

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Изучив эту главу, вы сможете объяснять, почему атомы объединяются в молекулы и кристаллы, и устанавливать связь между их химическим составом и строением. Следовательно, вы научитесь прогнозировать свойства веществ по их формулам, и наоборот, по свойствам веществ — высказывать предположения об их строении. Теоретической основой для суждения о взаимосвязи свойств и строения веществ будут знания о типах химической связи, её свойствах и механизмах образования.

Важнейшие понятия темы: химическая связь, ковалентная связь (полярная и неполярная), кратность связи, ион, ионная связь, металлическая связь, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь, диполь, атомные, ионные, металлические, молекулярные кристаллы, валентность, валентные электроны, степень окисления.

§ 13. Природа и типы химической связи

Любое химическое соединение — молекулу (CO_2), кристалл (NaCl), сложный ион (SO_4^{2-}) — с точки зрения электронного строения можно представить в виде системы, состоящей из атомных ядер и связывающих их электронов. Взаимодействие, которое делает эту систему устойчивой, называют *химической связью*.

Химическая связь — это взаимодействие, в результате которого отдельные атомы объединяются в более сложные системы (молекулы, кристаллы, ионы и др.).

Химическая связь обусловлена действием сил притяжения и отталкивания между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, то есть *имеет электростатическую природу*.

Электроны, которые принимают участие в образовании химических связей, называют *валентными*. Это электроны *внешних электронных оболочек* атомов.

Рассмотрим, как и почему образуется химическая связь.

Основным условием образования химической связи является понижение *полной энергии* системы ядер и электронов по сравнению с энергией изолированных атомов.

Уменьшение полной энергии системы ядер и электронов достигается в результате совместного использования электронов разными атомами. В зависимости от того, как в результате распределена электронная плотность, различают три типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*.

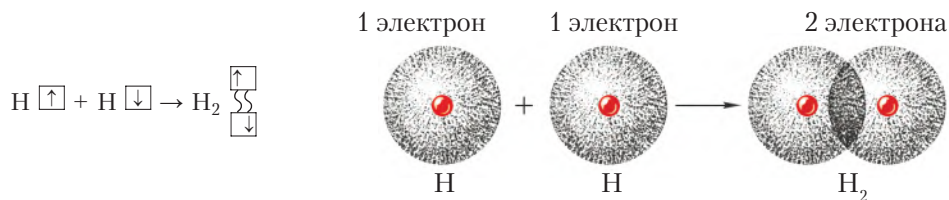
Механизмы образования этих связей вы уже рассматривали при изучении химии в 8–10-х классах. Здесь мы дополним понятие химической связи представлениями о состоянии электронов в атоме.

Ковалентная связь

Ковалентная связь — это химическая связь, образованная общими (связывающими) электронными парами. Её называют *локализованной*, так как общая пара электронов размещается (локализуется) *между* двумя ядрами. Это заставляет положительно заряженные ядра притягиваться к паре электронов, расположенной между ядрами. Такая связь возникает между атомами с одинаковыми или близкими значениями электроотрицательности. Как правило, это атомы неметаллов.

Появление пары электронов, связывающей соседние атомы, можно представить двумя способами, то есть существует *два механизма образования ковалентной связи* — *обменный и донорно-акцепторный*.

Обменный механизм объясняет образование общей электронной пары из *неспаренных* валентных электронов, принадлежащих *разным* атомам. При этом электроны, образующие общую пару, должны иметь противоположные (антипараллельные) спины. Перекрытие двух электронных облаков приводит к увеличению электронной плотности между ядрами:



В образовании ковалентной связи могут участвовать *s*-, *p*- и *d*-электронные облака. Например, в связывании атомов хлора и водорода в молекуле $\text{H}-\text{Cl}$ участвуют *1s*-электрон атома водорода и неспаренный *3p*-электрон атома хлора (рис. 24).

Каждый из связанных в общую электронную пару атомов приобретает электронную конфигурацию благородного газа: водород — гелия $1s^2$,

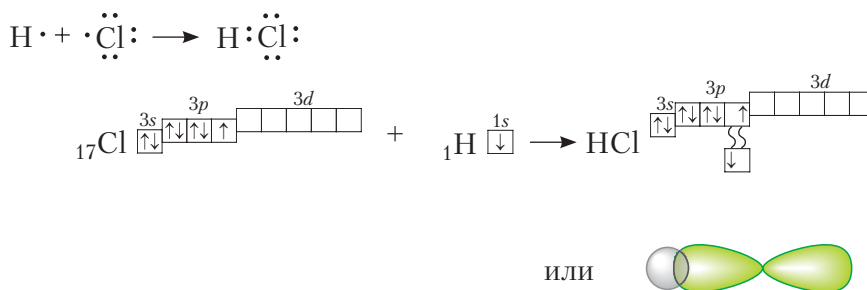
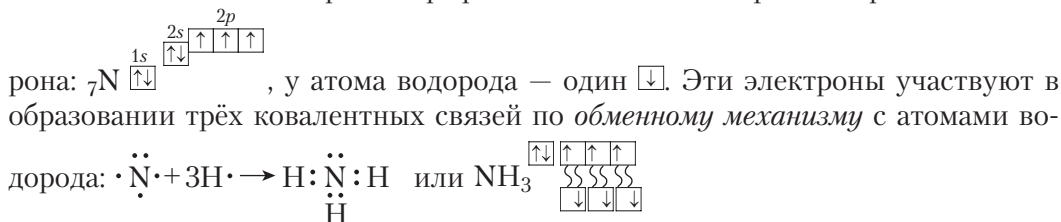


Рис. 24. Образование ковалентной связи в молекуле HCl

а хлор — аргона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. В результате оба атома достигают наиболее устойчивой электронной конфигурации.

