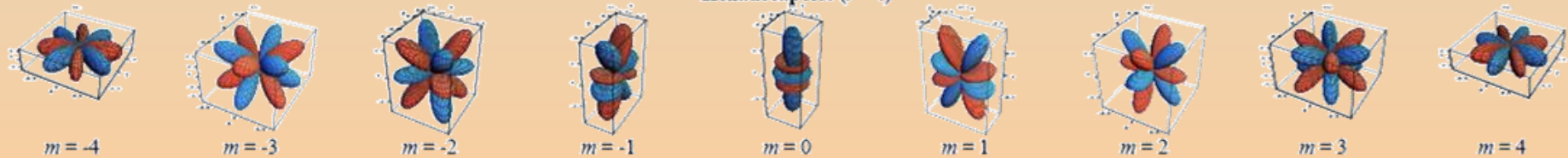
Quadrupoles ($l = 2$)



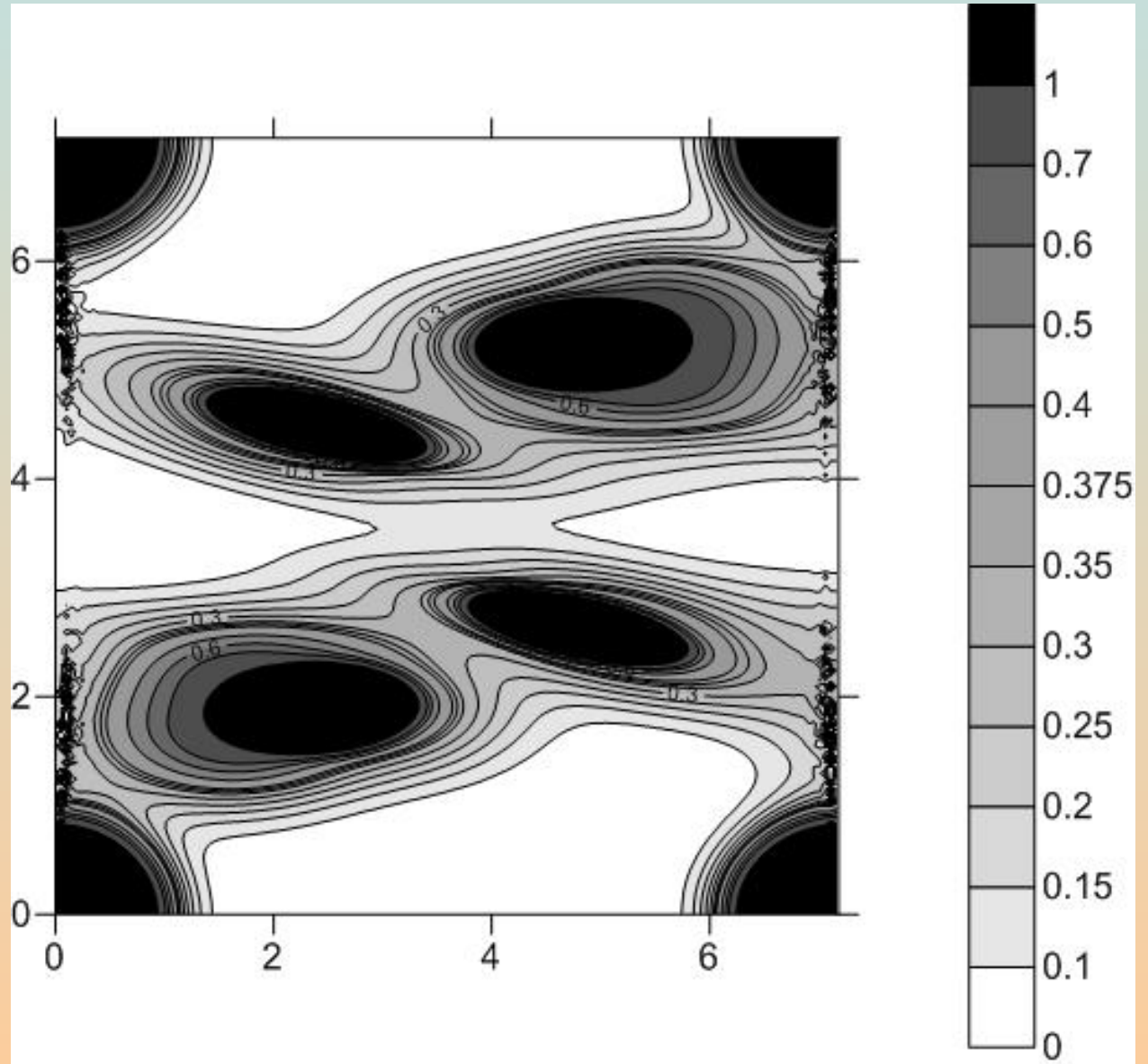
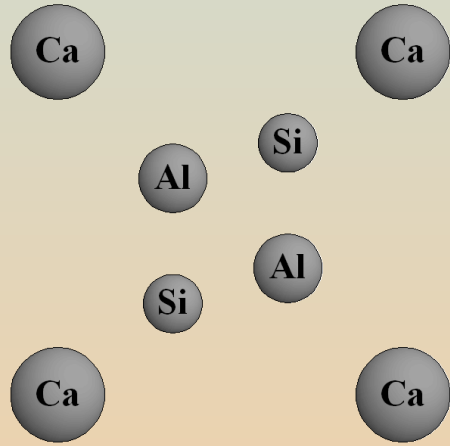
Octupoles ($l = 3$)



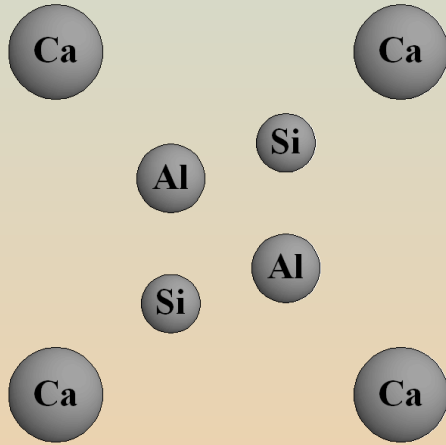
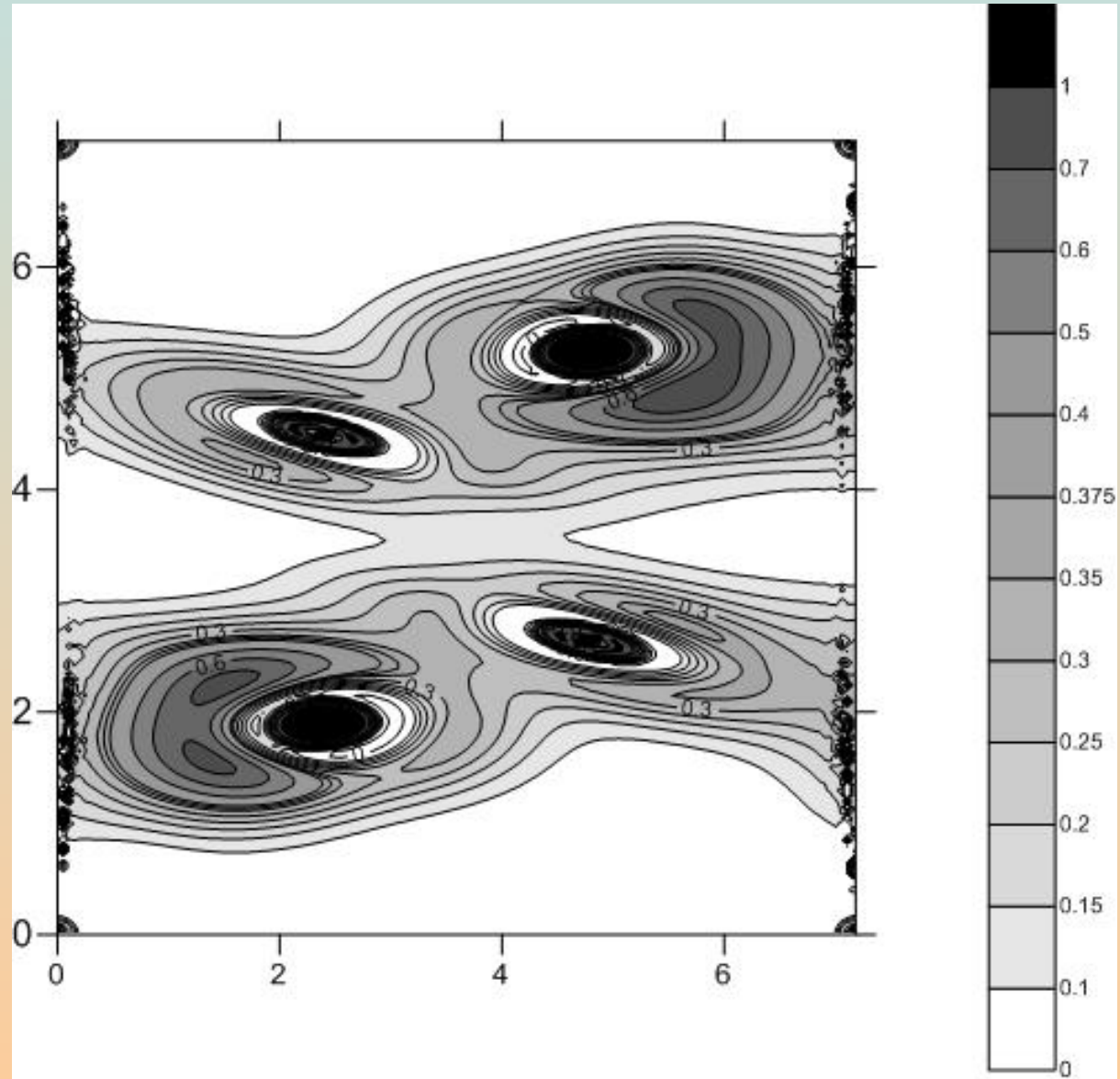
Hexadecapoles ($l = 4$)



