

Глава 3. Химическая связь и строение вещества

3. 1. Общие положения.

Для понимания сущности химических процессов большую роль играют особенности строения вещества, которые не исчерпываются сведениями о строении атомов. Для веществ молекулярного строения большое значение имеют представления о строении молекул, которые базируются на учении о химической связи.

Химическая связь – силы, приводящие к образованию молекул или других структур (кристаллов, межмолекулярных образований и т.д.).

Химическая связь возникает как между отдельными атомами, имеющими неспаренные («валентные») электроны, так и между молекулами и отдельными частями макромолекул (полимерных молекул), или между всеми частицами, находящимися в немолекулярном образовании – кристалле.

Различают три типа химической связи – ковалентную, металлическую и водородную.

Теория химической связи очень сложна и использует различные методы описания химической связи. Из этих методов наиболее распространенными являются метод «валентных схем» и метод «молекулярных орбиталей». Далее будет рассмотрена характеристика химических связей, основанная главным образом на методе «валентных схем», с использованием некоторых понятий метода «молекулярных орбиталей», например «связывающая молекулярная орбиталь».

Задания для самостоятельной работы

1. Какова роль теории химической связи для понимания сущности химической формы движения материи?
2. Что такое химическая связь, назовите частицы, между которыми она осуществляется.
3. Назовите вид электронов, которые участвуют в образовании химической связи.
4. Назовите основные типы химической связи.

3.2 Ковалентная связь.

3.2.1. Общая характеристика ковалентной связи.

В природе наиболее распространенным типом химической связи является ковалентная связь.

Химическая связь, возникающая за счет образования общих электронных пар, называется **ковалентной**.

Общая электронная пара – максимальная плотность электронного облака, возникающая при перекрывании электронных облаков атомов, образующих химическую связь (см. рис.3.1.).

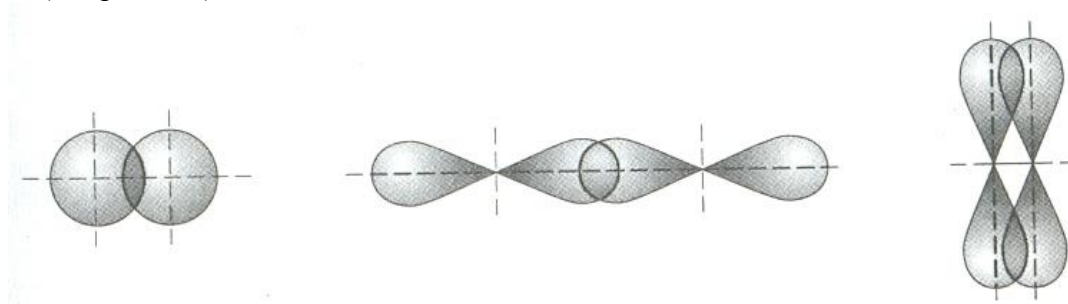


Рис.3.1. Схема, иллюстрирующая понятие «общая электронная пара» (заштрихованные области — «общая электронная пара»)

3.2.2. Механизмы образования общей электронной пары.

Общая электронная пара может образовываться по обменному и донорно-акцепторному механизмам.

Обменный механизм образования общей электронной пары состоит в том, что валентная орбиталь данного атома, содержащая один электрон, взаимодействует с аналогичной валентной орбиталью другого атома, в результате чего возникает связывающая молекулярная орбиталь, т.е. общая электронная пара (рис.3.2.).

