

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до організації самостійної роботи студентів за темою
«ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА НАЙПРОСТІШИХ МОЛЕКУЛ»

Харків 2025

Методичні вказівки до організації самостійної роботи студентів за темою «Хімічний зв'язок та будова найпростіших молекул» для студентів хімічних спеціальностей денної та заочної форм навчання / уклад. Волобуєв М.М., Ярошок Т.П., Ведь М.В., Сінческул О.Л. – Харків: НТУ «ХП», 2025. – 35 с.

Укладачі: М.М. Волобуєв
Т.П. Ярошок
М.В. Ведь
О.Л. Сінческул

Рецензент проф. В.В. Іванов

Кафедра загальної та неорганічної хімії

Вступ

Тема «Хімічний зв'язок і будова молекул» входить до курсу «Хімія» багатьох спеціальностей різних факультетів НТУ «ХП». Її вивчення є необхідною вимогою опанування названого курсу, особливо для студентів хімічних спеціальностей.

Методичні вказівки розраховані на студентів різного рівня підготовки і попередньої освіти. Матеріал, викладений на сторінках посібника, виходить у деяких розділах за межі програм. Це пояснюється прагненням авторів відтворити у студента цілісну картину з розглянутих питань. Тому перед вивченням матеріалу посібника необхідно ознайомитися з програмою курсу, а також з матеріалом базового підручника (краще декількох). Це сприяє більш легкому засвоєнню теми у необхідному обсязі та більш ґрунтовному її розумінню. Методичні вказівки містять завдання, які дозволяють зорієнтувати студента на той чи інший рівень знань.

Під *хімічним зв'язком* ми будемо розуміти вид міжчастинкової взаємодії, що зумовлений перекриванням електронних хмар взаємодіючих частинок.

Хімічний зв'язок у молекулах характеризується енергетичними та структурними параметрами. Під *енергією зв'язку* ($E_{зв}$) розуміють мінімальну роботу (енергію), яка потрібна для розриву певного зв'язку. За-

звичай енергію зв'язку $A - B$ отримують з експериментальних даних про енергетику процесу $AB_n \rightarrow A + nB, Q$. Енергія зв'язку в такому випадку дорівнює $E_{\text{зв}} = Q/n$. Наприклад, $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}, Q = 1647 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{зв}}(\text{C} - \text{H}) = 412 \text{ кДж/моль}$. Чим більше енергія, тим зв'язок міцніший. Очевидно, що енергія зв'язку даного атома з елементами однієї підгрупи Періодичної системи зменшується із збільшенням порядкового номера останніх. Адже електронні хмари, які беруть участь в утворенні зв'язку, відчувають тим менший вплив, чим більше їх розмір (віддалення від ядра атома).

Другою фундаментальною характеристикою зв'язку є його довжина. *Довжина зв'язку* – рівноважна відстань між центрами атомів, що взаємодіють. Слід мати на увазі, що довжина одного й того ж зв'язку в різних молекулах може відрізнятися. Під кутом між зв'язками розуміють такий кут, який утворений між лініями зв'язку сусідніх атомів (рис. 1).

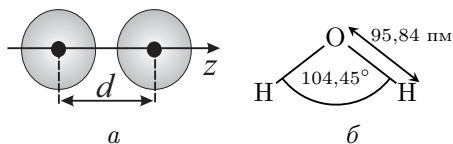


Рисунок 1 – Геометричні характеристики зв'язку: a – довжина зв'язку; b – довжина зв'язку та кут між зв'язками у молекулі H_2O

З двох методів опису хімічного зв'язку більш наочним для хіміка та простим щодо розуміння результатів є метод валентних зв'язків. Саме цей метод дозволяє доволі просто спрогнозувати геометричну форму простих за будовою молекул. Інший метод опису зв'язку – метод молекулярних орбіталей – використовують у комп'ютерних розрахунках. Він дозволяє отримати набагато більше важливої інформації щодо будови молекул та більш складних систем, ніж метод валентних зв'язків, але поступається останньому в плані наочності.

1. Метод валентних зв'язків

1.1. Загальні положення

В основі метода валентних зв'язків (ВЗ) лежить припущення про те, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за рахунок

однієї або декількох спільних електронних пар. Утворений за рахунок спільних електронних пар зв'язок називається *ковалентним*.

У методі ВЗ, на відміну від метода молекулярних орбіталей, зв'язок є локалізованим та двоелектронним. У випадку, коли пара атомів зв'язана декількома електронними парами, мова йде про *кратний зв'язок* (подвійний, потрійний). Для позначення ковалентного зв'язку в структурних формулах використовують рисочку або двокрапку $\text{H} - \text{H}$, $\text{H} : \text{H}$; $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$.

Здатність атома утворювати ковалентні зв'язки називається *валентністю*. Кількісно валентність атома визначається загальною кількістю зв'язків, які утворює даний атом з іншими атомами у сполуці. Наприклад: $\overset{\text{I}}{\text{H}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}$, $\overset{\text{I}}{\text{H}}_2\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$, $\overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_3$.

1.2. Визначення геометрії найпростіших частинок

Для визначення геометрії частинки (молекули або іона) типу AB_n використовують уявлення про гібридизацію атомних орбіталей (АО) центрального атома А. Під центральним атомом розуміють той, що утворює у частинці найбільшу кількість зв'язків. Як правило (але не завжди), такий атом має найбільший за модулем ступінь окиснення, або при однаковій з оточуючими атомами кількості зв'язків більшу кількість валентних електронів. Так, у C_2H_2 центральним атомом буде атом карбону, який має 4 валентних електрони, тоді як у гідрогена такий електрон усього один. Слід розуміти, що гібридизація не є реальним фізичним процесом, а використовується лише як ефективний та простий засіб визначення геометрії хімічної частинки.

У будь-якій молекулі AB_n завжди існує n зв'язків σ типу. Тип зв'язків визначається характером перекривання АО, а саме місцем розташування області підвищеної електронної густини (рис. 1.1).

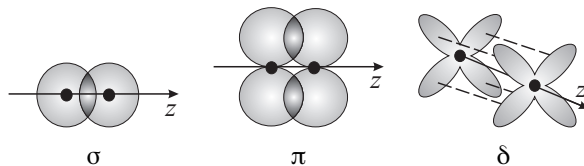


Рисунок 1.1 – Приклади утворення зв'язків різного типу

Ковалентний зв'язок спрямований у бік максимального перекриття електронних хмар атомів, що взаємодіють. За спрямованістю розпізнають σ , π та δ зв'язки. Якщо підвищення електронної густини спостерігається уздовж осі, що проходить крізь ядра атомів, то зв'язок належить до σ типу. Коли електронна густина зв'язку концентрується над та під цією лінією, то він належить до π типу. δ зв'язок утворюється при перекриванні по площині, що перпендикулярна лінії зв'язку. Існує певний зв'язок між симетрією електронної хмари та типом зв'язку, що утворюється (табл. 1.1):

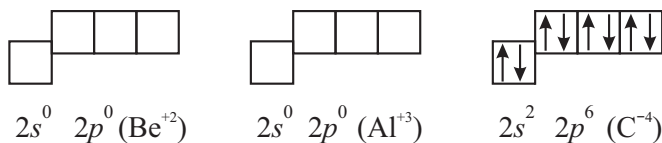
Таблиця 1.1 – Зв'язок між типом атомних орбіталей та типом утвореного зв'язку

Тип зв'язку	АО, що можуть утворювати
σ	s, p, d, f
π	p, d, f
δ	d, f

Атомні орбіталі центрального атома (у кількості n), що беруть участь в утворенні σ зв'язків, гібридизуються. Під гібридизацією розуміють уявний процес змішування АО різних типів з утворенням однакових за формою та енергією гібридних АО. Визначивши тип гібридизації центрального атома, можна вказати форму частинки, бо кожному типу гібридизації відповідає певна геометрія розташування атомів у частинці. Визначення типу гібридизації АО може складатися з таких етапів:

1. З'ясовують ступінь окиснення центрального атома у частинці, наприклад, Be^{+2} , CH_4^{-4} , AlF_3^{+3} .

2. Записують електронографічну формулу іона, що утворений з центрального атома у відповідному ступені окиснення:



Наприклад, для утворення двох зв'язків іона Be^{+2} потрібно 2 АО, і цими орбіталями будуть одна s та одна p . Тип гібридизації АО записують як перелік вихідних АО, причому кількість АО кожного виду, що беруть участь у гібридизації, вказується верхнім індексом. Таким чином, тип

гібридизації Be^{+2} у BeCl_2 записується як sp (індекс 1 опускається). Для утворення трьох зв'язків іоном Al^{+3} потрібно мати 3 орбіталі: одну s та дві p . Тип гібридизації у цьому випадку – sp^2 . Аналогічним шляхом можна дійти висновку, що типом гібридизації атома карбону (C^{-4}) у CH_4 буде sp^3 .