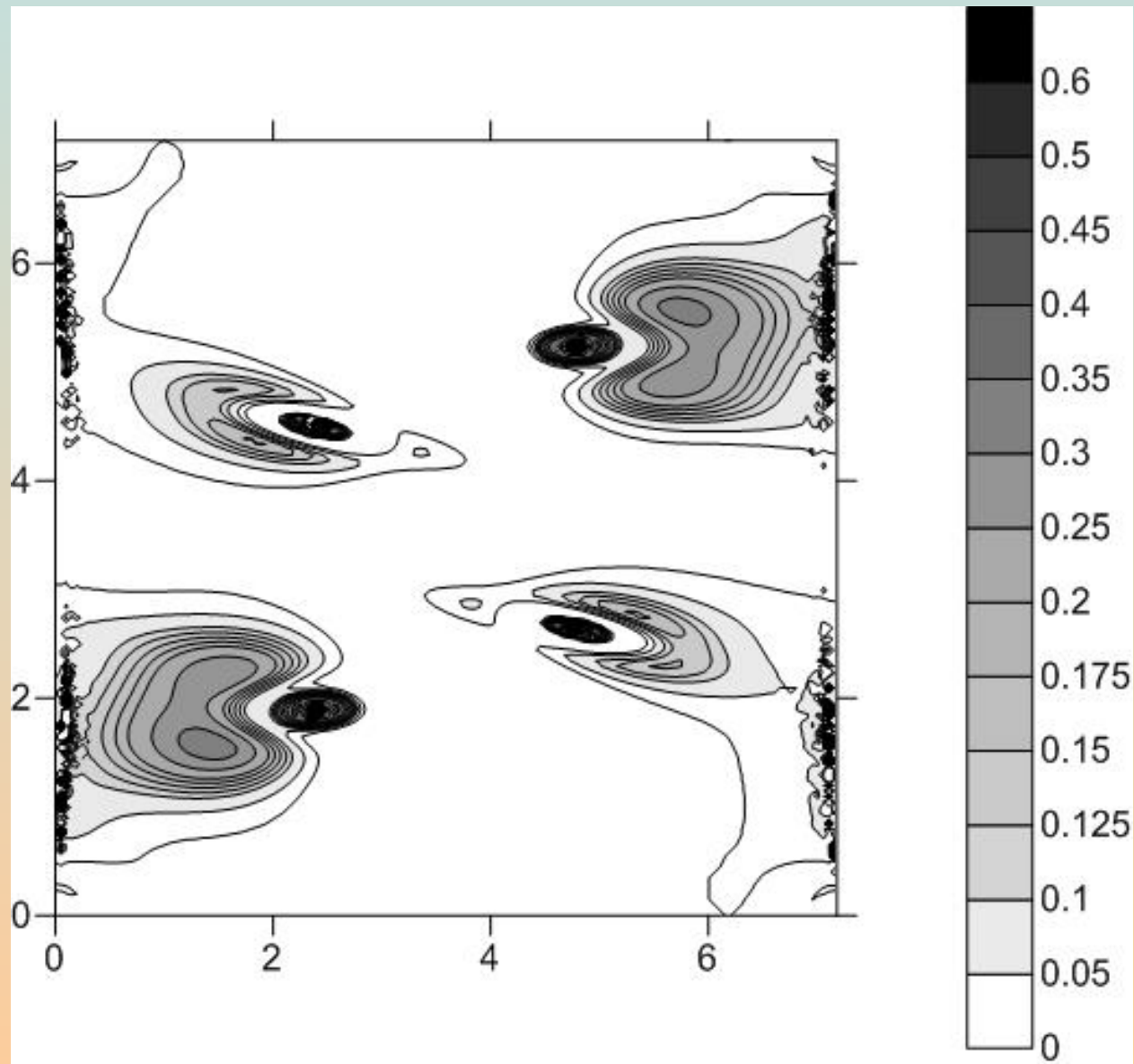
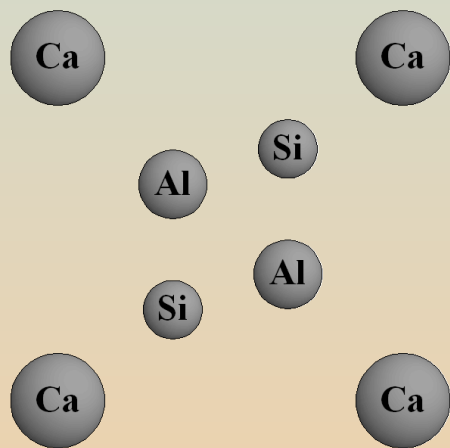
Full electron density [110]



Valence electron density [110]

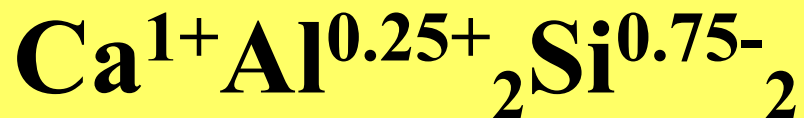


Deformation electron density [110]



CaAl₂Si₂

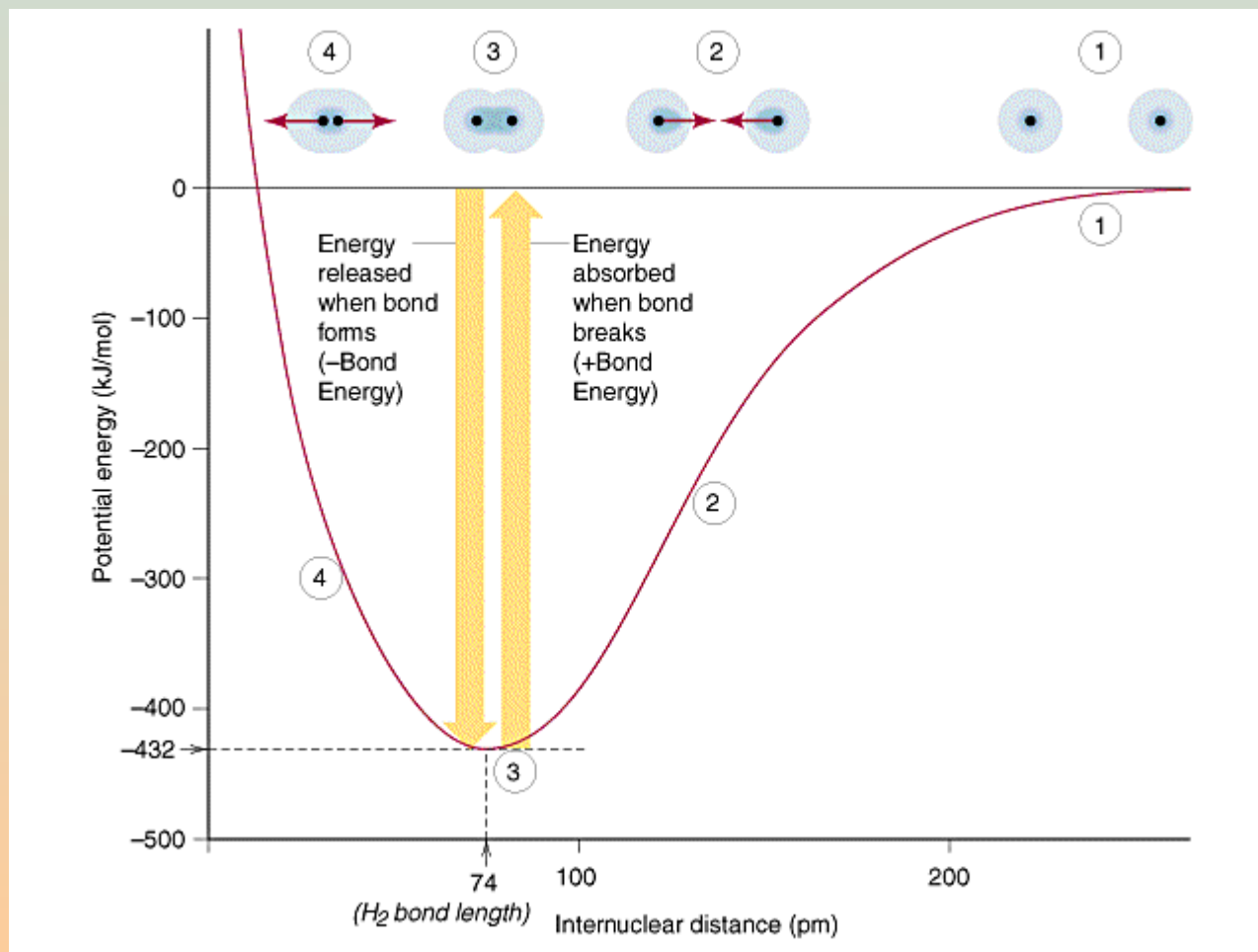
Atom	P_v	$r_{\text{covalent}}, \text{\AA}$	$r_{\text{atomic}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ionic}}, \text{\AA}$	χ_{Pauling}
Ca	1.000(5)	1.74	1.97	0.99 (2+)	1.0
Al	2.759(5)	1.18	1.43	0.50 (3+)	1.5
Si	4.742(5)	1.11	1.32	2.71 (3-)	1.8



Atoms	d_{exp}	d_{cov}	d_{at}
Ca-Al	3.56	2.92	3.40
Ca-Si	3.05	2.85	3.29
Al-Si	2.51	2.29	2.75

Для утворення хімічного зв'язку визначальною є ядерно-електронна взаємодія.

У процесі утворення хімічного зв'язку загальна енергія системи ядер і електронів, що взаємодіють, зменшується.