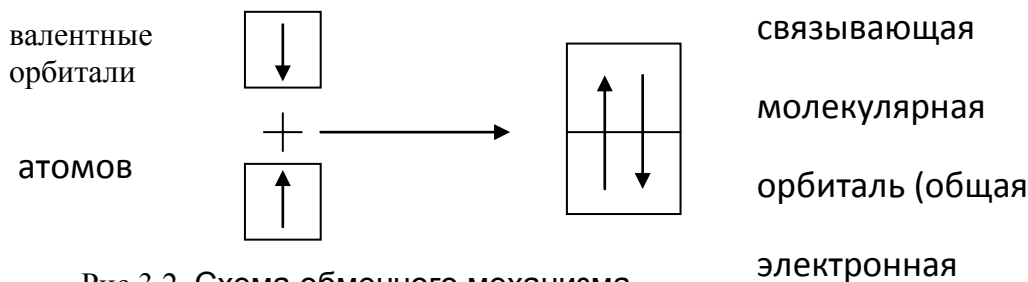
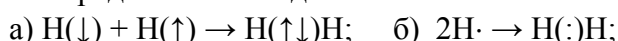


Рис.3.2. Схема обменного механизма образования ковалентной связи

Молекула водорода образуется по обменному механизму из двух атомов: $2 \text{H} = \text{H}_2$, что можно представить в виде схем:



В них (\cdot) или $(\uparrow\downarrow)$ – общая электронная пара (связывающая молекулярная орбиталь).

Ковалентную связь, осуществляемую общей электронной парой, образованной по обменному механизму, называют **обменной ковалентной связью**.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи состоит в том, что происходит взаимодействие валентной, содержащей два электрона, орбитали донора с валентной, вакантной (не содержащей электронов), орбиталью акцептора, сопровождающееся возникновением связывающей молекулярной орбитали (общей электронной пары).

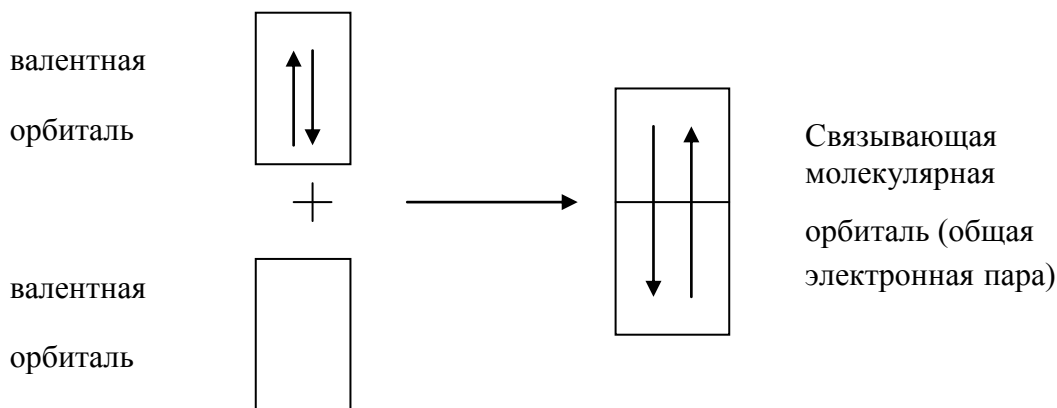


Рис.3.3. Схема донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи

Примером служит образование иона аммония (см. рис. 3.4)

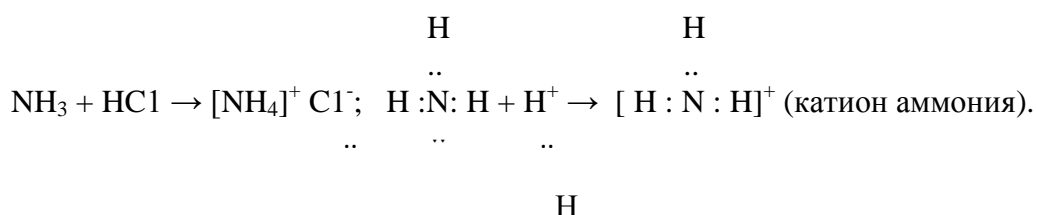


Рис. 3.4. Схема образования катиона аммония

Ковалентную связь, осуществляемую общей электронной парой, образованной по донорно-акцепторному механизму, называют **донорно-акцепторной ковалентной связью**.

Она характерна для комплексных соединений, например солей аммония, аминов и т.д.

3.2.3. Классификация ковалентной связи по полярности.