Ещё один пример — образование связей в молекуле аммиака NH_3 . У атома азота согласно электронно-графической схеме есть три неспаренных элект-



Отметим, что одновременно с этим у азота на $2s$ -орбитали остаётся *неподелённая электронная пара* — пара электронов, не принимающая участия в образовании химических связей.

Обменным механизмом объясняют образование ковалентной связи в подавляющем большинстве молекул органических и неорганических веществ, в атомных кристаллах алмаза С, красного фосфора Р, карборунда SiC, кварца SiO_2 и др.

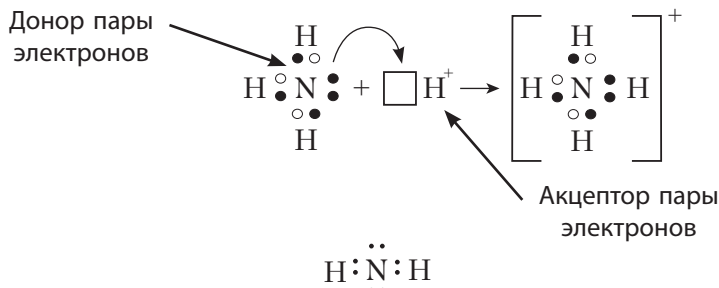
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи предполагает образование общей пары электронов за счёт *передачи неподелённой электронной пары от одного атома (донора) на вакантную атомную орбиталь другого (акцептора)*. В качестве примера рассмотрим образование химической связи в катионе аммония NH_4^+ при протекании реакции:



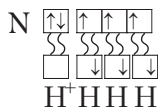
или в ионном виде:



Это взаимодействие можно представить электронными формулами:



При взаимодействии молекулы $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$ с катионом водорода $\square\text{H}^+$, у которого на $1s$ -орбитали нет электронов, *неподелённая пара* электронов азота размещается на свободной $1s$ -орбитали $\square$ иона водорода. В результате образуется катион аммония NH_4^+ с четырьмя ковалентными связями:



Так как молекула аммиака электронейтральна, а присоединённый к ней ион имеет заряд «+», то образовавшийся катион аммония также имеет положительный заряд. Этот заряд принадлежит целому иону, а не отдельному атому, поэтому в *структурной формуле* знак заряда иона ставят за квадрат-

ной скобкой: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$. Если мы хотим подчеркнуть *механизм* образования связи, то можно стрелкой указать направление смещения электронной

пары от донора к акцептору: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}\rightarrow\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$. Но делать это необязательно, так

как все связи в молекуле, независимо от механизма их образования, являются равноценными.

Аналогичным образом можно представить образование химической связи в катионе гидроксония H_3O^+ : в результате гидратации иона водорода в водных растворах неподелённая электронная пара атома кислорода в молекуле воды размещается на свободной $1s$ -орбитали иона водорода.

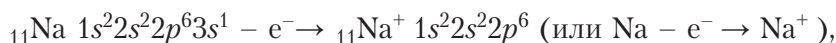
! Донорно-акцепторным механизмом объясняют образование ковалентной связи в молекулах угарного газа $C \equiv O$, азотной кислоты $H-O-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ и др.

Ионная связь

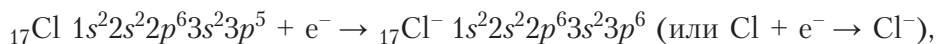
Ионная связь — это химическая связь, которая образуется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных ионов.

В случае ковалентной связи валентные электроны, участвующие в её образовании, локализованы между двумя связанными атомами. При образовании ионной связи электроны, напротив, считаются полностью перешедшими от одного атома к другому. В результате такого перехода электронов образуются ионы.

Образование ионов в кристаллах хлорида натрия представим, исходя из электронной конфигурации атомов натрия и хлора, следующим образом:



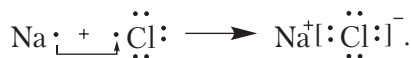
в сокращённом виде $[Ne]3s^1 - e^- \rightarrow [Ne]$;



в сокращённом виде $[Ne]3s^2 3p^5 + e^- \rightarrow [Ar]$.

Образующиеся ионы приобретают конфигурацию ближайшего благородного газа с октетом электронов на внешнем слое $ns^2 np^6$.

Переход электронов можно показать и с помощью электронных формул:



Из приведённых схем следует, что валентный электрон атома натрия полностью переходит на валентную оболочку атома хлора. Это приводит к возникновению ионов с противоположными зарядами.

Отметим, что для ионных соединений структурные формулы не составляют.

Возникает вопрос: почему в случае HCl образуется ковалентная, а в случае $NaCl$ — ионная связь? Это объясняется различием в значениях электроотрицательности взаимодействующих атомов. Разность между значениями электроотрицательности атомов H и Cl значительно меньше, чем разность между значениями электроотрицательности Na и Cl . Это означает, что хлор гораздо сильнее притягивает к себе электрон натрия, чем электрон водорода. В результате происходит полный переход электрона от атома натрия к атому хлора.