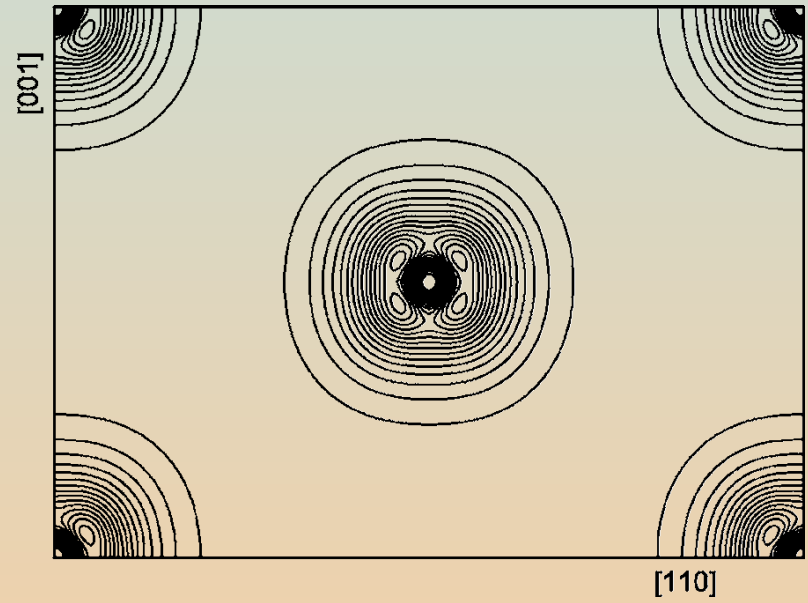
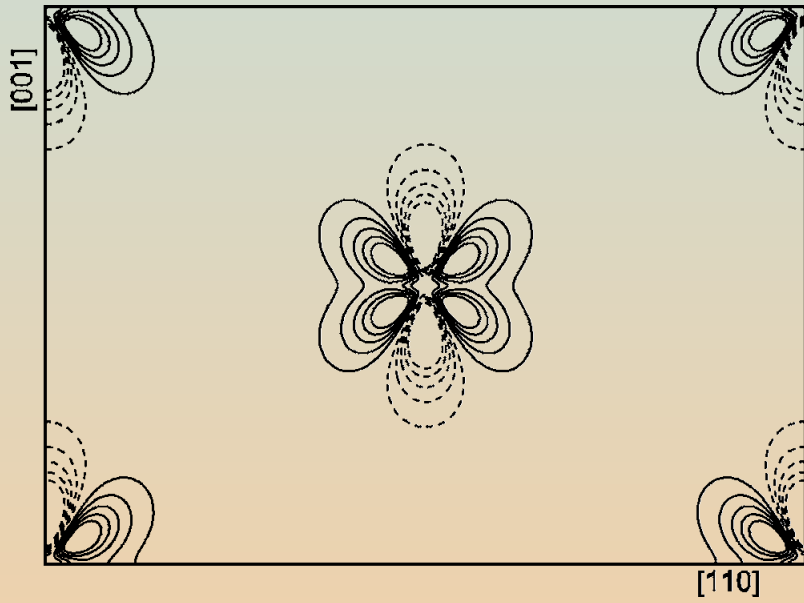
За характером розподілу електронної густини в речовині розрізняють: **ковалентний** (атомний), **іонний** (електровалентний), **металічний** і **вандерваальсовий** чи **водневий** зв'язок. Для більшості речовин характерне поєднання різних типів зв'язку.

Властивості взаємодіючих атомів: ефективний радіус, ефективний заряд, електронегативність, ступінь окиснення, валентність, координаційне число.

Ефективний радіус атома – радіус сфери дії атома.

Орбітальний радіус атома – теоретично розраховане положення основного максимуму густини зовнішніх електронних хмар.

Cr




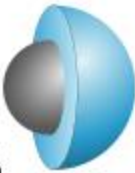








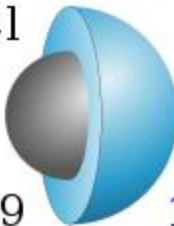
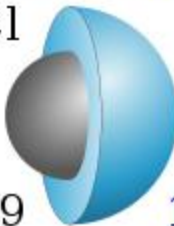



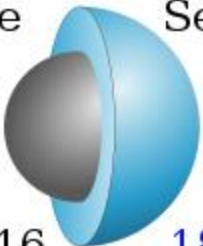

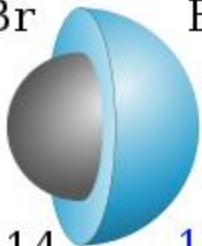
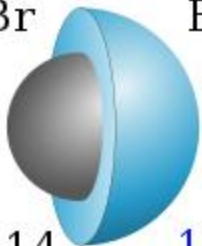

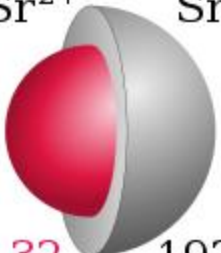

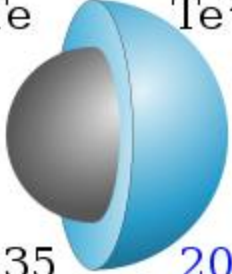





Радіус	Cl	Cu
Ковалентний	1,24 Å	1,23 Å
Іонний	1,67 Å (1-)	0,74 Å (1+)
Металічний	-	1,28 Å
Вандерваальсовий	1,75 Å	-

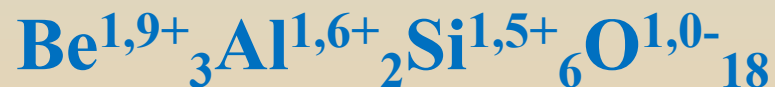
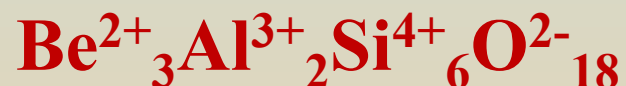
Атомний номер	4	12	20	38	56	88
Атом	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радіус [нм]	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	0,226
Іон	Be²⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺	Ra²⁺
Радіус [нм]	0,031	0,065	0,099	0,113	0,135	0,140

Атомний номер	11	12	13	14	15	15	16	17
Атом	Na	Mg	Al	Si	P	P	S	Cl
Радіус [нм]	0,190	0,160	0,143	0,132	0,128	0,128	0,127	–
Іон	Na⁺	Mg²⁺	Al³⁺	Si⁴⁺	P⁵⁺	P³⁻	S²⁻	Cl⁻
Радіус [нм]	0,095	0,065	0,050	0,041	0,034	0,212	0,184	0,181

Sizes of atoms and their ions in pm

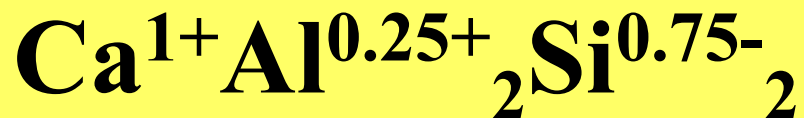
Group 1		Group 2		Group 3		Group 16		Group 17	
Li ⁺  90	Li 134	Be ²⁺  59	Be 90	B ³⁺  41	B 82	O  73	O ²⁻  126	F  71	F ⁻  119
Na ⁺  116	Na 154	Mg ²⁺  86	Mg 130	Al ³⁺  68	Al 118	S  102	S ²⁻  170	Cl  99	Cl ⁻  167
K ⁺  152	K 196	Ca ²⁺  114	Ca 174	Ga ³⁺  76	Ga 126	Se  116	Se ²⁻  184	Br  114	Br ⁻  182
Rb ⁺  166	Rb 211	Sr ²⁺  132	Sr 192	In ³⁺  94	In 144	Te  135	Te ²⁻  207	I  133	I ⁻  206

Ефективний заряд атома – різниця між кількістю електронів, що реально належать атому в сполуці, та кількістю електронів нейтрального атома.



CaAl₂Si₂

Atom	P_v	$r_{\text{covalent}}, \text{\AA}$	$r_{\text{atomic}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ionic}}, \text{\AA}$	χ_{Pauling}
Ca	1.000(5)	1.74	1.97	0.99 (2+)	1.0
Al	2.759(5)	1.18	1.43	0.50 (3+)	1.5
Si	4.742(5)	1.11	1.32	2.71 (3-)	1.8



Atoms	d_{exp}	d_{cov}	d_{at}
Ca-Al	3.56	2.92	3.40
Ca-Si	3.05	2.85	3.29
Al-Si	2.51	2.29	2.75

Валентність – здатність атома елемента утворювати певну кількість хімічних зв'язків з атомами інших елементів.

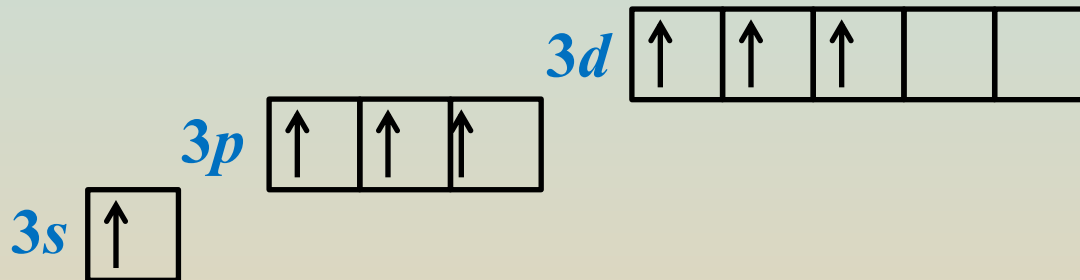
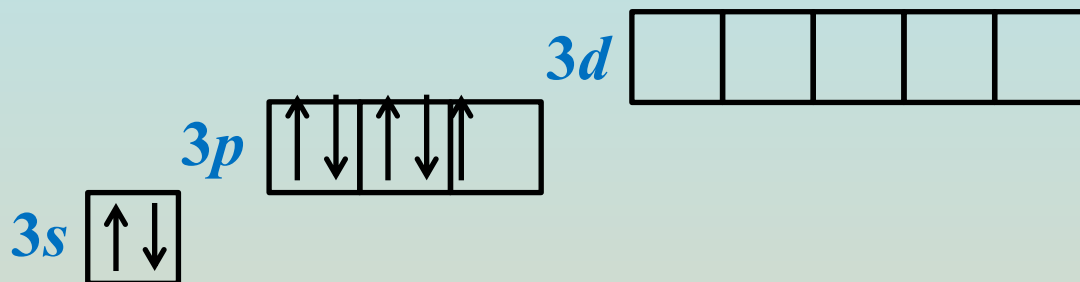
Можливі значення валентності атома визначаються допустимими варіантами існування електронів з неспареними спінами (ковалентність).