3. Визначають тип гібридизації АО центрального елемента. Гібридизуються вільні АО катіона (Be^{+2} , Al^{+3}) або заповнені АО аніона (C^{-4}) у порядку збільшення енергії АО: спочатку s орбіталі, потім p та d орбіталі.

4. Встановлюють геометричну форму молекули або іона відповідно до таблиці 1. З таблиці видно, що sp^3 гібридизації центрального атома відповідає тетраедрична форма молекули (CH_4), а sp і sp^2 гібридизації – лінійна та трикутна форми (BeCl_2 і AlF_3). На рис. 1.2 представлено вигляд АО, що знаходяться у стані sp , sp^2 та sp^3 гібридизації.

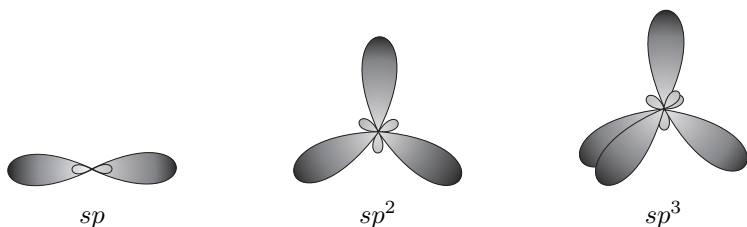


Рисунок 1.2 – Розташування у просторі гібридизованих АО центрального атома

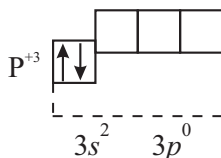
1.3. Деформовані правильні фігури

Тип гібридизації визначає форму лише частинок AB_n , але іноді на основі викладеного підходу можна визначити форму й більш складних частинок. Наприклад, молекулу хлороформу CHCl_3 можна розглядати як молекулу тетрахлоретану (CCl_4), у якій один атом хлору замінено на атом гідрогену. Тип гібридизації АО карбону в обох цих молекулах однаковий, бо незмінною є кількість зв'язків, що утворює центральний атом. Тому форма молекул CHCl_3 та CCl_4 подібна – тетраедрична. Але якщо у метані усі чотири зв'язки однакові, то у CHCl_3 один зв'язок відрізняється своєю довжиною. Тому правильна тетраедрична форма молекули тетрахлоретану трансформується до пірамідальної у хлороформі.

Молекули з однаковим центральним атомом та однаковою кількістю σ зв'язків зазвичай мають схожу форму. Іони з подібною електронною будовою мають однакову геометрію молекул виду AB_n . Так, молекули $SiCl_4$ і $TiCl_4$ є правильними тетраедрами, тому що іони Si^{4+} та Ti^{4+} , які їх утворюють, мають подібну електронну структуру: $3s^0 3p^0$ у Si^{4+} , $4s^0 4p^0$ у Ti^{4+} .

1.4. Гібридизація за участю неподілених електронних пар

Якщо у центрального атома на зовнішньому енергетичному рівні є електронні пари, що не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку (повністю заселені АО та АО з одним електроном), то їх треба враховувати при визначенні типу гібридизації. При цьому тип молекули змінюється від AB_n до $AB_n E_l$, де l – кількість неподілених електронних пар центрального атома. Наприклад, PCl_3 :

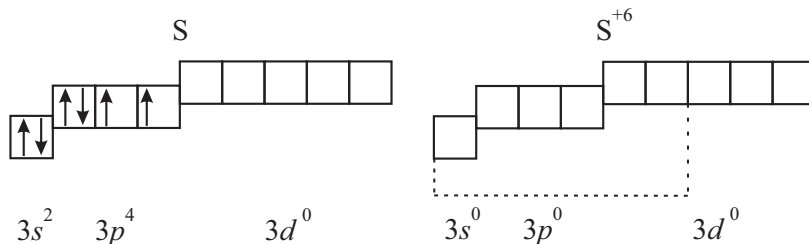


Заповнена $3s$ АО належить до того ж енергетичного рівня, що й незаповнені $3p$ АО. Тип молекули PCl_3 не AB_3 , а $AB_3 E$, тому тип гібридизації – sp^3 і молекула повинна мати тетраедричну геометрію. Однак в одній з вершин тетраедра знаходиться не атом Cl , а неподілена електронна пара. Виключаючи цю пару з отриманої фігури (тетраедра), доходимо висновку, що молекула є тригональною пірамідою. Кути між зв'язками у цій піраміді близькі до тетраедричних, бо центральний атом знаходиться у стані sp^3 гібридизації.

1.5. Гібридизація за участю d орбіталей

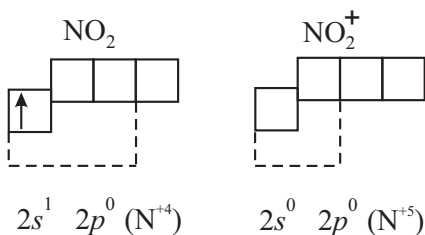
В атомів елементів третього періоду з'являється d підрівень, який починає заповнюватись електронами лише в елементів 4-го періоду. Однак (з точки зору методу ВЗ) АО цього підрівня можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку з огляду на незначну різницю в енергії p та d підрівнів. Наприклад, у гексафториді сульфуру SF_6

центральный атом утворює шість зв'язків за рахунок однієї s , трьох p та двох d АО:

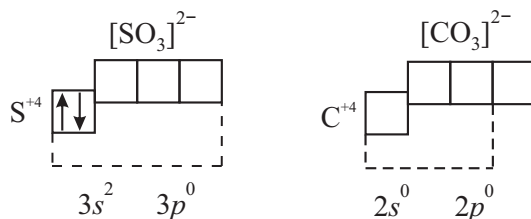


Тип гібридизації – sp^3d^2 , а відповідна форма молекули – октаедр (Додаток А).

Описаний вище підхід можна використовувати при визначенні геометрії не тільки молекул, а й іонів. Наприклад, у частинках NO_2 і NO_2^+ центральний атом має різну гібридизацію АО:



З наведеного прикладу видно (Додаток А), що молекула NO_2 має кутову форму (sp^2 гібридизація за типом AB_2E), а іон NO_2^+ – лінійну (sp гібридизація). Іншим прикладом є іони SO_3^{2-} та CO_3^{2-} , які на перший погляд повинні мати однакову геометрію. Але у першому випадку АО сульфуру гібридизовані за sp^3 типом, тоді як АО карбону знаходяться у стані sp^2 гібридизації:



Якщо атом з певною гібридизацією АО має вакантні або повністю заповнені АО, він може брати участь в утворенні додаткових зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Наприклад, молекули NH_3 та BF_3 мають заповнену (NH_3) та вакантну (BF_3) АО, які беруть участь в утворенні додаткового зв'язку:

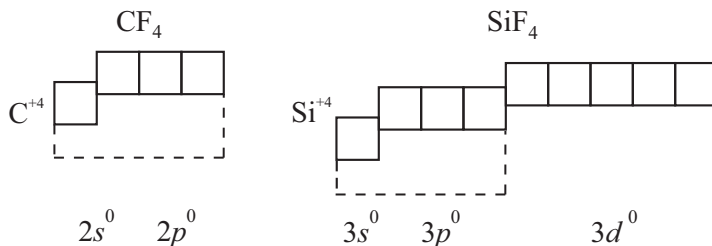


Наявність вільних АО у атомів призводить, як правило, до появи великої групи сполук – координаційних, або комплексних. Ці сполуки вивчають окремо, однак основні принципи їх утворення можна зрозуміти на підставі вищевикладеного матеріалу.

Наприклад, розглянемо питання про можливість існування частинок CF_6^{2-} та SiF_6^{2-} . Їх утворення пов'язане з процесами приєднання до нейтральної молекули аніонів, які можуть виступати донорами електронної пари



Для утворення координаційної частинки центральний атом повинен мати відповідну кількість вакантних АО. З'ясуємо, чи є такі АО в атомах карбону та силіцію, які вже знаходяться у стані sp^3 гібридизації в сполуках CF_4 та SiF_4 :



Наявність на другому енергетичному рівні ($n = 2$) лише чотирьох АО – однієї s та трьох p – приводить до того, що карбон, у якого

цей рівень є валентним, має максимальну валентність 4 та вичерпує її вже у сполуці CF_4 . Тому утворення CF_6^{2-} неможливе. На відміну від карбона, у силіцію валентним є третій енергетичний рівень, на якому окрім s та p підрівнів існує ще d підрівень з п'ятьма вакантними АО. Тому sp^3 гібридизація атома Si у сполуці SiF_4 не вичерпує валентних можливостей силіцію, і утворення SiF_6^{2-} цілком можливе. При цьому атом Si знаходиться у стані sp^3d^2 гібридизації.