Ионная связь главным образом образуется в галогенидах, гидроксидах и оксидах щелочных и щёлочноземельных металлов. К этому типу также относят

связь между катионом и анионом сложного состава, например в солях кислород-содержащих кислот (Na_2SO_4 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). В таких веществах существует два типа связей: ионная — между катионом и анионом, и ковалентная — между атомами неметаллов внутри катиона или иона сложного состава (рис. 25).

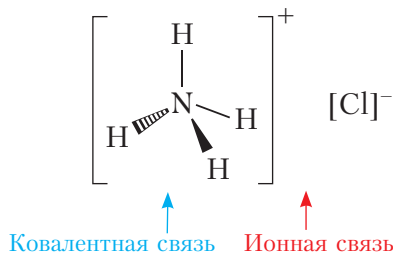


Рис. 25. Схема образования связей в хлориде аммония NH_4Cl

Металлическая связь

Металлическая связь образуется в кристаллах металлов и металлических сплавов за счёт обобществления всеми атомами их валентных электронов.

Передача атомами металлов своих валентных электронов в коллективное пользование, наличие в металлах свободных электронов — причина электрической проводимости. Образование металлической связи можно описать следующим образом. В атомах металлов на внешнем энергетическом уровне содержится небольшое количество валентных электронов. В любом периоде периодической системы атомы металлов имеют по сравнению с атомами неметаллов больший радиус, меньшее количество валентных электронов

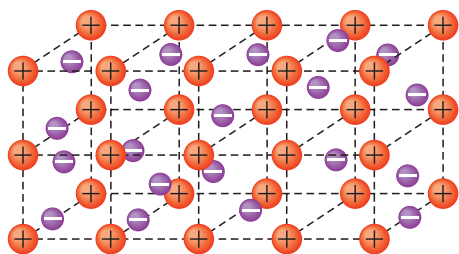
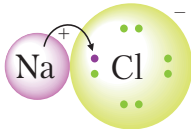
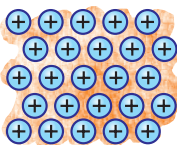


Рис. 26. Кристалл металла, состоящий из регулярно расположенных катионов металла и свободно перемещающихся электронов

и самый малый заряд ядра. Поэтому валентные электроны относительно слабо связаны с ядрами атомов и могут легко перемещаться по всему кристаллу металла. В результате кристалл состоит из положительно заряженных ионов, между которыми перемещаются свободные электроны, так называемый *электронный газ* (рис. 26).

В таблице 11 суммированы сведения о механизмах образования химических связей и распределении электронной плотности между химически связанными атомами.

Таблица 11. Образование ковалентной, ионной и металлической связей

Тип связи	Характер обмена электронами между атомами	Условия взаимодействия между атомами
Ковалентная связь	Локализация связывающих электронных пар валентных электронов между положительно заряженными ядрами атомов. Возникает преимущественно между атомами неметаллов в молекулах и атомных кристаллах	 Образование общих электронных пар
Ионная связь	Передача электронов от одного атома другому и образование кристалла из катионов и анионов. Возникает между атомами типичных металлов и неметаллов, в солях, многих оксидах, гидроксидах	 Электростатическое взаимодействие между образовавшимися ионами
Металлическая связь	Обобществление валентных электронов и их равномерное распределение в пространстве между всеми атомными ядрами. Возникает в металлах и сплавах	 Обобществление всех валентных электронов

Химическая связь — это взаимодействие, в результате которого отдельные атомы объединяются в более устойчивые сложные системы (молекулы, кристаллы, ионы и др.).

Химическая связь имеет электростатическую природу.

При образовании химической связи полная энергия системы ядер и электронов понижается.

Выделяют **три основных типа химической связи**: ковалентная, ионная и металлическая, отличающиеся характером распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами.

Существует два механизма образования ковалентной связи — обменный и донорно-акцепторный.

Вопросы, задания, задачи

1. Определите тип химической связи, представленный электронными схемами:

а)	$\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} : \rightarrow \text{H} : \ddot{\text{Cl}} :$	в)	$\text{Na} \cdot + \cdot \ddot{\text{F}} : \rightarrow \text{Na}^+ \left[: \ddot{\text{F}} : \right]^-$
б)	$\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$	г)	$:\ddot{\text{Br}} \cdot + \cdot \ddot{\text{Br}} : \rightarrow :\ddot{\text{Br}} : \ddot{\text{Br}} :$

2. Составьте электронные формулы молекул водорода, хлора, хлороводорода, воды, аммиака и укажите число связывающих и неподелённых электронных пар в каждой из них.

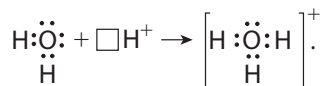
3. Укажите тип химической связи между атомами в следующих соединениях: а) CaCl_2 , BaO , S_8 , CaF_2 , CCl_4 , сплав Fe—C ; б) I_2 , SiO_2 , Na_2S , O_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, сплав Au—Cu .

4. Сравните электронные схемы и электронные конфигурации: а) атома Li и иона Li^+ в бромиде лития; б) атома Cl и иона Cl^- в хлориде калия; в) атома S и атома серы в молекуле сероводорода.

5. Назовите механизм образования связи между атомами, имеющими следующие электронно-графические схемы внешних электронных оболочек:



6. Согласно приведённой схеме объясните механизм образования ковалентной связи в ионе гидроксония при взаимодействии молекулы воды и иона водорода:



7. Используя значения электроотрицательности элементов (табл. 7), дайте обоснование типу химической связи в веществах и частицах: NaCl , NH_4^+ , HCl , PCl_5 , LiF , SO_4^{2-} .