401 кДж/моль

промотування





Валентність атома визначається не лише кількістю неспарених електронів, але й кількістю неподілених пар електронів і вільних орбіталей.

Кількісні характеристики хімічного зв'язку: довжина, кратність, енергія, полярність, валентний кут.

Енергія зв'язку – енергія, яка затрачається для розриву зв'язку, або енергія, яка виділяється при утворенні сполуки з окремих атомів.

$$AB_n: E_{A-B} = (1/n) E_{\text{дис.}}$$

$$\text{CH}_4: E = 1647 \text{ кДж/моль}, E_{\text{C-H}} = 412 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{H}_2\text{O}: E = 924 \text{ кДж/моль}, E_{\text{O-H}} = 462 \text{ кДж/моль}$$

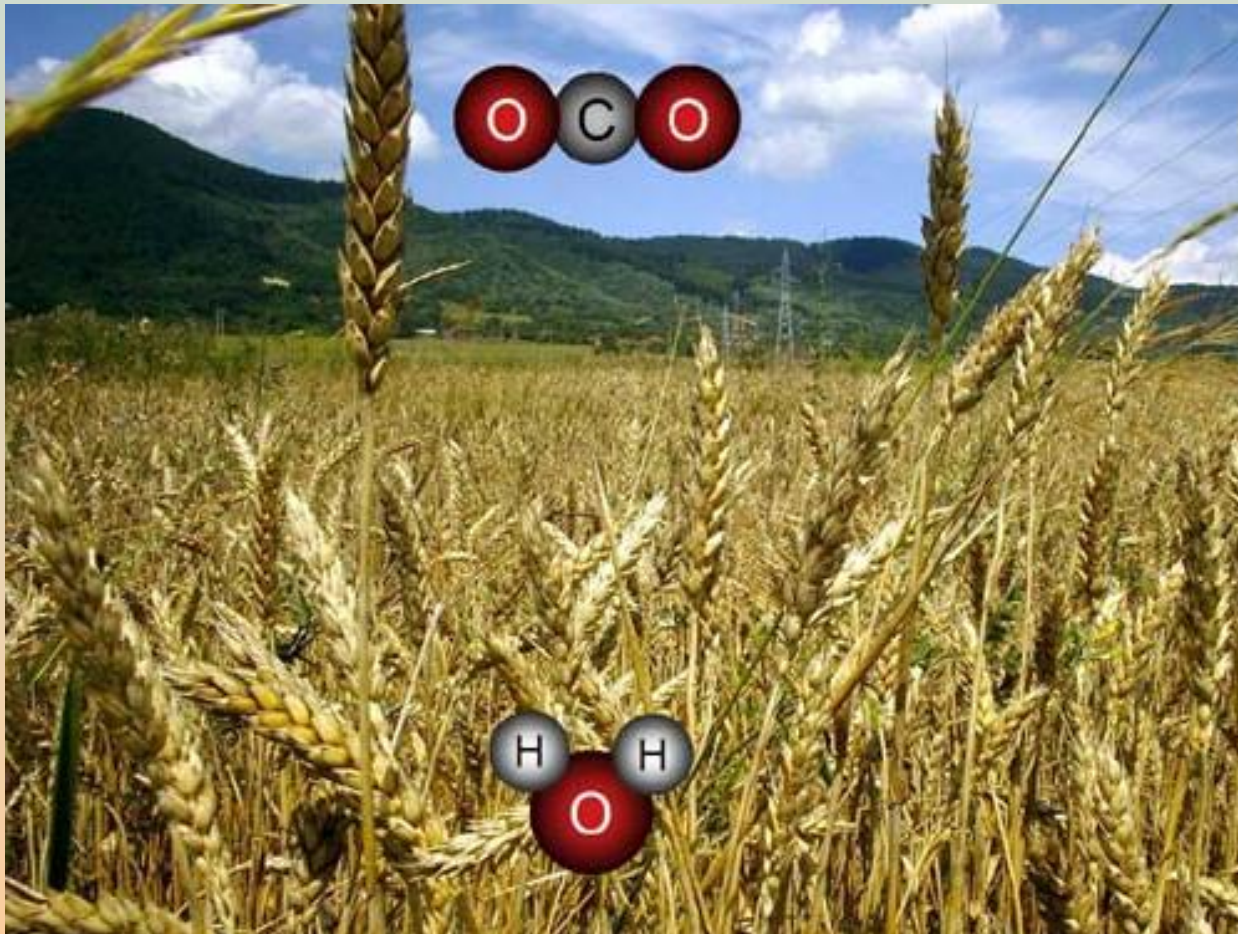
Кратність зв'язку – кількість електронних пар, які зв'язують два атоми.

Довжина зв'язку – відстань між центрами хімічно зв'язаних атомів.

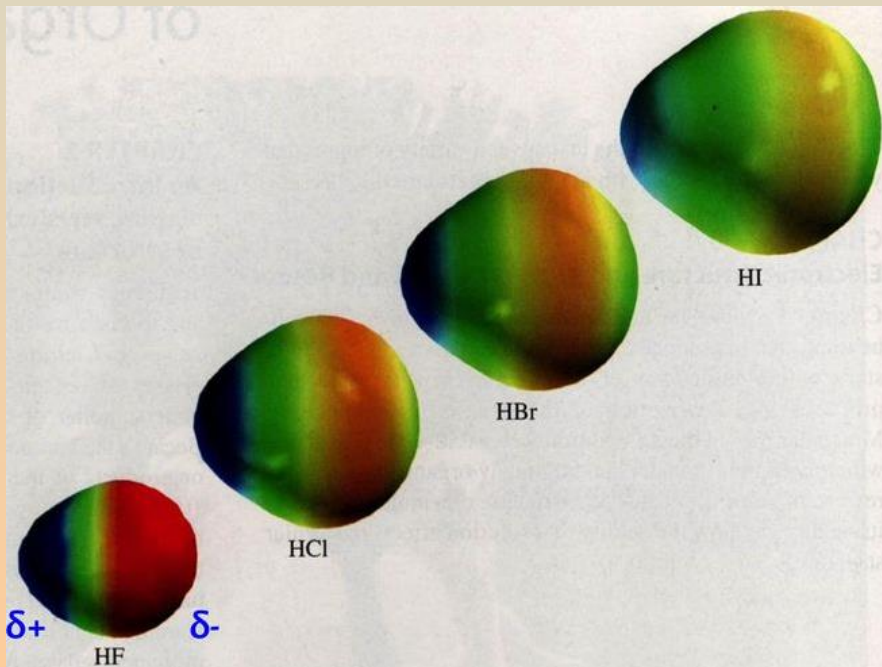
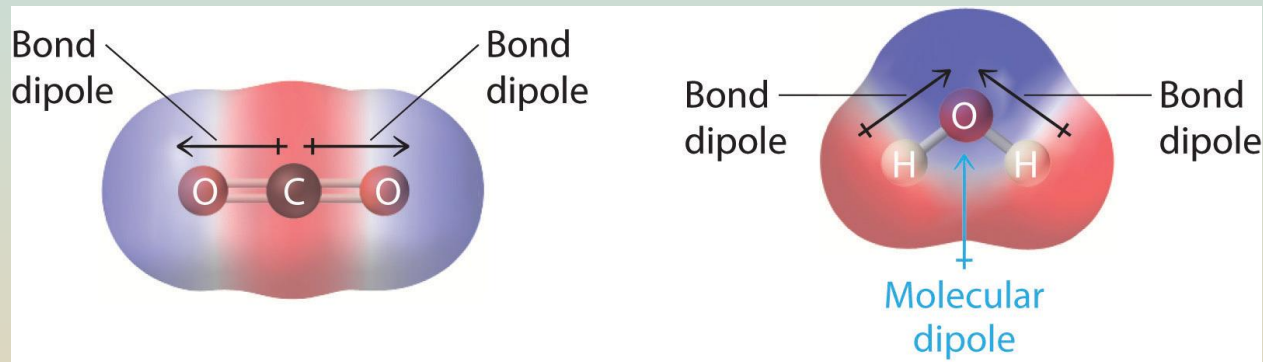


Валентний кут – кут між лініями, що проходять крізь ядра атомів.

Полярність зв'язку – зміщення електронної густини до атома з більшою електронегативністю.