Общая электронная пара может по разному располагаться относительно атомов, между которыми возникла ковалентная связь: она находится или на одинаковых, или на разных расстояниях от этих атомов. За счет смещения общей электронной пары по месту связи могут возникать полюса, т.е. связь может быть как полярной так и не полярной.

Неполярная ковалентная связь – химическая связь, осуществляемая общей электронной парой, равномерно распределенной между атомами, ее образующими (см. рис.3.4).

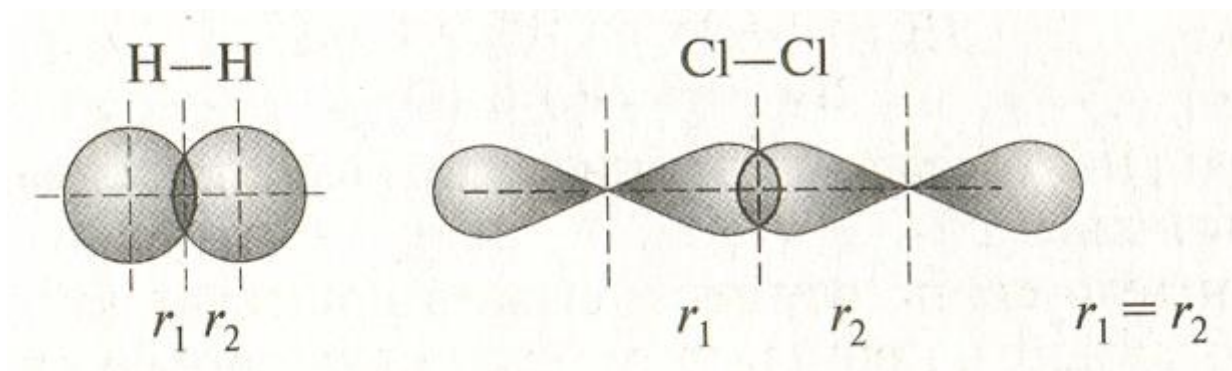


Рис. 3.5. Схема неполярной ковалентной связи (где r – расстояние между ядром и общей электронной парой)

Полярная ковалентная связь – химическая связь, реализуемая общей электронной парой, смещенной к атому более активного неметалла.

Схема полярной ковалентной связи изображена на рис. 3.6 на примере связи между атомом водорода и хлора в хлороводороде (H – Cl).

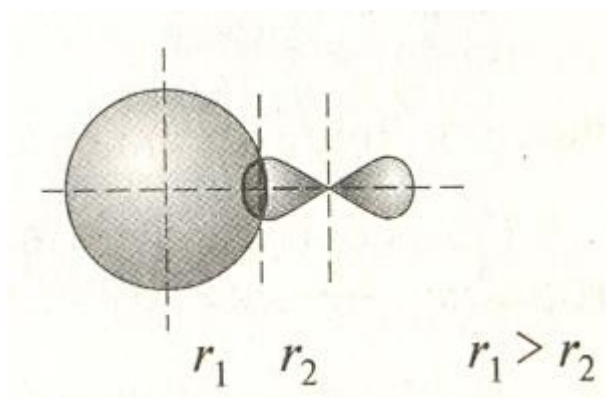


рис. 3.6. Схема полярной ковалентной связи

С полярной ковалентной связью тесно связана ионная связь.

Ионной называется химическая связь, возникающая за счет электростатического притяжения ионов.

Ионная связь возникает аналогично ковалентной, т.е. образуется общая электронная пара, которая настолько сильно смещается к атому активного неметалла, что можно считать, что атом металла отдал электрон атому неметалла, т. е. возникли ионы (см. рис. 3.7).