Химическая формула вещества или частицы	Электроотрицательность атомов		Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$	Тип химической связи
	χ_1	χ_2		

8. Укажите соединения, имеющие как ковалентную, так и ионную связь: HCOOH , CH_3COONa , MgF_2 , MgSO_4 , NH_4NO_3 , HNO_3 , KNO_3 , CaSO_4 , NH_3 .

9. Рассчитайте число электронов, участвующих в образовании ковалентных связей в ионах аммония количеством 3 моль.

10. При образовании метана из атомов углерода и водорода выделяется 1662 кДж/моль энергии. Вычислите среднюю энергию связи C—H (кДж/моль).



§ 14. Свойства химических связей

Свойства веществ определяются не только их элементарным составом, но и особенностями химических связей между атомами.

Свойства ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется *длиной, энергией, кратностью, насыщенностью, направленностью и полярностью*.

Длина ковалентной связи — это расстояние между ядрами химически связанных атомов (рис. 27). Длина ковалентной связи обычно немного отличается от суммы атомных радиусов из-за перераспределения электронной плотности и перекрывания электронных облаков (рис. 27–29). Чем больше радиусы связанных атомов, тем больше длина связи (табл. 12).

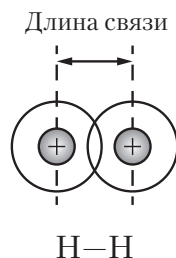


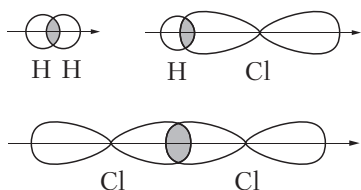
Рис. 27. Определение длины связи по расстоянию между ядрами химически связанных атомов

Таблица 12. Характеристика ковалентных связей в молекулах водорода и галогеноводородов

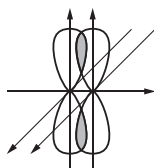
Элемент	Радиус атома, нм	Молекула	Длина связи, нм	$E_{\text{связи}}$, кДж/моль	$\Delta\chi$	Модель молекулы
H	0,037	H ₂	0,074	436	0	
F	0,071	HF	0,092	565	1,8	
Cl	0,099	HCl	0,128	431	0,8	
Br	0,114	HBr	0,141	364	0,6	
I	0,133	HI	0,161	297	0,3	

Энергия химической связи ($E_{\text{связи}}$) — это энергия, которую необходимо затратить на её разрыв. Как правило, чем прочнее связь, тем меньше её длина (табл. 12).

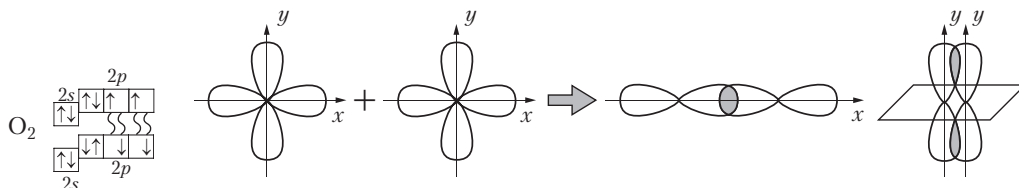
Кратностью ковалентной связи называют число электронных пар, которые участвуют в образовании химической связи между двумя атомами.

Рис. 28. Образование σ -связей

Но две или три ковалентные связи между двумя атомами не могут одновременно образовываться в одной плоскости. Поэтому в случае двойных и тройных связей происходит «боковое» перекрывание p - или d -орбиталей, то есть образуются π -связи:



Например, двойная связь в молекуле кислорода $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$ образуется при перекрывании двух p -орбиталей. При этом перпендикулярно расположенные p -орбитали образуют одну σ - и одну π -связи (рис. 29).

Рис. 29. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков при образовании σ -связи и π -связи в молекуле O_2

Тройная связь в молекуле азота $\text{:}\text{N}::\text{N}:$ возникает при перекрывании трёх p -орбиталей. При этом образуется одна σ -связь и две π -связи, как показано на рисунке 30.

Кратность связи наглядно указывают в структурных формулах. Так, в молекуле формальдегида две одинарные и одна двойная связь: $\text{H}-\text{C}=\text{O}$. При этом в ней три σ -связи и одна π -связь.

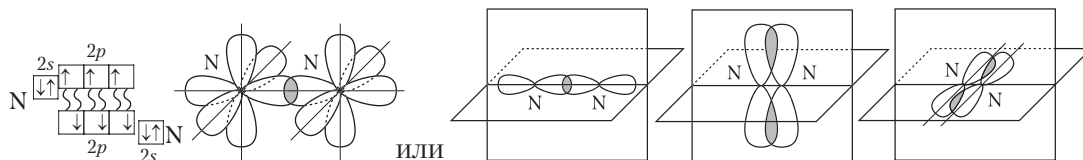


Рис. 30. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков при образовании σ - и π -связей в молекуле N_2

Направленность ковалентных связей определяется ориентацией в пространстве атомных орбиталей, участвующих в образовании связи. Она обуславливает пространственную структуру молекул (рис. 31).