Розглянуті щойно зв'язки належали до σ типу, бо виникнення нового зв'язку супроводжувалося появою нового атома в оточенні центрального. Якщо утворення зв'язку не супроводжується появою нового атома, то цей зв'язок належить до π (або δ) типу. Для утворення кратних зв'язків необхідно, щоб атоми після утворення σ зв'язків мали невикористані валентні можливості. Загальна кількість зв'язків у молекулі AB_n при наявності кратних зв'язків завжди перевищує n .

Наприклад, у молекулі CO_2 атом карбону знаходиться у стані sp гібридизації, але при цьому в нього залишаються дві негібридизовані АО p типу. У кожного з атомів оксигену є повністю заповнені АО, котрі здатні утворити додатковий π зв'язок.

Поява у частинці π зв'язків не впливає на її геометрію, а лише зменшує відстань між атомами, що утворюють цей зв'язок. Так, у молекулі POCl_3 між атомами P та O утворюється додатковий π зв'язок за рахунок неподіленої електронної пари атома оксигену і вакантної АО d типу атома фосфору. Однак ані тип гібридизації, ані форма молекули при цьому не змінюються.

Взагалі ж молекули з π зв'язками є межею придатності методу ВЗ. Будова деяких молекул з π зв'язками, а також з електронodefіцитними зв'язками не може бути пояснена у рамках класичного методу ВЗ, хоча легко пояснюється з позицій методу молекулярних орбіталей.

1.6. Полярність хімічного зв'язку та молекул

Визначення полярності хімічного зв'язку базується на врахуванні відносної електронегативності (ВЕН) елементів, що його утворюють. При цьому слід розуміти, що електронегативність не є фізичною величиною, яку можна безпосередньо виміряти; ця величина досить умовна. ВЕН (χ) розраховують як напівсуму енергії іонізації та спорідненості атома до електрона.

Якщо зв'язок утворений атомами з різною ВЕН, то електронна пара, що відповідає цьому зв'язку, зміщується в бік атома з більшою ВЕН. На цьому атомі накопичується надлишок негативного заряду, тоді як у партнера по зв'язку спостерігається саме такий надлишок позитивного заряду. Подібний перерозподіл електронної густини можна описати за допомогою вектора дипольного моменту ($\vec{\mu}$, Кл · м):

$$\vec{\mu} = \delta \vec{d},$$

де δ – ефективні заряди на атомах, $\vec{d}$ – вектор зв'язку, що направлений від атома з негативним зарядом до атома з позитивним зарядом.

Якщо невідомо $|\vec{d}|$ (тобто довжина зв'язку невідома), полярність зв'язку можна оцінити через різницю ВЕН атомів (табл. 1.2), що його утворюють. Виходячи з ВЕН елементів, різницю ВЕН двох атомів обчислюють як $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$. Мірою полярності ковалентного зв'язку є величина $\Delta\chi$.

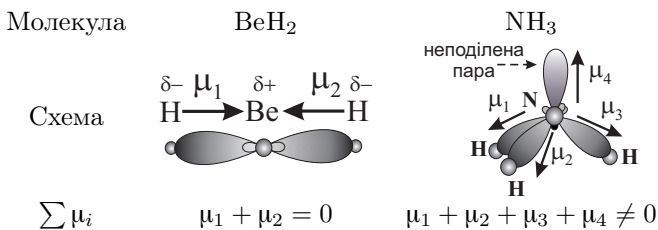
Таблиця 1.2 – Зв'язок між $\Delta\chi$ та типом утвореного зв'язку

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
% іон.	0	6	22	43	50	63	79	89
Тип	неполярний		полярний			іонний		

Наприклад:

χ	3,0	3,0	2,5	4,0	0,7	2,8	3,0	3,0
Зв'язок	Cl – Cl		S – F		Cs – Br		N – Cl	
$\Delta\chi$	0		1,5		2,1		0	
Тип зв'язку	неполярний		полярний		іонний		неполярний	
Приклад	Cl ₂		SF ₆		CsBr		NCl ₃	

Визначивши полярність окремих зв'язків у молекулі, можна встановити наявність у неї дипольного моменту. Для цього треба скласти вектори дипольних моментів окремих зв'язків за правилами векторної алгебри (правило «трикутника»), враховуючи, що взаємне розташування векторів дипольного моменту окремих зв'язків визначається геометрією молекули.



Неполярними можуть бути лише високосиметричні молекули, навіть якщо зв'язки між атомами у молекулі полярні. Отже CH_4 така ж само неполярна молекула, як і CF_4 , але полярність зв'язків у цих молекулах суттєво відрізняється.

2. Метод молекулярних орбіталей

2.1. Загальні положення

Метод молекулярних орбіталей (МО) є квантовохімічним методом опису хімічного зв'язку, в основі якого лежить розв'язання рівняння Шредингера у тому чи іншому наближенні. У цьому методі молекули та інші багатоатомні системи (іони, радикали) розглядають як «багато-ядерні атоми». Електрони у таких системах знаходяться у полі дії всіх ядер, тобто розташовані на орбіталях, що охоплюють усю частинку (молекулу). Ці орбіталі відповідно називають молекулярними. МО мають деякі спільні риси з АО. Наприклад, стан електрона на МО, так само як і на АО, визначається правилами Хунда та Паулі, а також принципом мінімуму енергії.

Виходячи з того, що атоми будь-якої молекули здатні існувати окремо і характеризуються певним набором АО, розумно припустити, що МО молекули є комбінацією АО її складових – атомів. Визначення МО є досить складною математичною процедурою навіть якщо відомі усі складові частини МО (у методі молекулярних орбіталей як лінійної комбінації атомних орбіталей – МО ЛКАО – ними є АО атомів, що складають молекулу). Але, не вдаючись до математичних розрахунків, можна отримати деякі результати на якісному рівні.

Хвильова функція Ψ , яка є рішенням рівняння Шредингера, може мати один з двох знаків: $+$ або $-$. Це не має принципового значення для розподілу електронної густини у просторі, адже фізичний зміст має

лише Ψ^2 . Але при утворенні хімічного зв'язку електронні хмари (АО) перекриваються, що відповідає математичній операції додавання. При взаємодії двох АО, яким відповідають функції Ψ_1 та Ψ_2 , в області їх перекривання можливі два випадки:

- а) функції мають однакові знаки;
- б) знаки функцій різні.

Для кращого розуміння наслідків перекривання АО слід пригадати, що Ψ описує хвилю. Взаємодія двох хвиль може бути описана за допомогою інтерференційної картини: дві хвилі підсилюють одна одну коли їх фази співпадають. Подібна ситуація спостерігається для хвильових функцій. У випадку а) електронна густина підвищується в області перекривання АО, а у випадку б) – навпаки. МО, що утворені за типом а), називають зв'язувальними, а за типом б) – розслаблювальними. За типом перекривання МО класифікують аналогічно до АО, тобто існують σ , π та δ МО (див. рис. 1.1). Сказане ілюструє рисунок 2.1.

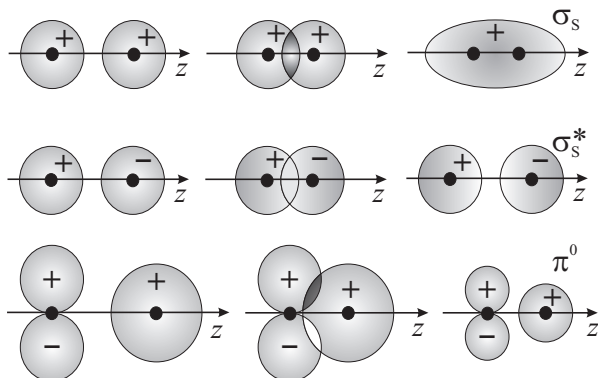


Рисунок 2.1 – Механізм утворення зв'язувальних (σ_s), розслаблювальних (σ_s^*) та незв'язувальних (π^0) молекулярних орбіталей

Таким чином, АО можуть утворювати зв'язувальні, розслаблювальні та незв'язувальні МО. Останні фактично відповідають таким АО, що не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку.

Загальні правила, що використовуються у методі МО:

- МО утворюються з АО взаємодіючих атомів, при цьому кількість вихідних АО співпадає з кількістю утворених МО.
- АО взаємодіючих атомів повинні мати відповідне взаємне розташування (іншими словами – мати однаковий тип симетрії): очевидно,

що орбіталь p_x одного атома може перекриватися лише з такою ж АО іншого атома і не може перекриватися з АО p_y .

– Енергії вихідних АО повинні бути близькими. Цей принцип дозволяє брати до уваги лише АО валентного рівня: саме для цих АО перекривання буде максимально можливим. Велика різниця в енергіях АО сусідніх атомів може призвести до утворення незв'язувальних МО, коли електронна пара з вихідної АО певного атома залишається в нього і після утворення молекули.