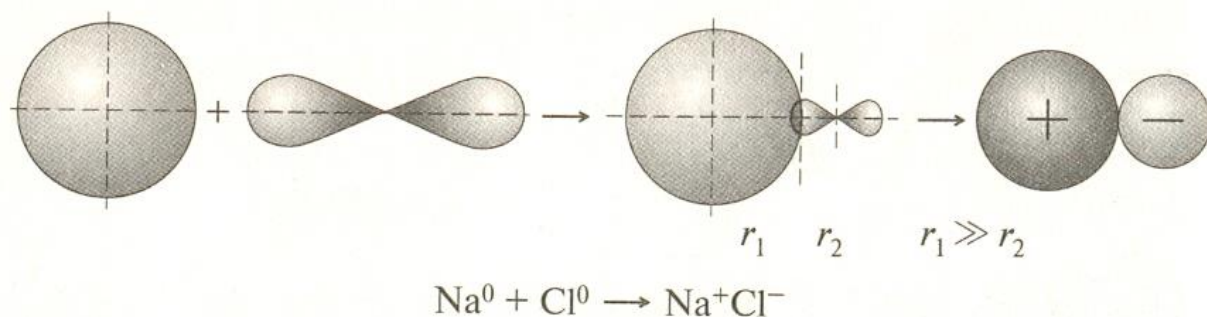


Рис. 3.7. Схема образования ионной связи

Ионная связь является крайним случаем полярной ковалентной связи, так как она образуется подобно ковалентной, но происходит очень сильное смещение общей электронной пары к атому очень активного неметалла. Эта связь редка в природе и в «чистом» виде практически не встречается. Даже в хлориде натрия у атома натрия возникает заряд «+0,95» (от единицы элементарного заряда), а у атома хлора «-0,95». Такая величина заряда означает, что 5% времени общая электронная пара в одинаковой степени принадлежит и натрию, и хлору. Ионная связь характерна для щелочей и солей, при этом в состав солей входят либо сложные анионы, либо это соли щелочных и щелочно-земельных металлов. Во всех оксидах связь ковалентная (на природу связи в оксидах есть и другие точки зрения).

Следовательно, ионная связь по типу является крайним случаем полярной ковалентной связи, но это отдельный вид связи и она имеет значительные от ковалентной связи.

Эти отличия таковы:

1. Ковалентная связь всегда насыщена, а ионная – ненасыщена;



2. Ковалентная связь всегда направлена, ($H \rightarrow Cl$; $Cl \rightarrow \leftarrow Cl$) а ионная – ненаправлена (см. рис.3.8).

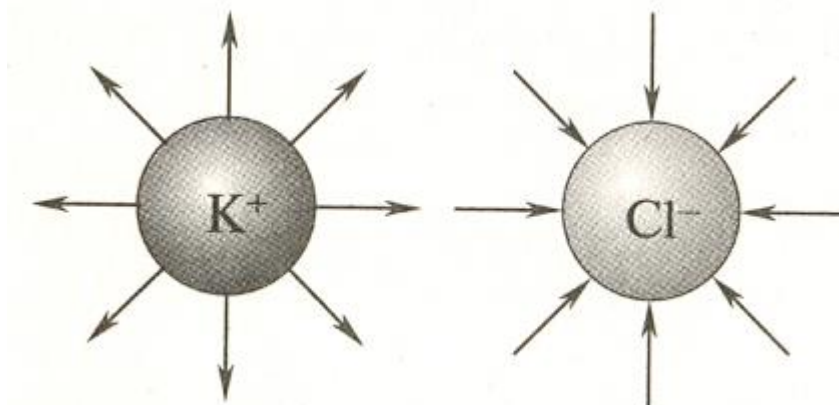


Рис. 5.7. Схема, иллюстрирующая ненасыщенность ионной связи: стрелки показывают направление силовых линий электромагнитного поля

3.2.4. Виды ковалентной связи по характеру перекрывающихся электронных облаков.

Валентные электронные облака имеют различную форму, поэтому при образовании ковалентной связи они перекрываются по-разному, что приводит к возникновению разных видов химической связи. Рассмотрим наиболее важные из них.

1. **Сигма-связь** – ковалентная связь, сопровождающаяся возникновением одной области перекрывания, находящейся на линии, соединяющей ядра атомов, её образующих, при этом большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков совпадают друг с другом, и линией, соединяющей ядра атомов (рис.3.9).