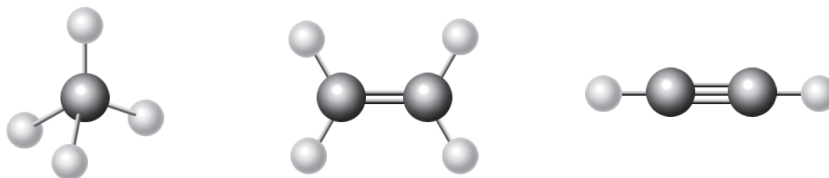


Рис. 31. Шаростержневые модели молекул метана, этилена, ацетилена

Угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома, называют **валентным углом**.

Например, вам известно, что в молекуле CH_4 связи расположены под углом приблизительно 109° , в молекуле $CH_2=CH_2$ — 120° , в молекуле $CH\equiv CH$ — 180° .

В молекулах H_2O и H_2S атомы кислорода и серы образуют две σ -связи с атомами водорода. В образовании этих связей участвуют p -орбитали внешнего энергетического уровня, которые ориентированы взаимно перпендикулярно. Это значит, что валентные углы между линиями связи O—H или S—H должны быть близки к 90° . Однако реальные значения этих углов немного больше из-за взаимного отталкивания атомов водорода (рис. 32). Так, в молекуле воды, находящейся

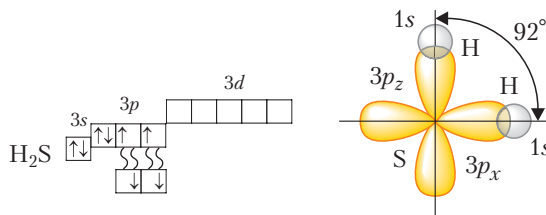


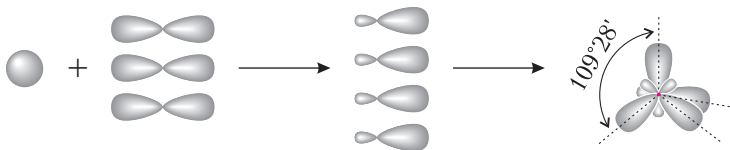
Рис. 32. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков в молекуле H_2S

в парах, этот угол равен $104,5^\circ$, а в молекуле H_2S — 92° (отталкивание слабее из-за большего радиуса атома серы).

Аналогично: в молекулах NH_3 три взаимно перпендикулярные p -орбитали атома азота образуют три σ -связи с атомами водорода и валентные углы должны быть равными 90° . Взаимное отталкивание атомов водорода приводит к увеличению этих углов до 107° . Подробнее этот материал рассмотрен в § 37.



Для прогнозирования и объяснения величины валентных углов во многих молекулах часто используют представления о *гибридизации атомных орбиталей*. Начальные представления о гибридизации вы получили в курсе органической химии в 10-м классе. С учётом гибридизации можно объяснить строение молекул CH_4 , NH_3 , H_2O . При гибридизации атомных орбиталей атома, образующего связи с соседними атомами, происходит усреднение по форме и энергии электронной плотности близких по энергии орбиталей. Например, при усреднении энергии одной s -орбитали и трёх p -орбиталей данного атома углерода образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, которые располагаются по направлению к вершинам тетраэдра:

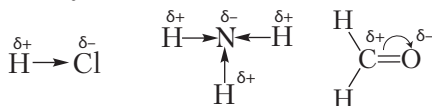


Тетраэдрическое строение молекулы метана объясняется sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей углерода.



§ 14.1 **Полярность связи** — характеристика, учитывающая смещение общей электронной пары к одному из атомов. Если ковалентная связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью, связь относят к *неполярной* (H_2 , Cl_2 , N_2). В случае разной электроотрицательности связь будет *полярная* (HCl , NH_3). Чем больше разность значений электроотрицательности ($\Delta\chi$) у связанных атомов, тем больше полярность ковалентной связи. Например, связь в молекуле $\text{H}-\text{Cl}$ более полярна, чем в молекуле $\text{H}-\text{Br}$, поскольку электроотрицательность атома Cl (3,0) больше, чем у Br (2,8). На атомах возникает частичный (нецелочисленный) заряд. Его обозначают символами δ^+ , δ^- .

Смещение электронной плотности указывают в структурных формулах стрелками, направленными в сторону более электроотрицательного атома. Смещение электронной плотности при образовании σ -связи указывают прямой стрелкой, а π -связи — дугой:



Молекулу, электронное строение которой описывается как система из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определённом расстоянии друг от друга, называют *диполем*.

Молекулы, представляющие собой диполи, называют *полярными*. Полярными являются молекулы галогеноводородов, сероводорода, воды. Так, в молекуле воды электронная плотность от атомов водорода смещена к более электроотрицательному атому кислорода. Молекулы воды — это диполи (рис. 33).

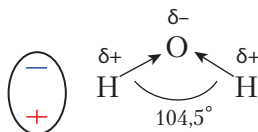


Рис. 33. Изображение полярной молекулы воды в виде диполя

Насыщаемостью называют способность атома образовывать определённое число ковалентных связей. Это число связей определяется валентностью атома. Любой атом ограничен в своих возможностях образовывать ковалентные связи. Их не может быть больше числа атомных орбиталей, которые могут принять участие в образовании ковалентных связей. Для элементов 2-го периода таких связей не может быть больше четырёх, так как на внешнем электронном слое атомов этих элементов имеется только четыре орбитали. У элементов 3-го периода насыщаемость повышается за счёт вакантных *d*-орбиталей.