2.2. Будова найпростіших молекул

Подивимось на порядок заповнення електронами МО у двохатомних молекулах (A_2) елементів другого періоду. У атомів елементів цього періоду валентними є АО другого енергетичного рівня: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ та $2p_z$. Розташуємо для визначеності атоми молекули уздовж осі z і отримаємо таку картину утворення МО.

1. $2s$ АО обох атомів утворюють дві МО. Ці МО належать до σ типу: будь-яка МО, що утворена за участі АО s типу завжди належить до σ типу. Одна з цих МО буде зв'язувальною, а друга – розслаблювальною, як це показано на рис. 2.1. Їх позначають σ_s та σ_s^* відповідно.

2. Шість АО p -типу утворюють 6 МО. Але ці МО мають різний тип. Перекривання $2p_z$ АО відбувається уздовж осі z , тому дві утворені МО належать до σ типу. Їх позначають σ_z та σ_z^* . Чотири інші АО утворюють дві пари МО π типу – π_x , π_y та π_x^* , π_y^* .

Порядок заповнення електронами МО визначають за принципом найменшої енергії; аналогічний принцип діє при заповненні електронами АО в атомі. За енергією отримані МО розташовані у такому порядку (рис. 2.2)

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*.$$

Але цей порядок може порушуватись. Це відбувається тому, що після заповнення σ_s та σ_s^* МО уздовж осі z спостерігається підвищення електронної густини. За умови невеликої енергетичної різниці між π_x , π_y та σ_z МО електрон може розташовуватись не на σ_z , а на одній з π -орбіталей. Такий порядок заповнення МО – $\pi_x = \pi_y < \sigma_z$ – спостерігається для елементів першої половини другого періоду (до N включно).

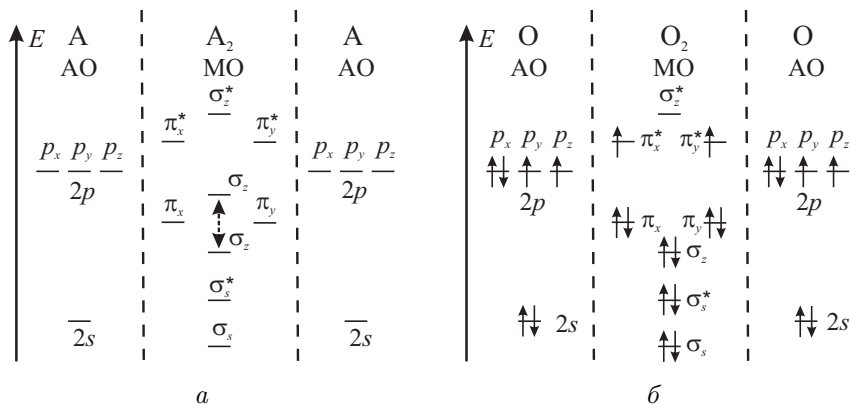


Рисунок 2.2 – Розподіл за енергією АО елементів II періоду **A** та МО молекул, що утворені цими елементами: *a* – загальна картина; *б* – МО молекули O_2

Коли електронами повністю заповнені π_x , π_y та σ_z МО енергія останньої стає нижчою за π_x та π_y . Це відповідає відомому з методу ВЗ твердженню: σ зв'язок завжди міцніший за π . Метод МО дещо модифікує це твердження.

Порядок заповнення електронами МО у двохатомних молекулах елементів другого періоду наведено у табл. 2.1. Як бачимо, визначення типу МО і порядку їх заповнення у молекулі є найскладнішим завданням у методі МО. Розподіл певної кількості електронів по отриманих МО не створює труднощів, але саме він визначає фізико-хімічні властивості молекул.

Якщо частинка (молекула або іон) має на МО неспарені електрони, то вона буде *парамагнітною*. Це означає, що речовина буде втягуватися у зовнішнє магнітне поле. При відсутності неспарених електронів у частинки речовина буде виштовхуватися з магнітного поля, тобто виявляти *діамагнітні* властивості.

Порядок зв'язку (ПЗ) у двохатомній частинці визначається за формулою

$$\text{ПЗ} = (N_{\text{зв}} - N_{\text{роз}})/2,$$

де $N_{\text{зв}}$, $N_{\text{роз}}$ – кількість електронів на зв'язувальних та розслаблювальних МО відповідно.

При $\text{ПЗ} > 0$ частинка здатна (з точки зору методу МО) до існування, а у випадку $\text{ПЗ} = 0$ частинка не утворюється. Тому частинки Be_2 та Ne_2 у природі не знайдено.

Таблиця 2.1 – Розподіл електронів по МО молекул типу A_2 елементів другого періоду

АО	МО	АО
$\text{Li}(2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{Li}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*0} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{Li}(2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{Be}(2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{Be}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{Be}(2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{B}(2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0)$	$\text{B}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{B}(2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0)$
$\text{C}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$	$\text{C}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{C}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$
$\text{N}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$	$\text{N}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0})$	$\text{N}(2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$
$\text{O}(2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$	$\text{O}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0})$	$\text{O}(2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$
$\text{F}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1)$	$\text{F}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0})$	$\text{F}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1)$
$\text{Ne}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2)$	$\text{Ne}_2(\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2})$	$\text{Ne}(2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2)$

Слід звернути увагу на суттєву відмінність у трактуванні хімічного зв'язку методами ВЗ та МО. Перший метод розглядає лише частинки, у яких зв'язок утворений парою електронів. У рамках методу МО це відповідає цілим значенням ПЗ. Але у природі відомі частинки типу H_2^+ , де зв'язок утворений не парою, а одним електроном. У методі ВЗ такі частинки або не розглядають, або роблять додаткові припущення щодо зв'язку в них (електронодефіцитні зв'язки). У рамках методу МО частинка H_2^+ має $\text{ПЗ} = 0,5$ (>0) і може існувати так само, як і частинка з $\text{ПЗ} = 1$.

Розглянемо, наприклад, гомоатомні частинки, утворені атомами оксигену. Нейтральний атом оксигену має 6 валентних електронів (два на $2s$ підрівні та чотири на $2p$ підрівні), тому у частинці O_2 маємо 12 електронів, які необхідно розташувати на МО. Катіони та аніони, що утворені з молекули O_2 , мають різну кількість електронів, але порядок заповнення МО не змінюється. Серед наведених у таблиці 2.2 частинок парамагнітними будуть O_2 , O_2^+ , і O_2^- , а діамагнітними – O_2^{2+} і O_2^{2-} .

Утворення частинок типу АВ, у яких атоми мають різну відносну електронегативність (ВЕН), майже не відрізняється від утворення розглянутих вище частинок A_2 . Порядок розташування МО за енергією

не змінюється, але змінюється значення енергії МО. З огляду на те, що АО атома з більшою ВЕН мають нижчу енергію, вони розташовані нижче відповідних АО іншого атома. Тому зв'язуючі МО утворені з більшим внеском від АО атома з більшою електронегативністю, а розслаблювальні МО – з більшим внеском АО другого атома.

Таблиця 2.2 – Електронна будова частинок $O_2^{q\pm}$

Частинка	Кількість валентних $\bar{e}$	Розподіл електронів по МО	ПЗ	Приклад
O_2	12	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	2	O_2
O_2^+	11	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	2,5	$O_2[PtF_6]$
O_2^{2+}	10	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	3	O_2F_2
O_2^-	13	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	1,5	KO_2
O_2^{2-}	14	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0}$	1	H_2O_2

2.3. Аналіз будови складних молекул

Метод МО набув широкого визнання через можливість його відносно легкої реалізації для комп'ютерних розрахунків. Для проведення таких розрахунків можна використовувати різноманітні програмні пакети як безкоштовні (Firefly, <http://classic.chem.msu.su>), так і комерційні (Gaussian, <http://www.gaussian.com/>). У подальшому розгляді використовуються результати, що отримані у програмному комплексі Gaussian 09, але результати розрахунків однакової системи є майже ідентичними у вище названих програмах.

Розглянемо будову молекули H_2O , що належить до типу AB_2 . Ця молекула містить 3 атоми: два атоми гідрогену та один атом кисню. Електронні формули цих атомів є такими: $O : [He]2s^2 2p^4$, $H : 1s^1$. То ж, у атомів молекули H_2O є 6 валентних АО, тобто тих АО, які можуть взяти участь в утворенні хімічного зв'язку. Це дві $1s$ АО двох атомів H і 4 АО атома O : одна $2s$ і три $2p$ АО. Отже, з 6 вихідних АО у молекулі H_2O утворюється 6 МО (див. п. 2.1).

Орієнтацію молекули H_2O та АО атомів, що входять до її складу, наведено на рис. 2.3. Молекула лежить у площині yz , атом кисню розташований безпосередньо на осі z , яка є віссю симетрії молекули.