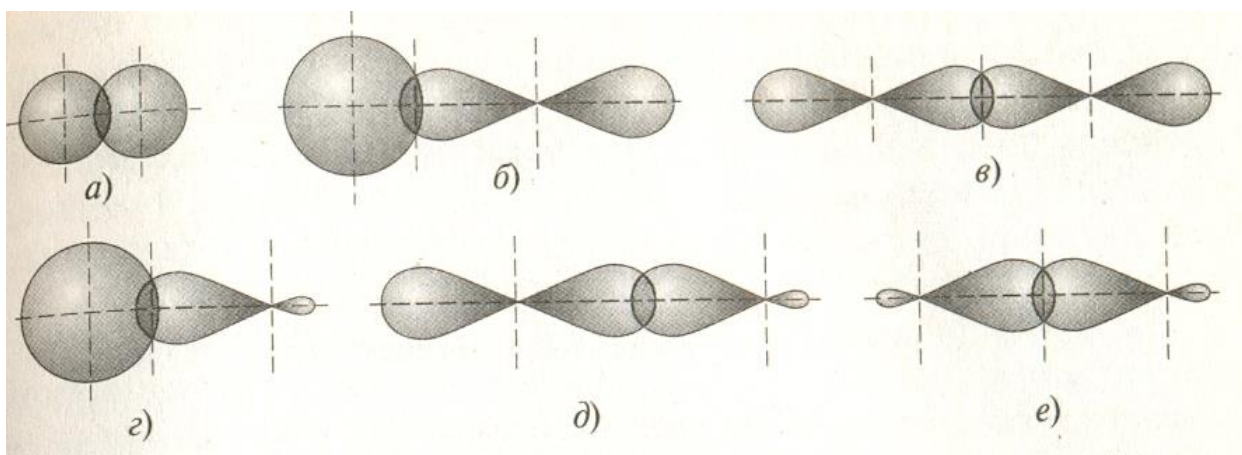


Рис. 3.9. Схема, иллюстрирующая разновидности сигма-связей

Образовавшиеся сигма-связи подразделяются в зависимости от того, какие валентные электронные облака (по форме) участвовали в их образовании. По этому признаку различают s-s (1); s-p (2); p-p (3); s-q (4); p-q (5); q-q (6) и другие виды (цифры, указанные в скобках соответствуют номерам схем на рис. 3.9).

2. **Пи-связь** – ковалентная связь, сопровождающаяся таким перекрыванием валентных электронных облаков, при котором образуются две области перекрывания, находящиеся по обе стороны от линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, а большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков перпендикулярны линии, соединяющей ядра атомов и параллельны друг другу (рис. 3.10.).

Отличия пи-связи от сигма-связи:

1*. В случае сигма-связи возникает одна область перекрывания, а при образовании пи-связи – две; 2*. Для пи- и сигма-связи характерно различное расположение больших осей симметрии перекрывающихся электронных облаков (какое?); 3*. Энергетически сигма-связь прочнее, чем пи-, так как в случае сигма-связи плотность перекрывающихся электронных облаков значительно больше, чем в случае пи-связи.

Большинство веществ, содержащих пи-связи, проявляют большую химическую активность, чем вещества, не содержащие этой связи (исключение – молекулярный азот).