Свойства ионной и металлической связей

Длина и энергия ионных связей зависят от размера и заряда взаимодействующих ионов. Как правило, чем меньше размер и больше заряд ионов, тем прочнее связь. Значения её энергии находятся в пределах 300–700 кДж/моль.

В отличие от ковалентной связи *ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая*, поскольку ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Расположение и число соседних ионов определяется их размерами, силами притяжения и отталкивания между ионами разных знаков. Поэтому ионы располагаются в определённом порядке, образуя кристаллическую решётку.

Металлическая связь также *ненаправленная и ненасыщаемая*. Её энергия изменяется в широких пределах: от десятков до нескольких сотен кДж/моль. В кристаллах металлов атомы имеют большое число ближайших соседей, что обеспечивает очень плотную упаковку атомов. Так, в кристаллах у атома меди 12 ближайших соседей, а у иона натрия в NaCl — шесть соседних ионов Cl⁻. Строение кристаллов можно представить в виде плотно упакованных шаров (рис. 34).

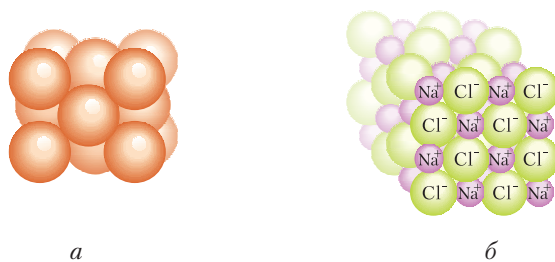


Рис. 34. Изображение строения кристаллов: *a* — меди, *б* — хлорида натрия в виде плотно упакованных шаров

Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией, кратностью, направленностью и полярностью:

- длина — расстояние между ядрами химически связанных атомов;
- энергия связи — энергия, которую необходимо затратить на её разрыв;
- кратность — число электронных пар, участвующих в образовании связи;
- направленность ковалентных связей определяется ориентацией в пространстве атомных орбиталей, участвующих в образовании связи;
- полярность связи определяется степенью смещения общей электронной пары к одному из атомов;
- насыщенность — способность атома образовывать определённое число ковалентных σ -связей.

Ионная и металлическая связи ненаправленные и ненасыщаемые.

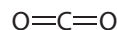
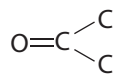
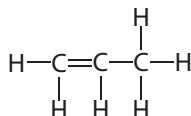
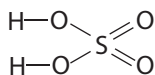
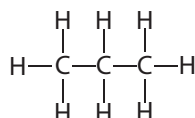
Вопросы, задания, задачи

1. Опишите, как образуется: а) тройная связь в молекуле азота; б) двойная связь в молекуле кислорода.

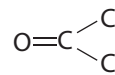
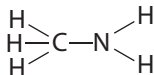
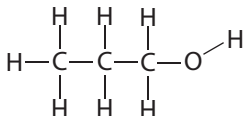
2. Заполните таблицу, поставив в ячейки под каждой химической связью подходящее значение энергии (167; 945; 418 кДж/моль) и длины связи (0,145; 0,110; 0,125 нм). Объясните свой выбор.

Связь	N—N	N=N	N≡N
Энергия, кДж/моль			
Длина, нм			

3. Укажите число одинарных и кратных связей в каждой молекуле:



4. Отметьте полярные и неполярные ковалентные связи:



5. Объясните, почему и как меняется длина связи между атомами в ряду:

а) углерода: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$; б) азота: $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

6. Сопоставьте длину и энергию связи между атомами углерода и кислорода в ряду: метанол $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$, метаналь $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, угарный газ $\text{C}\equiv\text{O}$.

7. Объясните уменьшение термической устойчивости соединений в ряду: H_2O , H_2S , H_2Se .

8. Объясните, почему молекулы водорода и фтора вступают во взаимодействие мгновенно, а для взаимодействия молекул водорода и азота нужны высокие температура и давление.

9. Нарисуйте схему перекрывания атомных $1s$ - и $3p$ -орбиталей в молекуле H_2X , если относительная плотность этого газообразного соединения по водороду D_{H_2} равна 17.

10. Энергия связи в молекуле O_2 равна 494 кДж/моль. Какую энергию нужно затратить, чтобы разорвать все связи в образце кислорода объёмом 1 дм³ (н. у.)?



Лабораторный опыт 1. Составление моделей молекул неорганических и органических соединений

Оборудование. Модели атомов согласно таблице.

Модель атома	Водород	Кислород	Азот	Хлор	Йод	Углерод
Цвет шарика	Белый	Красный	Синий	Зелёный	Серый	Чёрный
Число шариков	13	3	2	1	1	3

1. Из подготовленных шариков соберите модели молекул следующих веществ: O_2 , N_2 , H_2O , HCl , HI , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 . При моделировании обратите внимание на длину некоторых связей, особенности пространственного строения молекул, кратность связи (одинарная, двойная, тройная).

2. Отчёт оформите по образцу в виде таблицы.

Молекулярная формула	Электронная формула	Структурная формула	Рисунок модели молекулы	Особенности строения
CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$		Четыре связи: ковалентные полярные одинарные; угол ~ 109°; форма тетраэдра

§ 15. Валентность и степень окисления

Валентность

Способность атомов присоединять к себе строго определённое число других атомов характеризуется с помощью **валентности**.

Наиболее просто объяснить, что такое *валентность*, можно на примере соединений с ковалентными связями. В таких соединениях *валентность атомов отдельного элемента принято определять числом образованных ковалентных связей*.