На рис. 2.3 б $2p$ АО атома оксигену рознесено у просторі щоб наочніше показати: кожна з цих АО спрямована уздовж відповідної вісі. АО $2p_x$ розташована перпендикулярно площині молекули, а $2p_z$ та $2p_y$ – у площині молекули.

Визначимо типи МО, що можуть реалізовуватись у молекулі H_2O . По-перше, s -орбіталі оксигену та гідрогену утворюють пару МО σ типу: σ_s і σ_s^* . По-друге, p_y -орбіталі оксигену і s -орбіталі гідрогену перекриваються у площині молекули, тому вони породжують σ -орбіталі: σ_y і σ_y^* . По-третє, p_z -орбіталі оксигену і s -орбіталі гідрогену також перекриваються у площині молекули, але перпендикулярно σ_y і σ_y^* . Тому у цьому випадку також маємо утворення σ -орбіталі: σ_z і σ_z^* . Атом оксигену має ще одну АО – p_x . Ця орбіталь не може ефективно перекриватися з будь-якою наявною АО, адже інших орбіталей, що перпендикулярні площині молекули H_2O , немає. Тому p_x -орбіталь залишається без змін і переходить у незв'язувальну МО π^0 .

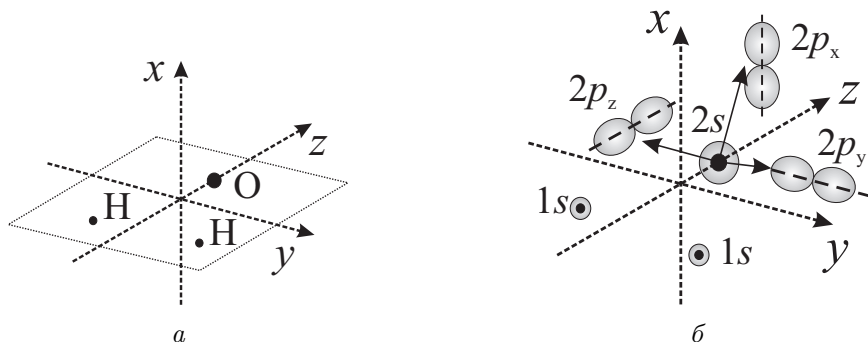


Рисунок 2.3 – Орієнтація молекули H_2O у просторі: а – розташування атомів; б – взаємне розташування валентних АО

Як було вже зазначено (див. п. 2.1), молекулярні орбіталі молекули можна задати лінійною комбінацією атомних орбіталей вихідних атомів. Результат відповідного розрахунку для молекули H_2O у Gaussian наведено нижче (табл. 2.3). Таблиця має квадратну структуру 6×6 за кількістю вихідних АО та кінцевих МО і містить коефіцієнти, які відповідають вкладу АО в певну МО. Розглянемо склад кожної МО окремо.

Таблиця 2.3 – Молекулярні орбіталі молекули H_2O виражені через АО вихідних атомів

АО	МО					
	σ_s	σ_y	σ_z	π^0	σ_z^*	σ_y^*
$2s(\text{O})$	0,84	0,00	0,52	0,00	0,89	0,00
$2p_x(\text{O})$	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
$2p_y(\text{O})$	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	1,00
$2p_z(\text{O})$	-0,12	0,00	0,79	0,00	-0,71	0,00
$1s(\text{H}_1)$	0,16	0,44	-0,27	0,00	-0,80	-0,83
$1s(\text{H}_2)$	0,16	-0,44	-0,27	0,00	-0,80	0,83
E , ат. од.	-1,26	-0,62	-0,44	-0,39	0,59	0,75

Орбіталь σ_s складається переважно з орбіталі $2s(\text{O})$, яка має нижчу енергію за $1s(\text{H})$. Але в цю МО входить також $2p_z(\text{O})$, адже перекривання s -орбіталей відбувається головним чином уздовж осі z , тобто там, де розташована й орбіталь $2p_z$. Сказане відноситься і до орбіталі σ_s^* , але вклади s -орбіталей тут приблизно однакові. Відмінність між σ_s і σ_s^* полягає у знаках коефіцієнтів АО $1s(\text{H})$: для зв'язувальної МО σ_s знаки співпадають зі знаком коефіцієнта при $2s(\text{O})$, а для розслаблювальної МО σ_s^* вони протилежні до знака вказаного коефіцієнта. Орбіталь σ_z за структурою нагадує σ_s , але співвідношення вкладів вихідних АО тут інше: домінує орбіталь $2p_z(\text{O})$, а вклад орбіталі $2s(\text{O})$ значно менший. Орбіталі σ_y і σ_y^* містять вклад лише від однієї АО кисню, а знаки АО $1s(\text{H})$ різні відповідно до того, з якою частиною p -орбіталі – позитивною чи негативною – відбувається перекривання. Остання МО π^0 містить вклад лише від однієї АО і фактично є «чистою» АО $2p_x(\text{O})$, як було зазначено вище. Схеми утворення МО з АО наведено на рис. 2.4.

Математично вираз МО через відповідні АО умовно буде таким:

$$\begin{aligned}
 - \sigma_s &= \phi_{2s}(\text{O}) - \phi_{2p_z}(\text{O}) + \phi_{1s}(\text{H}_1) + \phi_{1s}(\text{H}_2); \\
 - \sigma_y &= \phi_{2p_y}(\text{O}) + \phi_{1s}(\text{H}_1) - \phi_{1s}(\text{H}_2); \\
 - \sigma_z &= \phi_{2s}(\text{O}) + \phi_{2p_z}(\text{O}) - \phi_{1s}(\text{H}_1) - \phi_{1s}(\text{H}_2); \\
 - \pi^0 &= \phi_{2p_x}(\text{O}); \\
 - \sigma_s^* &= \phi_{2s}(\text{O}) - \phi_{2p_z}(\text{O}) - \phi_{1s}(\text{H}_1) - \phi_{1s}(\text{H}_2); \\
 - \sigma_y^* &= \phi_{2p_y}(\text{O}) - \phi_{1s}(\text{H}_1) + \phi_{1s}(\text{H}_2).
 \end{aligned}$$

Діаграма розподілу МО за енергією (рис. 2.5) ґрунтується на розрахованих значеннях енергії кожної орбіталі (табл. 2.3, останній рядок). Негативні значення енергії відповідають зайнятим МО, а позитивні –

вільним. Цікаво зазначити, що енергія незв'язувальної МО π^0 близька до енергії зв'язувальної орбіталі σ_z . Відсутність у списку МО орбіталі σ_z^* пояснюється тим, що кількість МО повинна дорівнювати кількості вихідних АО (6), а вказана орбіталь була б сьомою у списку МО.

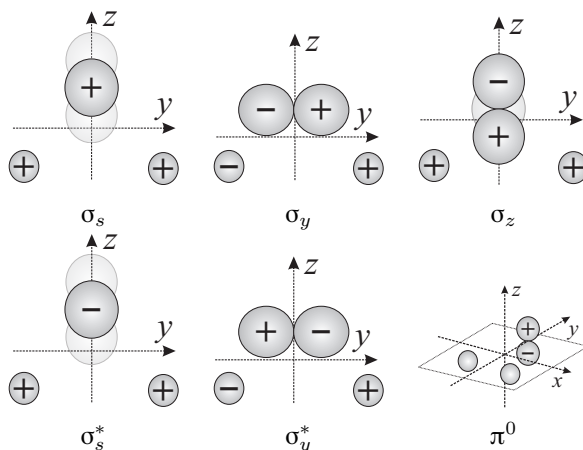


Рисунок 2.4 – Утворення МО молекули H_2O як комбінація вихідних АО

Таким чином на підставі розрахунків був визначений перелік МО у порядку збільшення енергії. Для завершення аналізу за цими МО треба розподілити 8 валентних електронів: 6 – від атома О і 2 – від двох атомів Н. Очевидно, що розподіл буде таким: $\sigma_s^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2 (\pi^0)^2$. Кількість електронів на зв'язувальних МО (6) перевищує кількість електронів на розслаблювальних орбіталях (0), тому молекула H_2O може існувати і проявляє діамagnetні властивості. На відміну від двохатомних молекул, поняття про порядок зв'язку в даному випадку не має сенсу, адже було показано, що МО охоплюють (у загальному випадку) усі атоми молекули, а не окрему пару атомів. Цікаво також зазначити, що в атома О спостерігається лише одна неподілена електронна пара, яка відповідає МО π^0 . Метод валентних зв'язків дає інший висновок, а саме про наявність двох таких пар.