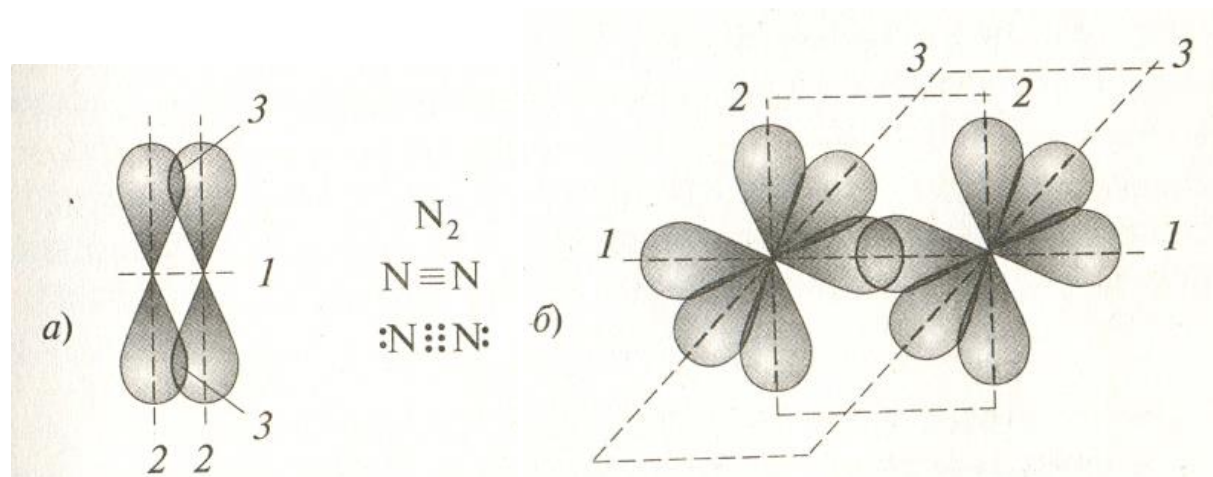


Рис. 3.10. Схема пи-связи (а) и химических связей в молекуле азота (б)

а) 1 – линия, соединяющая ядра атомов; 2 - большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков; 3 - перекрывающиеся электронные облака; заштрихованы области перекрывания электронных облаков.

б) 1 - линия, соединяющая ядра атомов. По этой линии возникает сигма (p-p)-связь, штриховка в центре; 2 - плоскость первой пи-связи; 3 - плоскость второй пи-связи.

Исходя из видов перекрывающихся электронных облаков выделяют и другие виды ковалентной связи, например дельта-связь и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите главный признак ковалентной связи.
2. Что такое «общая электронная пара» или «связывающая молекулярная орбиталь»?
3. Почему ионная связь является крайним случаем полярной ковалентной связи?
4. Назовите основные отличия ионной связи от ковалентной.
5. Назовите основные различия сигма- и пи-связи.

3.3. Свойства ковалентной связи.

Каждое явление характеризуется определенными признаками или свойствами, отличающими это явление от других явлений. С этих позиций ковалентная связь, как и другие виды и типы связи характеризуется определенным комплексом свойств. Рассмотрим важнейшие из них.

1. **Энергия связи** – количество энергии, которое выделяется при образовании одного моля одинарных связей между свободными атомами или поглощается при разрыве одного моля этих связей.

Моль атомов Cl + моль атомов H → моль молекул HCl; $\Delta H < 0$ (ΔH – энергия связи H–Cl).

2. **Длина связи** – расстояние между ядрами атомов, образующих химическую связь.

3. **Кратность связи** – свойство ковалентной связи, состоящее в том, что между атомами возникает целое число связей (одна, две, три).

Так, в этилене (CH₂=CH₂) между атомами углерода реализуется двойная связь, а в ацетилене (CH≡CH) – тройная и т.д.

4. **Направленность связи и валентный угол** – свойство ковалентной связи, состоящее в том, что она реализуется в направлении от ядра одного атома к ядру другого атома, т.е. в том направлении, в котором перекрываются электронные облака.

Если один атом образует несколько химических связей, то они располагаются под определенным углом, который называется валентным.

Валентным называется **угол** между химическими связями в молекуле (см. рис.3.11).

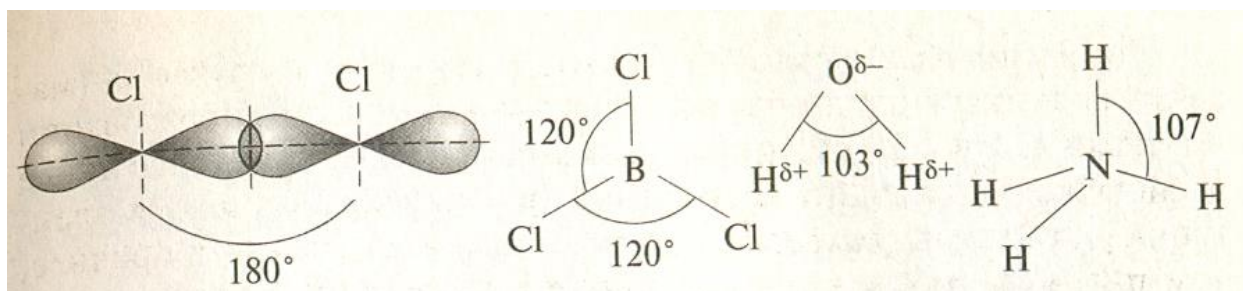


Рис. 3.11. Схемы, иллюстрирующие понятие «валентный угол»