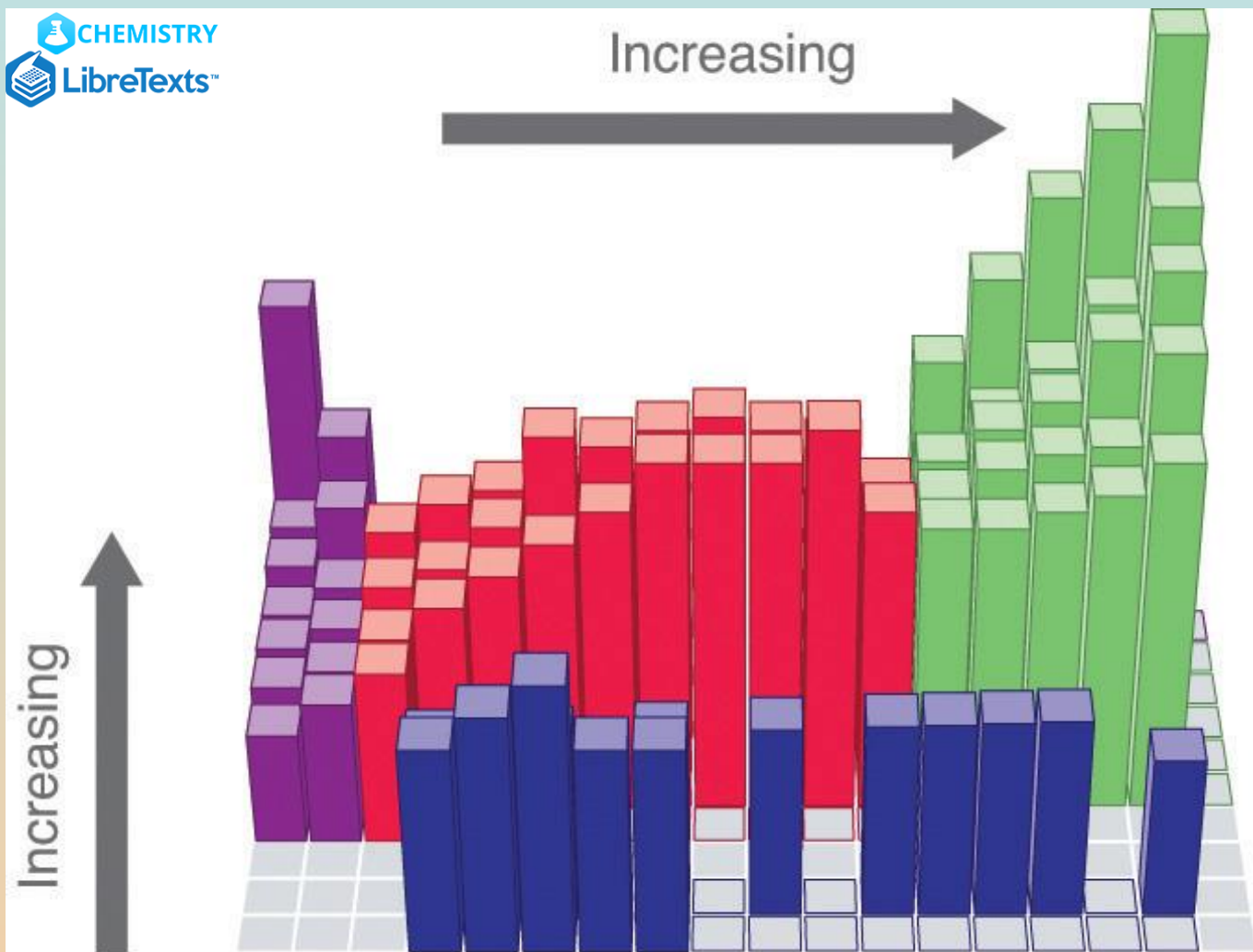


**Електричний диполь – сукупність двох рівних за абсолютною величиною різнойменних зарядів.
Характеристикою електричного диполя є дипольний момент.**



$$\mu = q \cdot l,$$
де q – величина заряду,
 l – відстань між зарядами

$$1 \text{ Д} \equiv 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл м}$$



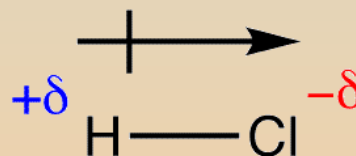
Electronegativity, χ

■ s block ■ p block ■ d block ■ f block

Сполука	Довжина зв'язку, нм	Різниця електро-негативностей	Дипольний момент, Д
H-F	0,092	1,9	1,82
H-Cl	0,127	0,9	1,03
H-Br	0,141	0,7	0,82
H-I	0,161	0,4	0,44



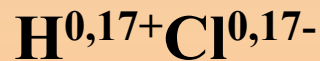
Петер Дебай
1884-1966

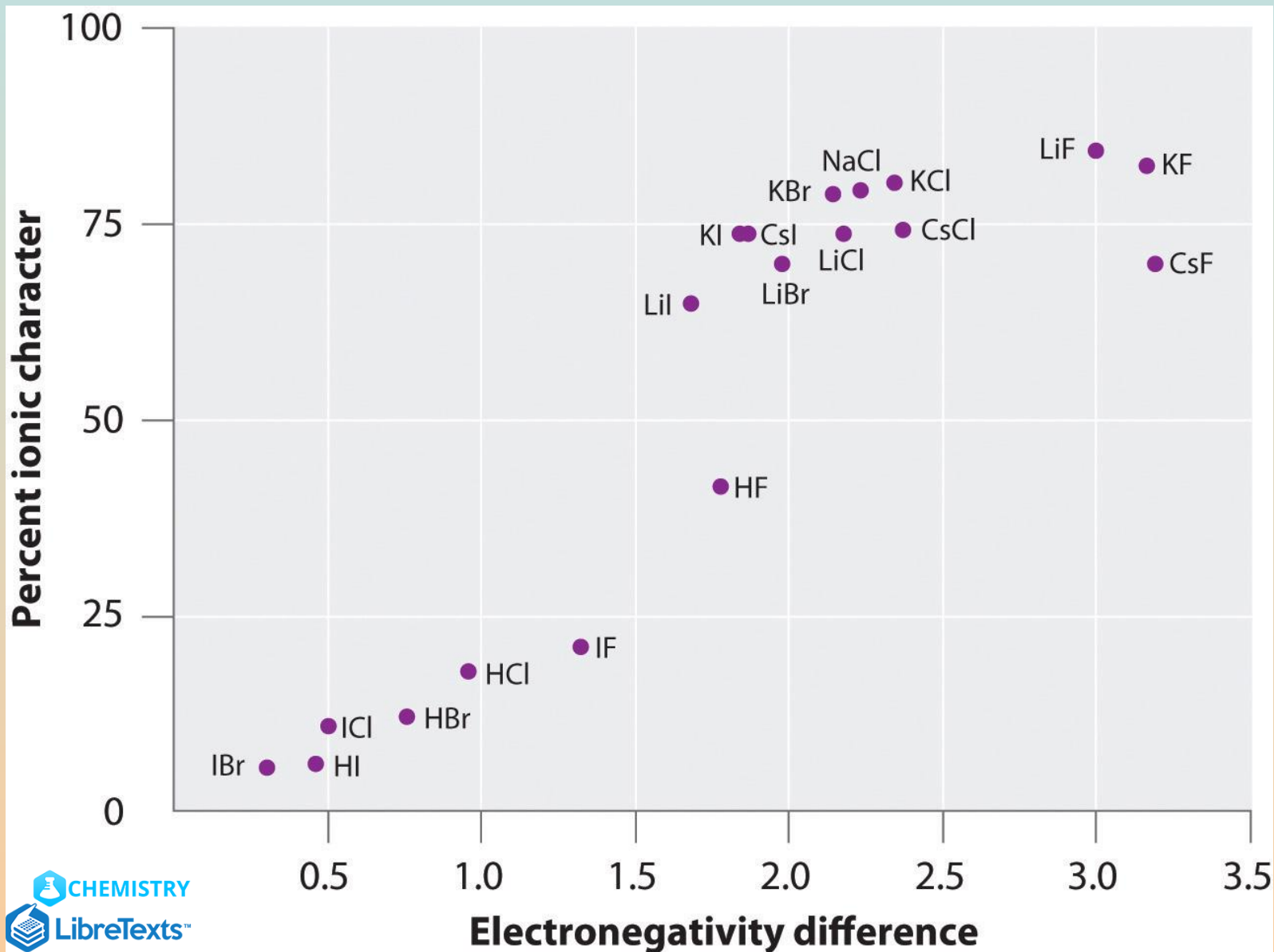


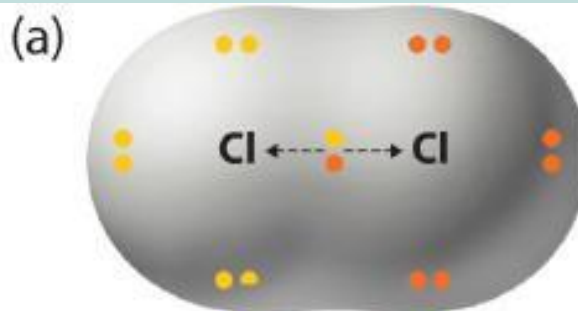
$$p = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,127 \cdot 10^{-9} = 20,34 \cdot 10^{-30} \text{ [Кл м]}$$

$$20,34 \cdot 10^{-30} / 3,336 \cdot 10^{-30} = 6,10 \text{ [Д]}$$

$$1,03 / 6,10 = 0,17$$

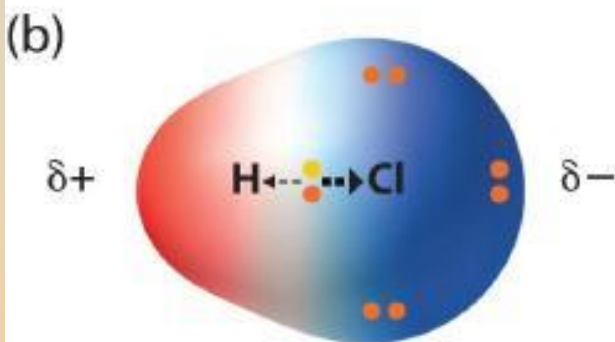






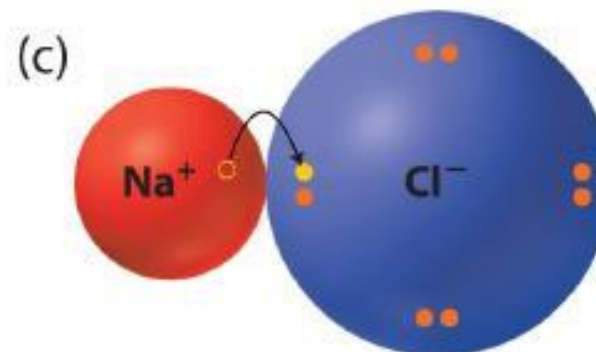
Nonpolar covalent bond

Bonding electrons shared equally between two atoms.
No charges on atoms.