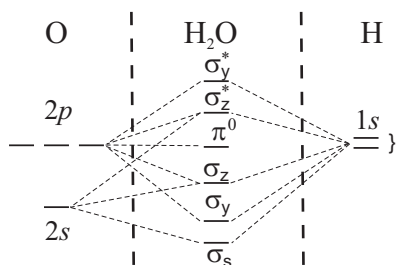
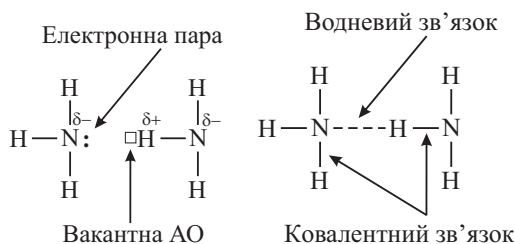


Рисунок 2.5 – Розподіл за енергією МО молекули H_2O

3. Міжмолекулярна взаємодія

Якщо хімічні властивості речовини визначаються, головним чином, будовою молекул, що її складають, то агрегатний стан залежить від типу міжмолекулярної взаємодії. Виходячи з інформації про будову молекули – її геометрію та полярність зв'язків – можна визначити домінуючий тип міжчастинкової взаємодії у рідкому стані речовини.

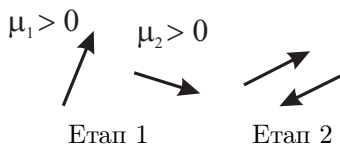
Якщо до складу молекули речовини входять атоми з великою ВЕН (F, Cl, O, N), і ці атоми утворюють зв'язки з атомами гідрогену (HF, HCl, H_2O , H_3N), то домінуючою міжмолекулярною взаємодією буде *водневий зв'язок*.



Його утворення пов'язане з тим, що атом гідрогену, який утворює ковалентний зв'язок з сильно електронегативним атомом, помітно поляризується і перетворюється у катіон за рахунок зміщення електронної густини у бік партнера по зв'язку. Іон гідрогену фактично є протоном – частинкою з розмірами 10^{-15} м. Саме такий малий розмір, а також відсутність власних електронів дозволяє іону гідрогену легко занурюватись у електронні оболонки сусідніх атомів. Але утворений таким чином

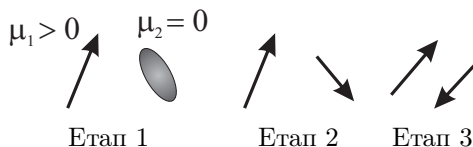
зв'язок на порядок слабкіший від звичайного ковалентного (енергія водневого зв'язку складає до 40 кДж/моль, а ковалентного зв'язку – сотні кДж/моль).

Коли молекула не відповідає наведеним вище вимогам, але має великий дипольний момент (PCl_3 , SO_2), то зв'язок у рідині буде переважно *орієнтаційним*:



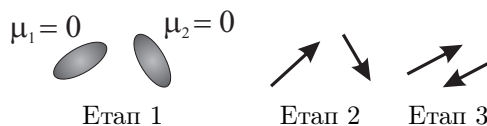
Дипольні моменти обох молекул (μ_1 та μ_2), які спочатку орієнтовані хаотично (етап 1), взаємодіють між собою і намагаються орієнтуватися антипаралельно (етап 2). Але реалізації останньої орієнтації заважає тепловий рух молекул, тому для реальних рідин вона майже не спостерігається.

Для малополярних та неполярних молекул з сильно полярними зв'язками – SF_6 , NCl_3 , CCl_4 – певний вклад вносить *індукційний механізм* взаємодії.



Молекули, які мають здатність сильно поляризуватися, але не мають дипольного моменту ($\mu_2 = 0$), можуть стати полярними під дією зовнішнього чинника: інші молекули з ненульовим дипольним моментом ($\mu_2 > 0$) або іони (у розчині електроліту). Після взаємодії (етап 1) неполярна молекула отримує певний дипольний момент, тобто на деякий невеликий час стає полярною. Взаємодія між молекулами з ненульовими дипольними моментами (етап 2) була розглянута нами вище під назвою орієнтаційної взаємодії; вона приводить до переорієнтації полярних молекул (етап 3).

Неполярні молекули типу Cl_2 , N_2 , Ar , Kr з неполярними зв'язками пов'язані між собою слабкими *дисперсійними* силами.



Від індукційної ця взаємодія відрізняється тим, що миттєві дипольні моменти у неполярних молекул з неполярними зв'язками утворюються значно складніше і на суттєво менший час. Саме тому речовини з таким типом міжчастинкової взаємодії мають низькі температури фазових переходів. Порівняння внесків вказаних вище внесків у сумарну енергію міжмолекулярної взаємодії для деяких молекул наведено у табл. 3.1.

Інформація про тип міжчастинкових взаємодій у рідині дозволяє спрогнозувати розчинність речовин у відповідному розчиннику. Так, у розчинниках з переважно орієнтаційною взаємодією (високе значення діелектричної проникності речовини) будуть добре розчинятися речовини з іонним та полярним ковалентним зв'язком. Навпаки, у розчинниках з переважно дисперсійною взаємодією (низьке значення діелектричної проникності) добре розчинятимуться речовини з малополярними зв'язками.

Таблиця 3.1 – Внесок різних ефектів у сумарну енергію міжмолекулярної взаємодії

Речовина	$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл·м	Поляризо- ваність	$T_{\text{кип}}$, К	Сумарна енергія, кДж/моль	Ефект, кДж/моль		
					орієнта- ційний	індук- ційний	диспер- сійний
H ₂	0	0,20	20,21	0,17	0	0	0,17
Ar	0	1,63	76	8,48	0	0	8,48
Xe	0	4,00	167	18,4	0	0	18,4
CO	0,39	1,99	81	8,79	0	0	8,79
HCl	3,4	2,63	188	21,05	3,34	1,00	16,72
HBr	2,57	3,58	206	30,22	1,09	0,71	28,42
HI	1,25	5,40	238	61,36	0,58	0,30	60,47
NH ₃	4,95	2,21	240	29,55	13,28	1,55	14,72
H ₂ O	6,07	1,48	373	47,22	36,32	1,92	8,98

За даними [2].

4. Завдання для самостійного виконання

1. Визначте тип гібридизації АО центрального атома в частинках, наведених нижче, вкажіть їх геометричну форму. За бажанням спробуйте провести аналіз будови частинок за алгоритмом з додатку Б.

№	Частинки	№	Частинки	№	Частинки
1	$\text{AlBr}_3, \text{SnCl}_4$	11	$\text{SnClF}_5, \text{BrF}_5$	21	$\text{PF}_6^-, \text{AlF}_4^-$
2	$\text{BCl}_3, \text{PCl}_5$	12	$\text{PH}_3, \text{XeF}_4$	22	$\text{SnI}_6^{2-}, \text{AlF}_6^-$
3	$\text{GaI}_3, \text{BeF}_2$	13	$\text{SnF}_2, \text{SeF}_4$	23	$\text{PBr}_4^+, \text{SbCl}_6^-$
4	$\text{GeH}_4, \text{AlI}_3$	14	$\text{GeO}_2, \text{SbI}_3$	24	$\text{PbCl}_6^{2-}, \text{PCl}_4^+$
5	$\text{CaH}_2, \text{AsF}_5$	15	$\text{ClO}_2, \text{BiF}_3$	25	$\text{GeF}_6^{2-}, \text{SbF}_5^{2-}$
6	$\text{GeBr}_4, \text{InBr}_3$	16	$\text{PBr}_3\text{O}, \text{SO}_3$	26	$\text{ICl}_2^+, \text{ICl}_2^-$
7	$\text{CCl}_4, \text{GaCl}_3$	17	$\text{NOF}_3, \text{SOCl}_2$	27	$\text{SiO}_4^{4-}, \text{AsO}_3^{2-}$
8	$\text{PF}_5, \text{BeI}_2$	18	$\text{COF}_2, \text{SO}_2$	28	$\text{IO}_6^{5-}, \text{AsO}_4^{3-}$
9	$\text{CaCl}_2, \text{SiCl}_4$	19	$\text{AsF}_3, \text{IF}_5$	29	$\text{BO}_3^{3-}, \text{IO}_4^-$
10	$\text{SbCl}_5, \text{SeF}_6$	20	$\text{TeO}_2, \text{SF}_2$	30	$\text{PO}_4^{3-}, \text{H}_3\text{O}^+$

2. Визначте ступінь полярності окремих зв'язків, а також усієї частинки.