5. **Насыщенность** – неспособность присоединения дополнительного количества частиц по месту данной связи, например, H–Cl, по месту этой связи присоединение еще одного атома водорода к хлору невозможно.

Количественно полярность характеризуется **дипольным моментом** – произведением величины заряда на расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле; выражается в Дебаях.

6. **Полярность** – наличие зарядов у атомов, образующих связь. Например, в молекуле воды

$$\begin{array}{c} \text{O}^{-0,66} \\ \text{H}^{+0,33} \quad \backslash \quad \text{H}^{+0,33} \end{array} \quad (\text{H}_2\text{O})$$

Схему молекулы воды можно условно изобразить:



Рис.3.12. Схема полярной молекулы с четным числом полярных связей

7. **Поляризуемость** – способность ковалентной связи увеличивать свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля.

Так, молекула хлороводорода из полярной становится ионной под действием полярных молекул воды при растворении (см. механизм электролитической диссоциации).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите свойства ковалентной связи, характеризующее её прочность.
2. Назовите свойство ковалентной связи характеризующееся единицами измерения – Дебаями.
3. Назовите свойство ковалентной связи, лимитирующее увеличение полярности при воздействии на неё внешнего электромагнитного поля.
4. Поясните причину возникновения валентных углов.
5. Поясните причину насыщенности и кратности ковалентной связи.

3.4. Условия полярности молекул.

Изучение строения молекул показало, что молекулы в целом могут быть неполярными и полярными, при этом полярность молекул не всегда зависит от полярности связи.

Молекула будет *неполярной*, если соблюдаются условия:

1. Связь между атомами неполярна, например, молекулы веществ образованные или одинаковыми атомами или атомами элементов, у которых одинакова электроотрицательность, например молекулы водорода (H_2) хлора (Cl_2) и т.д.

2. Связи полярны, их четное число, но заряды симметрично располагаются в молекуле. Такое распределение возникает в случае линейной структуры молекулы:

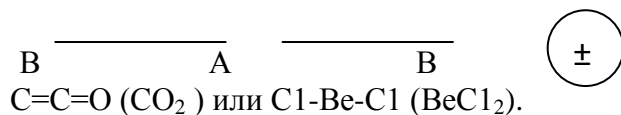


Рис. 3.13. Схема неполярной молекулы с кратным числом полярных связей

Молекула будет *полярной* при осуществлении условий:

1. Связи между атомами полярны и их нечетное число, что приводит к несовпадению центров положительного и отрицательного зарядов (см. рис. 3.14).



Рис. 3.14. Схема полярной молекулы с нечетным числом полярных связей

2. Связи полярны, их четное число, но положительные и отрицательные заряды несимметрично распределены в молекуле (см. рис.3.12, 3.15).

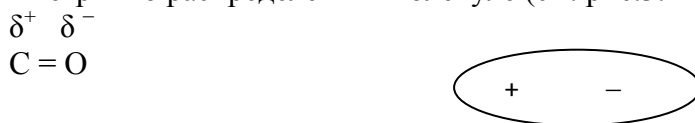


Рис.3.15. Схема полярной молекулы с четным числом полярных связей

Второе условие полярности, как правило, наблюдается в молекулах нелинейного («углового») строения. Полярную молекулу называют **диполем**.