Polar covalent bond

Bonding electrons shared unequally between two atoms.
Partial charges on atoms.



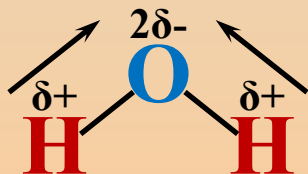
Ionic bond

Complete transfer of one or more valence electrons.
Full charges on resulting ions.

Різниця електронегативностей	Зв'язок
$0 \leq \Delta\chi < 0,4$	ковалентний неполярний
$0,4 \leq \Delta\chi < 2$	ковалентний полярний
$2 < \Delta\chi$	іонний

$$\Delta\chi = 1,7$$

50% ковалентного / 50% іонного



$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ Д} (6,17 \cdot 10^{-30} \text{ Кл м})$$

Na₂S₅:

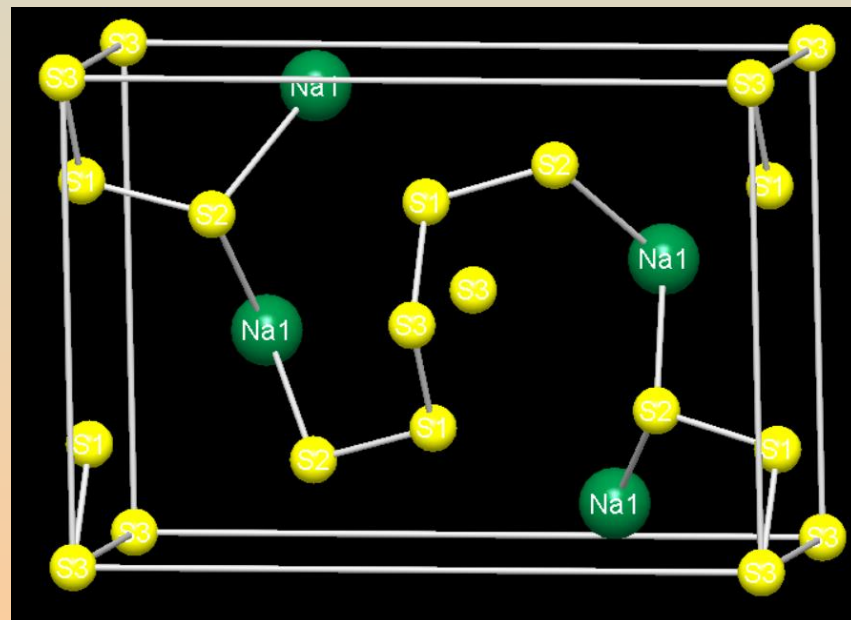
$$VEC_A = (1 \cdot 2 + 6 \cdot 5) / 5 = 32/5$$

$$n(A-A) = 40/5 - 32/5 = 8/5$$

поліаніоновалентна сполука

8 гомоатомних зв'язків

на 5 аніонів



Метод валентних зв'язків

Метод валентних зв'язків (метод валентних схем) (Гайтлер, Лондон, 1927) – метод наближеного розв'язання рівняння Шредінгера для багатоелектронних молекулярних систем. Ковалентний зв'язок здійснюється в результаті утворення спільних електронних пар у полі ядер обох атомів.

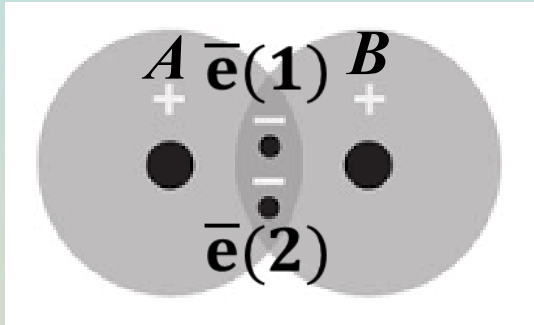


Вальтер Гайтлер
1904-1981



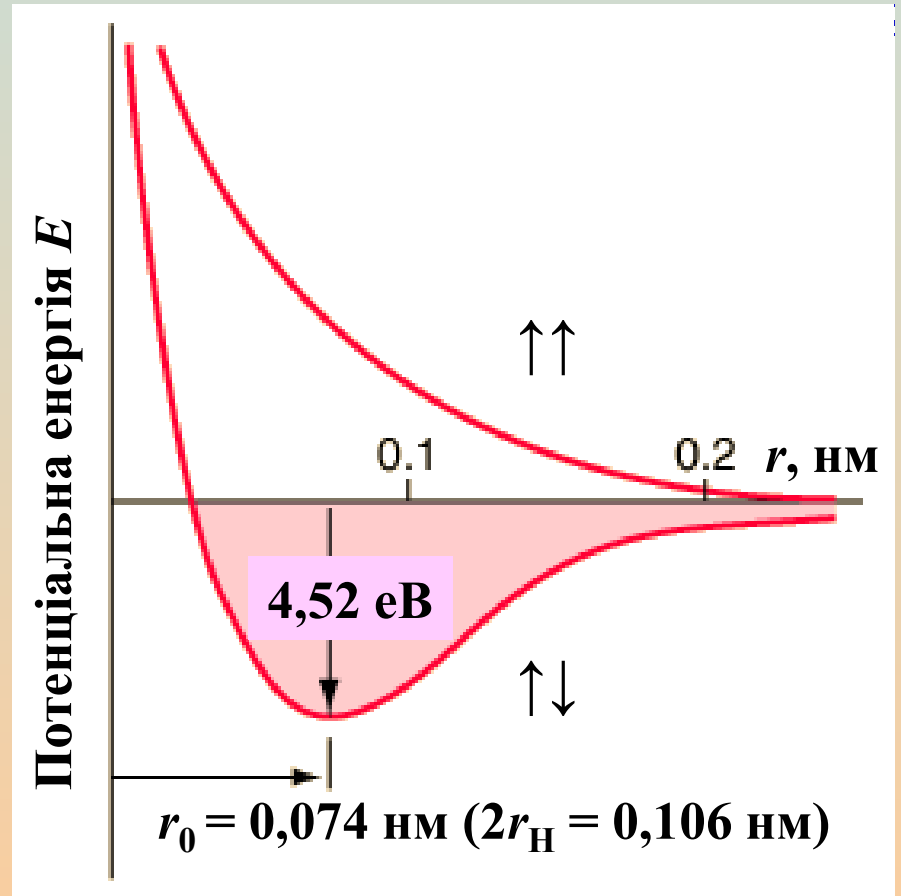
Фріц Лондон
1900-1954

Енергія молекули – кінетична та потенціальна енергія електронів і ядер. Кінетична енергія ядер ≈ 0 (наближення Борна-Оппенгеймера).

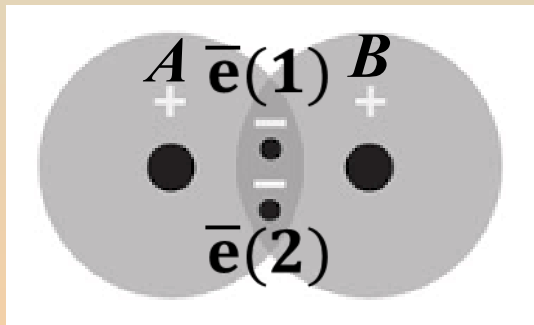


$$E_{\text{зв'язку}} = E_{\text{мін}} - E_0$$

- відштовхування між ядрами та електронами різних атомів;
- притягання кожного електрона до обох ядер.



1. Принцип локалізованих електронних пар: електрони з антипаралельною орієнтацією спінів спаровуються з утворенням двоелектронного, двоцентрового зв'язку.
2. Принцип максимального перекривання атомних орбіталей: чим повніше перекриваються орбіталі, тим міцніший зв'язок.