Например, валентность кислорода в молекулах воды $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, метаноля $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ равна двум.

Валентность азота в простом веществе $\text{N}\equiv\text{N}$ и аммиаке $\text{H}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ равна трём, а в ионе аммония — четырём: $\left[\begin{matrix} & \text{H} & \\ & | & \\ \text{H} & -\text{N}- & \text{H} \\ & | & \\ & \text{H} & \end{matrix} \right]^+$.

Прогнозируя число возможных валентностей атома какого-либо элемента в различных соединениях, мы указываем *валентные возможности* атома. Валентные возможности атома определяются:

- а) числом неспаренных валентных электронов, способных принять участие в образовании химических связей по обменному механизму;
- б) числом внешних атомных орбиталей (вакантных или заполненных), способных образовать химическую связь по донорно-акцепторному механизму.

Рассмотрим валентные возможности атома фосфора с учётом числа его неспаренных электронов. Электронная конфигурация валентного слоя атома фосфора в основном состоянии — $3s^2 3p^3 3d^0$, что даёт ему возможность обра-

зовывать только три связи по обменному механизму: ${}_{15}\text{P} \begin{matrix} 3s & 3p & 3d \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & & & \end{matrix}$

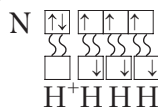
Но атом фосфора способен образовать и пять связей, если один $3s$ -электрон перевести в возбуждённое состояние. При этом электронная конфигурация атома фосфора будет иметь вид $3s^1 3p^3 3d^1$:



Применяя аналогичные построения, можно прийти к заключению, что атом серы может проявлять валентности 2, 4, 6, а атом хлора — 1, 3, 5, 7.

Рассмотрим валентные возможности азота, атомы которого, как и атомы фосфора, имеют пять электронов на внешнем электронном уровне. Исходя из электронной конфигурации его валентного слоя $2s^2 2p^3$ и электронно-

графической схемы $\begin{array}{c} 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array} \begin{array}{c} 2p \\ \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \end{array}$, делаем заключение, что атомы азота могут проявлять валентность 3, так как имеют три неспаренных электрона. Пятивалентное состояние для него невозможно из-за отсутствия свободных орбиталей на втором уровне. Однако у атома азота на внешнем уровне имеются четыре орбитали (ячейки). Поэтому он может образовать четыре ковалентные связи, что мы наблюдаем в случае иона аммония:



Таким образом, максимальная валентность атомов азота равна 4.

Максимальная валентность не только азота, но и других элементов второго периода не может превышать четырёх, так как на внешней электронной оболочке атомов этих элементов имеются только четыре орбитали.

Почему нельзя расширить валентные возможности элементов второго периода, предоставив электронам возможность перейти на 3-й энергетический уровень? Это объясняется тем, что разница в энергии между 2-м и 3-м *энергетическими уровнями* гораздо больше, чем между *подуровнями* одного энергетического уровня, и затраты энергии на возбуждение не компенсируются энергией образования новых связей.

Степень окисления

В случае веществ с ионными или полярными связями для характеристики состояния атомов, образующих эти связи, используют понятие *степень окисления*. Как вы уже знаете из материала параграфа § 11, **степень окисления атома** — это условный заряд, который приписывают атому в предположении, что он образует с соседними атомами только ионные связи.

Численное значение степени окисления атома в конкретном соединении определяют по количеству электронов, смещённых при образовании связи или переданных соседним атомам. Так, степень окисления атомов азота в молекулах простого вещества :N::N: равна 0 (электроны не смещены, связь ковалентная неполярная). В молекуле аммиака азот проявляет степень окисления -3 , так как к атому азота сместились три электрона от атомов водорода. Атомы водорода при этом имеют степень окисления $+1$.

При вычислениях учитывают, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна 0.

Не следует забывать, что атомы некоторых элементов имеют постоянное значение степени окисления в своих соединениях ($\overset{-1}{\text{F}}$, $\overset{+1}{\text{Na}}$, $\overset{+2}{\text{Zn}}$, $\overset{+3}{\text{Al}}$ и др.). Наиболее электроотрицательные атомы в конкретном соединении обычно имеют низшую степень окисления.

Так, в молекуле CF_4 более электроотрицателен фтор, его атомы имеют степень окисления -1 . Следовательно, углерод находится в степени окисления $+4$, то есть $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-1}{\text{F}}_4$.

В перманганате калия KMnO_4 калий имеет постоянную степень окисления, кислород как наиболее электроотрицательный элемент находится в низшей степени окисления -2 , поэтому степень окисления марганца можно найти из равенства $0 = (+1) + x + 4(-2)$, то есть $x = +7$: $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4$.

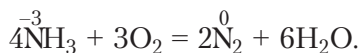
Во многих ковалентных соединениях абсолютная величина степени окисления элементов равна их валентности. Например, азот в молекуле аммиака имеет валентность 3 и степень окисления -3 . В случае ионных соединений атомов металлов с p -элементами V–VII-групп используют понятие «степень окисления». Например, в хлориде кальция CaCl_2 степень окисления хлора -1 , а кальция $+2$.

Валентность может отличаться от степени окисления. Это характерно, например, для простых веществ, в молекулах которых степень окисления атомов всегда равна нулю, а валентность — числу общих электронных пар.