№	Частинки	№	Частинки	№	Частинки
1	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}$	11	$\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	21	$\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$
2	N_2, SO_2	12	$\text{Na}_2\text{O}, \text{NCl}_3$	22	$\text{MnCl}_2, \text{CaI}_2$
3	CO_2, ClF	13	$\text{K}_2\text{S}, \text{CaH}_2$	23	$\text{NO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$
4	$\text{AlBr}_3, \text{PH}_3$	14	$\text{TiCl}_2, \text{GeF}_4$	24	$\text{ClF}_3, \text{OF}_2$
5	SiH_4, HI	15	$\text{POCl}_3, \text{PF}_3$	25	$\text{BiF}_3, \text{TlF}_3$
6	CO, BCl_3	16	$\text{PbCl}_2, \text{BaCl}_2$	26	$\text{AlCl}_3, \text{VCl}_3$
7	$\text{MgCl}_2, \text{K}_2\text{Te}$	17	$\text{FeCl}_2, \text{HgCl}_2$	27	HClO, IF_5
8	NF_3, SO_3	18	$\text{SbI}_3, \text{TlBr}_3$	28	$\text{C}_2\text{H}_2, \text{TeO}_2$
9	$\text{AsH}_3, \text{SiF}_4$	19	$\text{TeI}_2, \text{H}_2\text{Te}$	29	$\text{BrF}_5, \text{COCl}_2$
10	$\text{PCl}_3, \text{CsCl}$	20	$\text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_2$	30	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2, \text{P}_2\text{O}_5$

3. Вкажіть розподіл електронів за молекулярними орбіталями частинки. Визначте порядок зв'язку та магнітні властивості частинки.

№	Частинки	№	Частинки	№	Частинки
1	C_2^+	11	NaF	21	CO^+
2	S_2^+	12	LiH	22	CS^+
3	Li_2^+	13	NS	23	NS^-
4	Cl_2^+	14	SO	24	NO^-
5	N_2^-	15	BO	25	BF^+
6	N_2^+	16	ClF	26	SiO^+
7	S_2^-	17	CN	27	CN^-
8	B_2^-	18	NO	28	NO^+
9	Be_2^+	19	OF	29	SO^{2+}
10	B_2^-	20	BN	30	PO^+

4. Які типи міжчастинкових взаємодій можуть спостерігатися в рідині, що складається з таких молекул:

№	Частинки	№	Частинки	№	Частинки
1	PH_3	11	HI	21	SO_2
2	HCl	12	NCl_3	22	SO_3
3	CO	13	N_2	23	$COCl_2$
4	I_2	14	CO_2	24	SO_2Cl_2
5	CH_3OH	15	LiH	25	ClF_3
6	NH_3	16	CH_4	26	OF_2
7	H_2O	17	NO_2	27	CH_3COCH_3
8	H_2Te	18	AsH_3	28	CH_3Cl
9	HNO_3	19	H_2S	29	CH_3COOH
10	H_2	20	$SiCl_4$	30	HCN

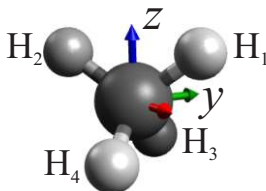
5. Проаналізуйте розподіл електронів за молекулярними орбіталями в таких молекулах:

1) молекула C_2H_2 має лінійну структуру і такі коефіцієнти для МО ЛКАО



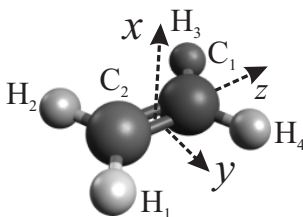
АО	МО									
$2s(C_1)$	0,5	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	-0,6	-1,1
$2p_x(C_1)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
$2p_y(C_1)$	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0
$2p_z(C_1)$	-0,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	-0,6	1,5
$2s(C_2)$	0,5	-0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,1	-0,6	1,1
$2p_x(C_2)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	-0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
$2p_y(C_2)$	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	-0,8	0,0	0,0	0,0
$2p_z(C_2)$	0,2	0,3	-0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6	1,5
$1s(H_1)$	0,1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,8	0,9	-0,5
$1s(H_2)$	0,1	-0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,9	0,5
$E, \text{ а. о.}$	-1,0	-0,7	-0,6	-0,4	-0,4	0,4	0,4	0,6	0,7	1,5

2) молекула CH_4 має тетраедричну структуру і такі коефіцієнти для МО



АО	МО							
$2s(C)$	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
$2p_x(C)$	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0
$2p_y(C)$	0,0	0,0	0,0	0,5	1,1	0,0	0,0	0,0
$2p_z(C)$	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0
$1s(H_1)$	0,1	0,3	0,3	0,3	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6
$1s(H_2)$	0,1	-0,3	0,3	-0,3	0,6	-0,6	0,6	-0,6
$1s(H_3)$	0,1	-0,3	-0,3	0,3	-0,6	0,6	0,6	-0,6
$1s(H_4)$	0,1	0,3	-0,3	-0,3	0,6	0,6	-0,6	-0,6
$E, \text{ а. о.}$	-0,9	-0,5	-0,5	-0,5	0,7	0,7	0,7	0,7

3) молекула C_2H_4 має плоску структуру і такі коефіцієнти для МО



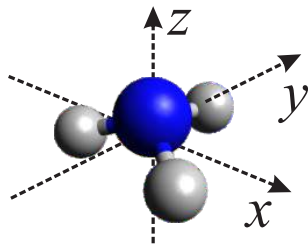
АО	МО											
$2s(C_1)$	0,4	0,4	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,0	0,0	-0,9
$2p_x(C_1)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$2p_y(C_1)$	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,9	0,0
$2p_z(C_1)$	-0,1	0,2	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2	0,0	1,1
$2s(C_2)$	0,4	-0,4	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	-1,0	0,0	0,9
$2p_x(C_2)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	-0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$2p_y(C_2)$	0,0	0,0	0,3	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	-0,9	0,0
$2p_z(C_2)$	0,1	0,2	0,0	-0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,5	0,2	0,0	1,1
$1s(H_1)$	0,1	-0,2	0,2	0,2	-0,3	0,0	0,0	-0,6	-0,6	0,6	0,6	0,1
$1s(H_2)$	0,1	-0,2	-0,2	0,2	0,3	0,0	0,0	0,6	-0,6	0,6	-0,6	0,1
$1s(H_3)$	0,1	0,2	-0,2	0,2	-0,3	0,0	0,0	0,6	-0,6	-0,6	0,6	-0,1
$1s(H_4)$	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,0	0,0	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,1
$E, \text{ а. о.}$	-0,9	-0,7	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3	0,3	0,6	0,7	0,7	0,9	1,0

4) молекула XeF_2 має лінійну структуру і такі коефіцієнти для МО. Чи вдається обґрунтувати можливість існування цієї молекули без використання d -орбіталей в утворенні зв'язку?



АО	МО											
$2s(Xe)$	0,2	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0
$2p_x(Xe)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	-0,5	0,0	0,0
$2p_y(Xe)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	-0,5	0,0	0,0	0,0
$2p_z(Xe)$	0,0	0,1	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
$2s(F_1)$	0,6	0,6	-0,3	-0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	-0,2
$2p_x(F_1)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,0
$2p_y(F_1)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
$2p_z(F_1)$	-0,0	-0,0	-0,1	-0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,6
$2s(F_2)$	0,6	-0,6	-0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,2
$2p_x(F_2)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	-0,7	0,0	0,6	0,0	0,0
$2p_y(F_2)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	-0,7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
$2p_z(F_2)$	0,0	-0,0	0,1	-0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,7	0,6
$E, \text{ а. о.}$	-1,3	-1,3	-0,8	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1	0,3

5) молекула NH_3 має пірамідальну структуру і такі коефіцієнти для МО ЛКАО.



AO	MO						
2s(N)	0,74	0,00	0,00	0,38	1,28	0,00	0,00
2p _x (N)	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	1,06	0,00
2p _y (N)	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	1,06
2p _z (N)	−0,11	0,00	0,00	0,92	−0,47	0,00	0,00
1s(H)	0,16	0,00	0,49	−0,11	−0,71	0,00	−0,99
1s(H)	0,16	0,43	−0,25	−0,11	−0,71	−0,86	0,50
1s(H)	0,16	−0,43	−0,25	−0,11	−0,71	0,85	0,50
E, a. o.	−1,07	−0,57	−0,57	−0,34	0,62	0,74	0,74

6. Проведіть послідовний аналіз будови частинок за алгоритмом з додатку Б.