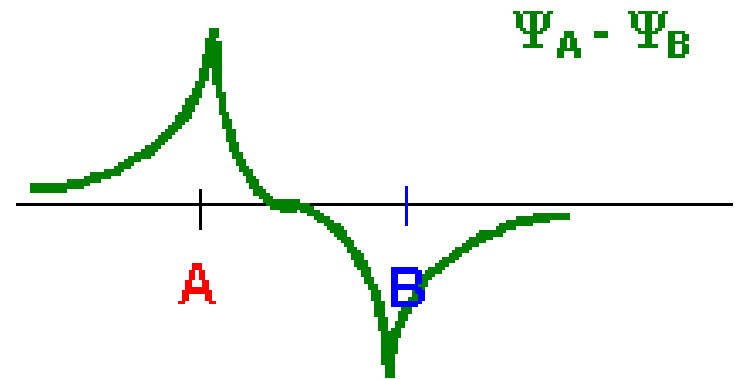
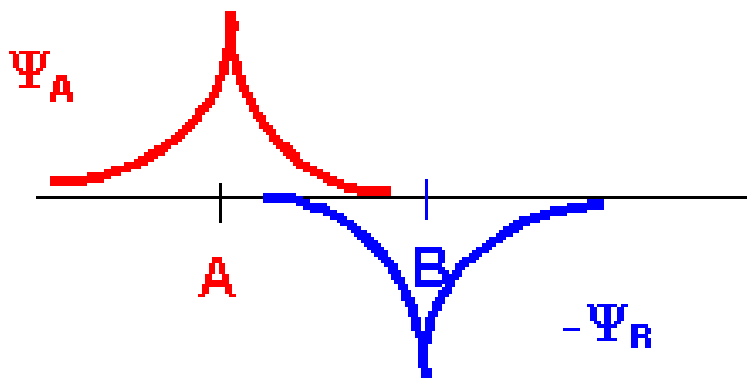
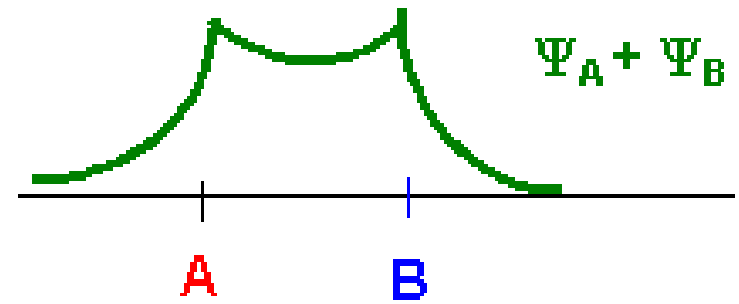
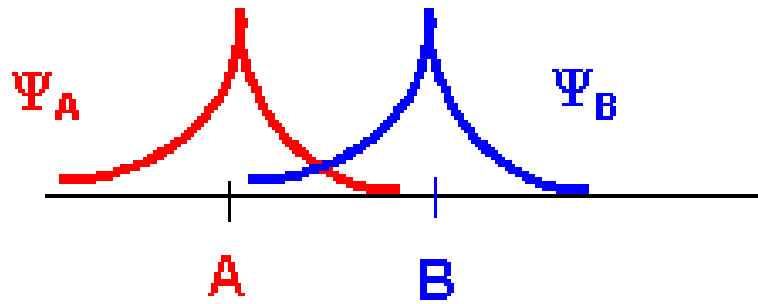
$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)$$

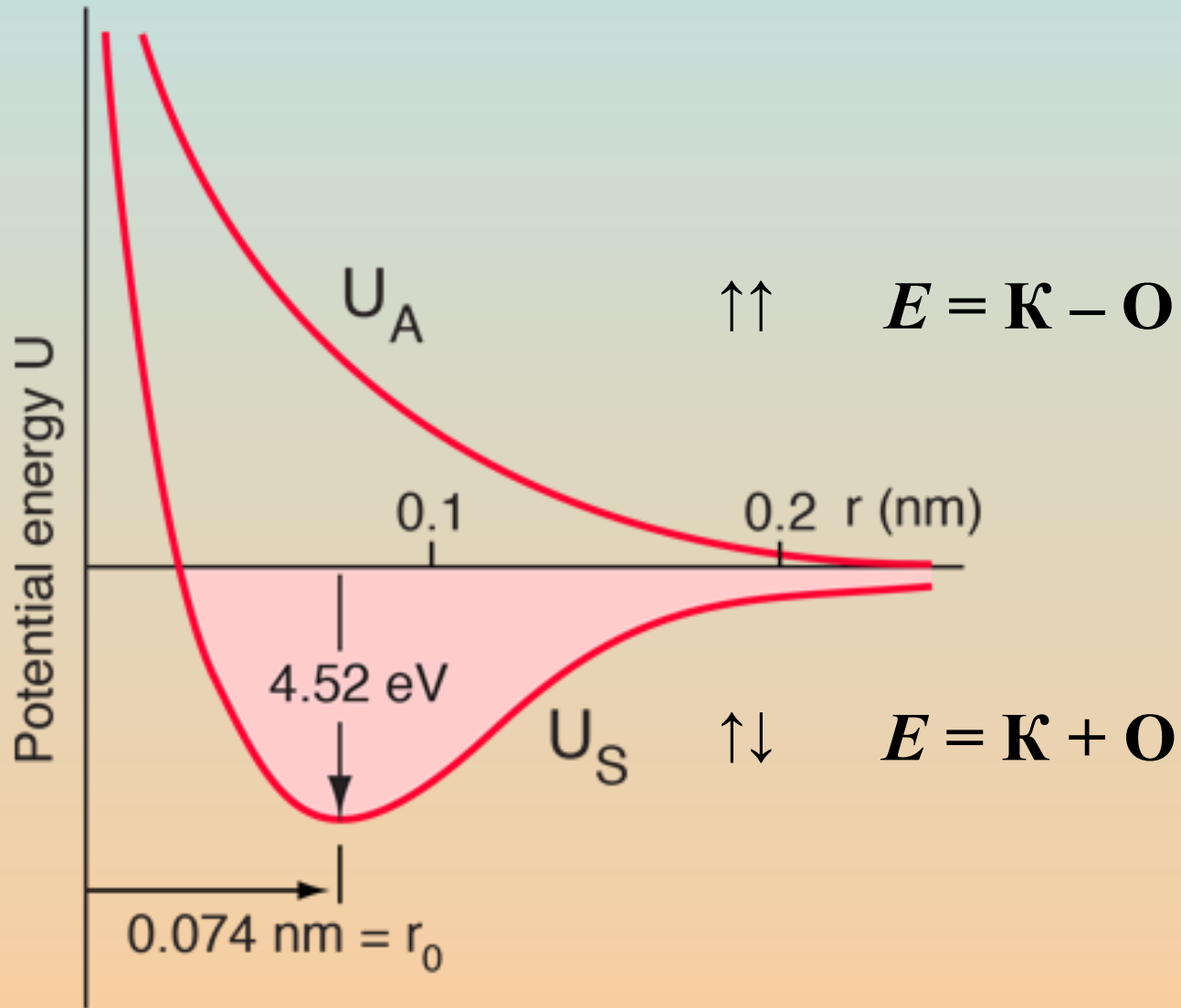
$$\psi = \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

$$E = \frac{K \pm O}{1 \pm \Pi^2}$$

K – кулонівський інтеграл,
O – обмінний інтеграл,
Π – інтеграл перекривання

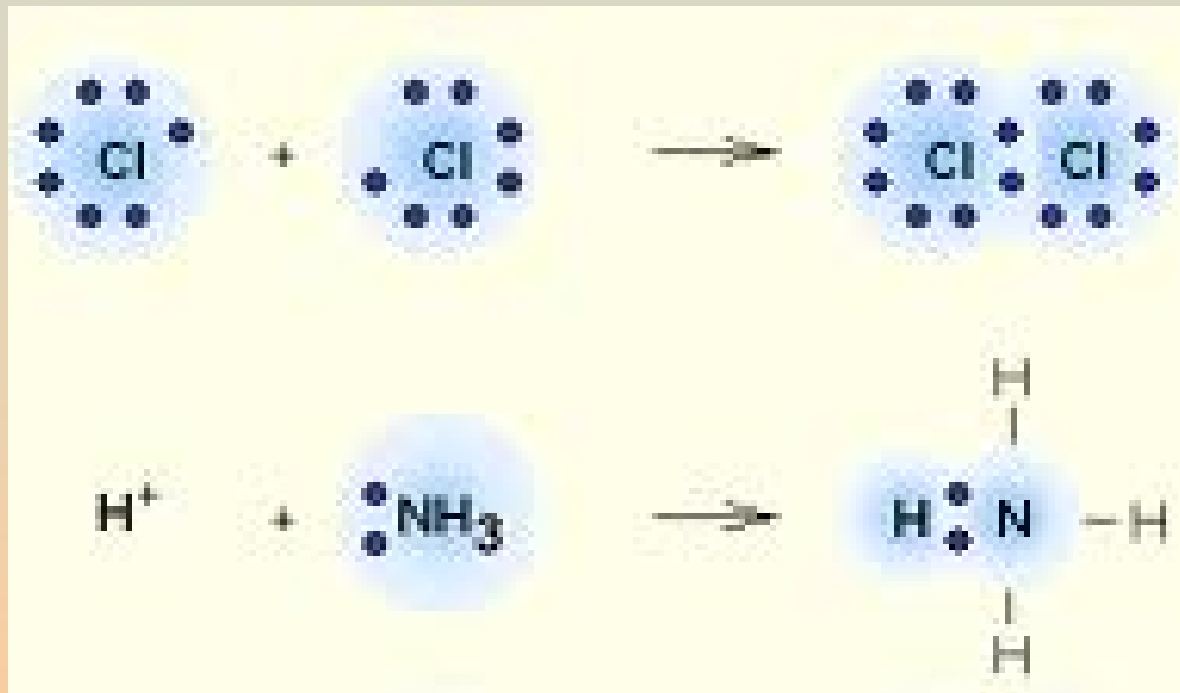




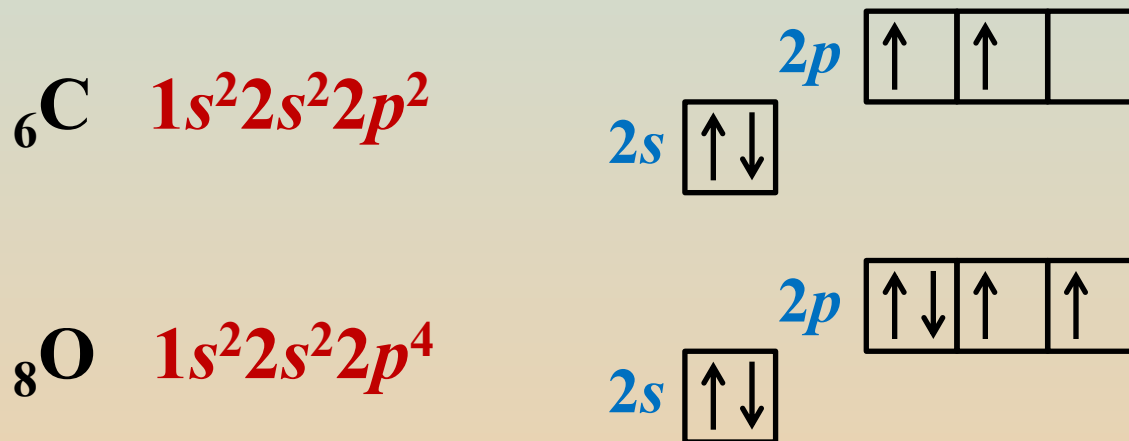
Механізми утворення ковалентного зв'язку:

1. Обмінний (рівноцінний).