Так, в молекуле кислорода $\text{O}=\text{O}$ валентность кислорода равна 2, а степень окисления 0. В качестве другого примера приведём молекулу пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. В ней кислород двухвалентен, а водород одновалентен. В то же время степени окисления обоих элементов по абсолютной величине равны 1: $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{O}}_2$. Не совпадают значения степени окисления и валентности

азота в ионе аммония $(-3, 4)$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^+$, молекуле азотной кислоты $(+5, 4)$ $\overset{+1}{\text{H}}\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}}_3$.

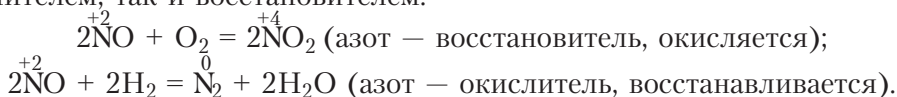
Степень окисления атомов определяет характер возможных химических взаимодействий с участием этих атомов. Так, элемент в низшей степени окисления (в данном случае азот в степени окисления -3) может выступать только как восстановитель:



Элемент в высшей степени окисления (азот, $+5$) может быть только окислителем:



В промежуточной степени окисления элемент (азот, +2) может быть как окислителем, так и восстановителем:



Высшая степень окисления атомов А-групп равна номеру группы (за исключением благородных газов, фтора и кислорода). Низшая, отрицательная, степень окисления равна номеру А-группы минус 8.

Валентность — это способность атомов данного элемента присоединять к себе определённое число других атомов.

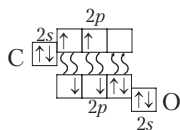
Валентные возможности атома определяются как числом его неспаренных электронов в основном или возбуждённом состоянии, способных принять участие в образовании химических связей по обменному механизму, так и числом атомных орбиталей (вакантных или заполненных) на внешнем слое, участвующих в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Степень окисления атома — это условный заряд, который приписывают атому в предположении, что он образует с соседними атомами только ионные связи.

Вопросы, задания, задачи

1. Определите валентности атомов углерода и кислорода в соединении, электронная формула которого $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{C}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$. Составьте его структурную и молекулярную формулы.

2. По электронно-графической формуле составьте структурную, электронную и молекулярную формулы вещества. Определите степени окисления и валентность каждого из атомов. Назовите соединение.



3. Назовите значения высшей степени окисления атомов кислорода и серы. Почему их значения не совпадают?

4. Изобразите с помощью электронно-графических схем и формул электронных конфигураций основное и возбуждённое состояния атомов S и Cl. Укажите число неспаренных электронов в каждом случае. Почему атомы хлора чаще всего проявляют нечётные степени окисления, а атомы серы — чётные?

5. Составьте формулы бинарных соединений, используя значения степеней окисления атомов (табл. 7): нитрид бора, карбид алюминия, фосфид кальция, силицид магния, гидрид натрия, бромид железа(III), оксид азота(III).

6. Определите степени окисления атомов в ионах PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_3^- , NH_4^+ , а также солях Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , NaClO_3 , NH_4Cl . Проанализируйте полученные результаты.

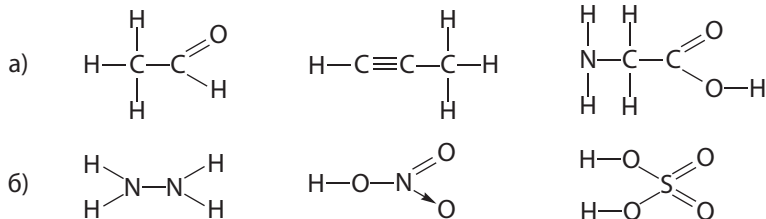
7. Сравните степени окисления атомов в каждой паре веществ и сделайте вывод — существует ли соответствие между оксидом и кислотой:

а) N_2O_5 и HNO_2 ; б) SO_3 и H_2SO_4 ; в) Cl_2O_7 и HClO_4 ; г) SO_2 и H_2SO_4 .

8. Составьте структурные формулы, укажите степени окисления каждого атома, покажите стрелками смещение электронной плотности:

а) $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$	б) $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	в) $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$	г) $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{S}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ $:\ddot{\text{O}}:$	д) $\text{H}:\ddot{\text{S}}:$ H
------------------------------------	---	--	--	---

9. Определите валентность и степени окисления всех атомов в соединениях:



10. Определите степень окисления марганца в соединении $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, в котором массовые доли калия, марганца и кислорода соответственно равны 0,396, 0,279 и 0,325.

§ 16. Типы кристаллических структур

Свойства веществ в твёрдом агрегатном состоянии определяются не только составом атомов, ионов, молекул, но и их взаимным расположением.

Расположение структурных единиц может быть упорядоченным и разупорядоченным. В соответствии с этим твёрдые вещества бывают в *кристаллическом* и *аморфном* состояниях.

Кристаллы — это твёрдые вещества с упорядоченным расположением структурных единиц (атомов, ионов, молекул). Кристаллы имеют естественную форму многогранников, расположение структурных единиц симметрично и многократно повторяется (рис. 35).

Структурные единицы веществ молекулярного строения — это *молекулы*. Например, структурной единицей воды является молекула состава H_2O , которая обнаруживается в твёрдом, жидком и газообразном состояниях. Однако лишь в кристаллах льда молекулы воды расположены упорядоченно, то есть на конкретном расстоянии, под определённым углом, образуя регулярную кристаллическую структуру.

В веществах немолекулярного строения мельчайшие структурные единицы — это атомы или ионы. К таким веществам относятся металлы (Na, Cu, Fe)