№	Частинки	№	Частинки	№	Частинки
1	CH_3OH	6	C_2H_4	11	HN_3
2	C_2H_2	7	CO_3^{2-}	12	NOF_3
3	CH_3COCH_3	8	C_6H_6	13	NO_2
4	CH_3COOH	9	H_2O_2	14	NO_3^-
5	S_2Cl_2	10	PCl_3	15	NO_2^-

Додатки

Додаток А

Форма молекули AB_nE_l залежно від типу гібридизації атома А з n парами електронів, з яких l – неподілені

n	l	Конфігурація молекул	Опис
2	0	Лінійна	Кут між зв'язками 180° ($BeCl_2$).
3	0	Трикутник	Кут між зв'язками 120° (BF_3).
3	1	Кутова (120°)	Плоский трикутник з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою ($SnCl_2$).
4	0	Тетраедр	Кут між зв'язками 109° (CH_4).
4	1	Піраміда	Тетраедр з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою (NH_3).
4	2	Кутова	Тетраедр з двома положеннями у вершині, що зайняті неподіленими електронними парами (H_2O).
5	0	Тригональна біпіраміда	Три зв'язки у площині утворюють кут 120° , два інших зв'язки утворюють перпендикуляри до цієї площини (PF_5). Три зв'язки займають <i>екваторіальні</i> положення, а два інших – <i>полярні</i> .
5	1	Неправильний тетраедр	Тригональна біпіраміда з одним екваторіальним положенням, що зайняте неподіленою парою ($TeCl_4$).
5	2	Т-образна	Тригональна біпіраміда з двома екваторіальними положеннями, що зайняті неподіленими парами (ClF_3).
5	3	Лінійна	Тригональна біпіраміда з трьома екваторіальними положеннями, що зайняті неподіленими парами (ICl_2^-).
6	0	Октаедр	Усі кути між зв'язками 90° (SF_6).
6	1	Прямокутна піраміда	Октаедр з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою (IF_5).
6	2	Квадрат	Октаедр з двома транс-положеннями (тобто з протилежних сторін від центрального атома), зайнятими неподіленими електронними парами (ICl_4^-).
7	0	Пентагональна біпіраміда	П'ять екваторіальних положень в одній площині (кут між зв'язками 72°) і два полярних положення, що перпендикулярні до цієї площини (IF_7).

Додаток Б

Алгоритм аналізу зв'язків у сполуках з молекулярною структурою

Алгоритм запропоновано І.Є. Шимановичем для сполук s та p елементів. Він базується на простих концепціях теорії ВЗ:

- Структура молекули визначається просторовою спрямованістю ковалентних зв'язків між атомами, що її утворюють.

- Атом намагається утворити стабільну зовнішню електронну оболонку – два електрони для атома гідрогену і вісім електронів для інших атомів.

Послідовність аналізу є такою.

1. Визначити кількість електронів на зовнішньому рівні кожного атома $N_{\text{зовн},i}$.

2. Підрахувати загальну кількість зовнішніх електронів для усіх атомів частинки $N_{\text{заг}} = \sum N_{\text{зовн},i}$. У випадку аніонів до цієї кількості додають заряд іона, а для катіонів – віднімають.

3. Оцінити загальну кількість електронів, що потрібна для отримання кожним атомом стабільної оболонки (2 електрона на кожний атом гідрогену і вісім електронів на кожний інший атом) $N_{\text{потр}}$.

4. Визначити кількість електронів, що беруть участь в утворенні σ -зв'язків за формулою $N(\sigma) = 2(n - 1)$, де n – кількість атомів у частинці, яка повинна бути незамкненою. Для замкнутої частинки маємо $N(\sigma) = 2n$. Після цього кількість потрібних електронів зменшується на $N(\sigma)$.

5. Кількість π -зв'язків $N(\pi)$ розраховується за формулою $N(\pi) = (N_{\text{потр}} - N_{\text{заг}})/2$. Якщо $N(\pi)$ має напівціле значення, то частинка містить неспарений електрон, який не бере участі в утворенні жодного зв'язку.

6. Усі наявні електрони розподіляються у такому порядку:

- кожний σ -зв'язок потребує 2 електрони;
- кожний π -зв'язок потребує 2 електрони;
- загальна кількість електронів навколо кінцевих атомів частинки повинна дорівнювати 8 для усіх атомів, крім гідрогену, який вже вичерпав свої валентні можливості за рахунок σ -зв'язку;
- усі інші електрони розташовані навколо центральних атомів, серед яких можуть бути атоми з дефіцитом (менше 8) електронів.

7. Визначити тип гібридизації АО центральних атомів та аналіз геометрії молекули на цій підставі.

8. Визначити полярність молекули, виходячи із значень електро-негативності елементів та відомостей про геометрію молекули.

9. Визначити валентність та ступінь окиснення елементів.

Нижче розглянуто приклади використання наведеного алгоритму для простих молекул.

Молекула HCN

1. Кількість зовнішніх електронів складає: $N_{\text{зовн},i} = 1 + 4 + 5 = 10$.

2. Загальна кількість зовнішніх електронів у даному випадку дорівнює сумарній кількості зовнішніх електронів окремих атомів, бо частинка є нейтральною молекулою: $N_{\text{заг}} = \sum N_{\text{зовн},i} = 10$.

3. $N_{\text{потр}} = 2 + 8 + 8 = 18$.

4. Кількість атомів у молекулі – 3, тому $N(\sigma) = 2(3 - 1) = 4$.
 $N_{\text{потр}} = 18 - 4 = 14$.

5. $N(\pi) = (14 - 10)/2 = 2$.

6. Послідовно відтворюємо графічну формулу молекули, для чого
– будуємо графічну формулу лише з σ -зв'язками: $\text{H} - \text{C} - \text{N}$;
– додаємо два π -зв'язки: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$;
– додаємо неподілену електронну пару до кінцевого атома нітрогену: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}:$;
– інших електронів у молекулі немає.

7. Єдиний центральний атом карбону утворює 2 σ -зв'язки і не має неподілених пар, тому типом гібридизації його АО є *sp*, отже молекула HCN має бути лінійною.

8. Електронегативності елементів: $\chi(\text{H}) = 2,1$; $\chi(\text{C}) = 2,5$; $\chi(\text{N}) = 3,0$, отже вектори дипольних моментів зв'язків $\text{H} - \text{C}$ і $\text{C} - \text{N}$ спрямовані однаково, тому молекула має бути полярною.

9. Валентність атомів легко визначається з графічної формули: 4 для карбону та 3 для нітрогену, а валентність гідрогену завжди дорівнює одиниці. Ступені окиснення визначити дещо важче, вони складають: $\text{H}(+1)$, $\text{N}(-3)$ та $\text{C}(+2)$.

Відомо, що молекула HCN може мати інший порядок зв'язків: $\text{H} - \text{N} = \text{C}$. Спробуйте провести аналіз цієї конфігурації за наведеною схемою самостійно.

Молекула NO₂

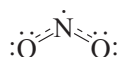
Аналіз цієї молекули наведено у скороченому вигляді.

1. $N_{\text{зовн},i} = 5 + 6 + 6 = 17$.
2. $N_{\text{заг}} = N_{\text{зовн},i} = 17$.
3. $N_{\text{потр}} = 8 + 8 + 8 = 24$.
4. $N(\sigma) = 2(3 - 1) = 4$. $N_{\text{потр}} = 24 - 4 = 20$.
5. $N(\pi) = (20 - 17)/2 = 1,5$. Як бачимо, ця частинка містить неспарений електрон.

6. Структурну формулу цієї молекули можна побудувати різними шляхами, наприклад таким:

- $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ – два σ -зв'язки;
- $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ – один π -зв'язок розподілений між трьома атомами;
- $:\ddot{\text{O}}::\text{N}::\ddot{\text{O}}:$ – неподілені пари електронів;
- $:\ddot{\text{O}}::\dot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ – неспарений електрон біля атома нітрогену.

7. Атом нітрогену утворює 2 σ зв'язки і має один електрон на розслаблювальній АО. Тому тип гібридизації – sp^2 і молекула має кутову форму:



8. Виходячи із значень електронегативності атомів кисню (3,5) та нітрогену (3,0), а також з останньої графічної формули, можна стверджувати, що молекула NO_2 полярна.

9. Валентність: 4 для нітрогену та 2 для кожного атома кисню. Ступені окиснення: $\text{N}(+4)$ і $\text{O}(-2)$.

Література

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. : ВШ. – 1998. – 743 с.
2. Угай Я.А. Общая химия. – М. : ВШ. – 1984. – 440 с.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. – М. : Мир. – 1969. – 593 с.
4. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. – М. : Мир. – 1968. – 366 с.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. – М. : ВШ. – 1970. – 312 с.
6. Основи загальної хімії: Підручник для вищих навчальних закладів / В.І. Телегус, Д.І. Болак. – Львів: Вища школа, 2000. – 424 с.

Зміст

Вступ	3
1. Метод валентних зв'язків.	4
1.1. Загальні положення	4
1.2. Визначення геометрії найпростіших частинок	5
1.3. Деформовані правильні фігури	7
1.4. Гібридизація за участю неподілених електронних пар	8
1.5. Гібридизація за участю d орбіталей	8
1.6. Полярність хімічного зв'язку та молекул	11
2. Метод молекулярних орбіталей	13
2.1. Загальні положення	13
2.2. Будова найпростіших молекул	15
2.3. Аналіз будови складних молекул	18
3. Міжмолекулярна взаємодія	22
4. Завдання для самостійного виконання.	26
Додатки	31
Додаток А	31
Додаток Б	32
Література	34