2. Донорно-акцепторний.

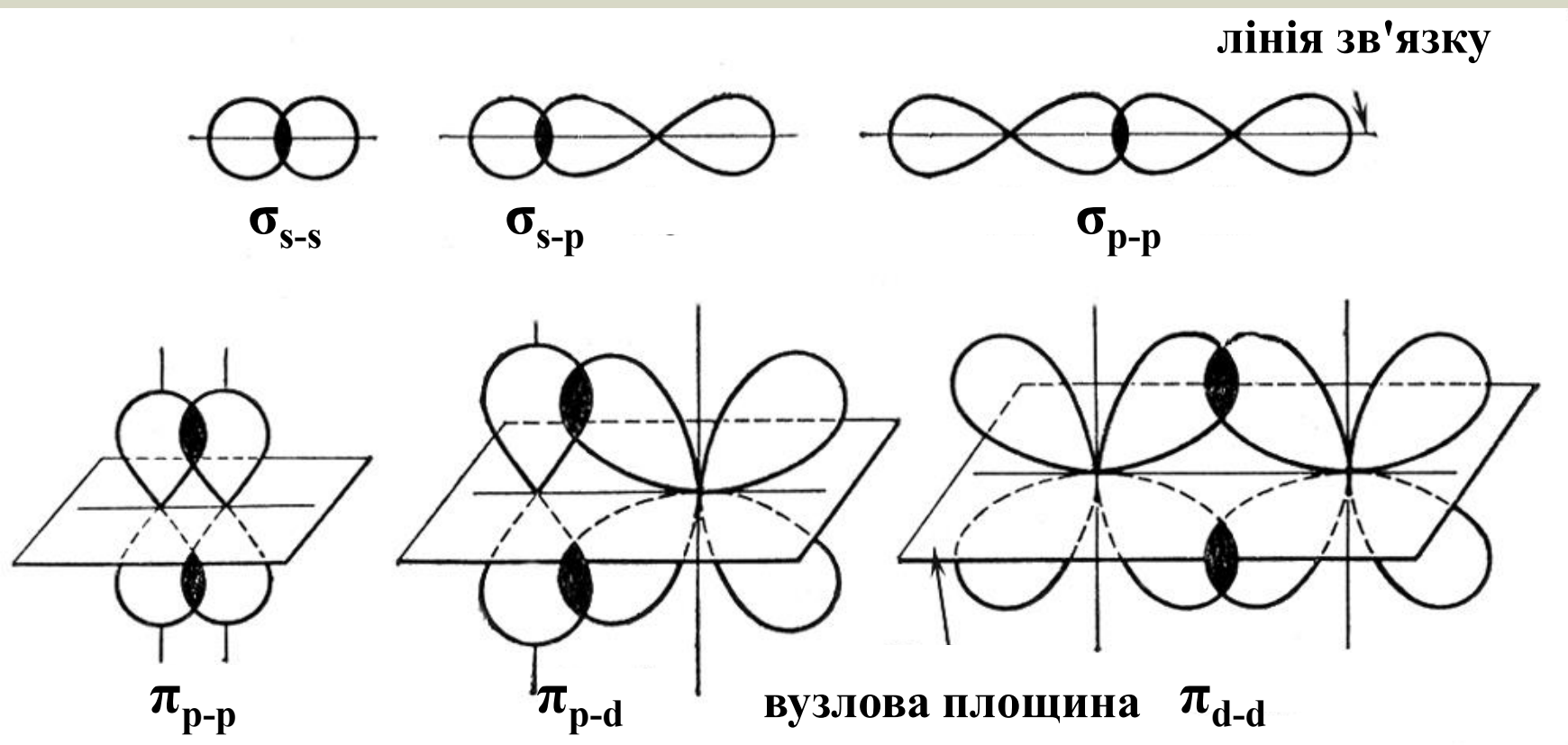


Насичуваність ковалентного зв'язку полягає в тому, що атом утворює обмежену кількість зв'язків.

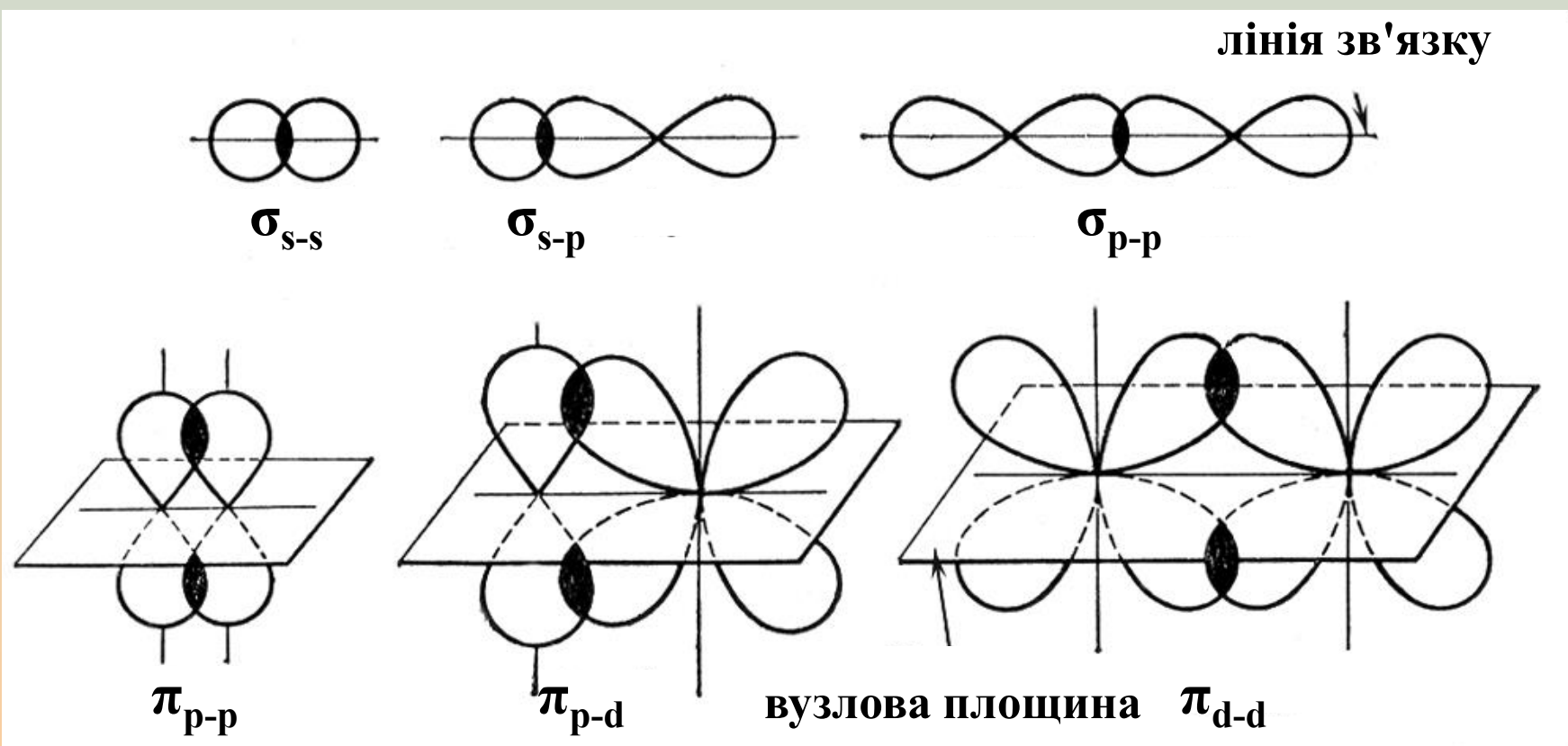


Напрявленість ковалентного зв'язку: в залежності від способу перекривання та симетрії утворених орбіталей розрізняють σ (сигма)-, π (пі)- та δ (дельта)-зв'язки.

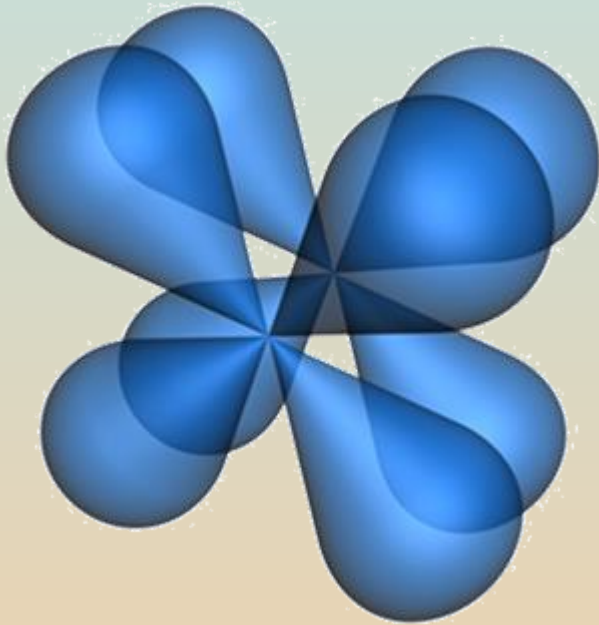
σ -зв'язок – перекривання орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує два ядра і збігається з віссю симетрії орбіталей.



π -зв'язок – перекривання орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра атомів.



δ -зв'язок – перекривання усіх пелюсток орбіталей, розміщених у паралельних площинах.



δ_{d-d}

***s*-орбіталі: σ -зв'язки**

***p*-орбіталі: σ - та π -зв'язки**

***d*-орбіталі: σ -, π - та δ -зв'язки**