Задания для самостоятельной работы

1. Докажите правильность (не правильность) тезиса: «молекула полярна, если связи между атомами, её образующими полярны».
2. Почему молекула брома (Br_2) полярна (неполярна)?
3. Приведите по одному примеру полярных и неполярных молекул и объясните, почему они неполярны или полярны.
4. Полярна (неполярна) молекула углекислого газа (а), угарного газа; ответ обоснуйте.
5. Найдите среди приведенных названий веществ те, у которых молекулы полярны: а) бромоводород; б) угарный газ; в) вода; г) углекислый газ; д) аммиак.

3.5. Металлическая связь.

Одним из типов химической связи, принципиально отличной от ковалентной связи является металлическая связь, которая реализуется между атомами металлов в металлической кристаллической решетке. В узлах этой решетки находятся катионы металлов, возникающие при отрыве электронов от атомов в результате теплового движения, а также нейтральные атомы. Электроны образуют «электронный газ», находящийся между узлами металлической кристаллической решетки. Состояние атомов металлов в кристаллах называют «ион-атом» потому, что в течение времени

существования в кристаллической решетке металлов данный атом превращается в ион, а ион – в атом, т.е. реализуется равновесие: $Me^0 \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$.

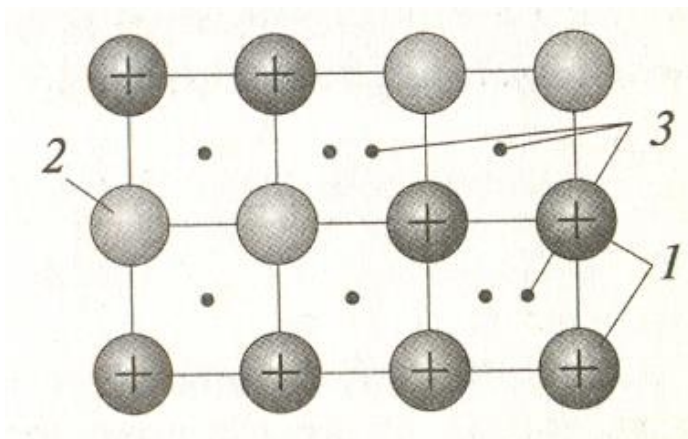


Рис. 3.16. Схема металлической кристаллической решетки: 1 — катионы; 2 — атомы металлов; 3 — «электронный газ» (точками изображены электроны, совокупность которых является «электронным газом»)

Металлической называется связь, возникающая в металлической кристаллической решетке между частицами, находящимися в ее узлах (ионами и нейтральными атомами), осуществляющаяся «электронным газом», возникшим за счет отрыва электронов от атомов металлов при тепловом движении (см. рис. 3.16)

Металлическая связь отличается от других типов связи тем, что она не является «жесткой», т.е. небольшое смещение одних атомов относительно других не приводит к разрыву связи; кроме того, она реализуется между очень большим числом атомов.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните суть терминов «ион-атом», «электронный газ» в свете представлений о металлической химической связи.
2. Почему металлическая связь не является «жесткой» (ответ обоснуйте)?
3. Какие физические свойства металлов связаны с особенностями металлической химической связи (назовите не менее трех таких свойств)?
4. Является ли металлическая связь направленной и насыщенной (обоснуйте)?
5. Назовите три различия между металлической связью и полярной ковалентной (а) и ионной связью.

3.6. Водородная связь.

Особым типом химической связи является водородная связь, которая, в отличие от других типов и видов связей, является или межмолекулярной или реализуется между отдельными частями макромолекул (например, в молекулах белка, нуклеиновых кислот). Она характеризуется небольшой энергией. Для её осуществления необходим «частично свободный протон».

«Частично свободным протоном» является атом водорода, связанный с атомом активнейшего неметалла (азота, кислорода, фтора), так как возникшая между ними общая электронная пара около 20% времени находится только около атома этого неметалла, поэтому ядро атома водорода (H; протон), свободно от электронной плотности.

Водородной называется химическая связь, возникшая за счет втягивания «частично свободного протона» одной молекулы (части макромолекулы) в электронную оболочку атома активнейшего неметалла другой молекулы (другой части макромолекулы) (см. рис. 3.17.)

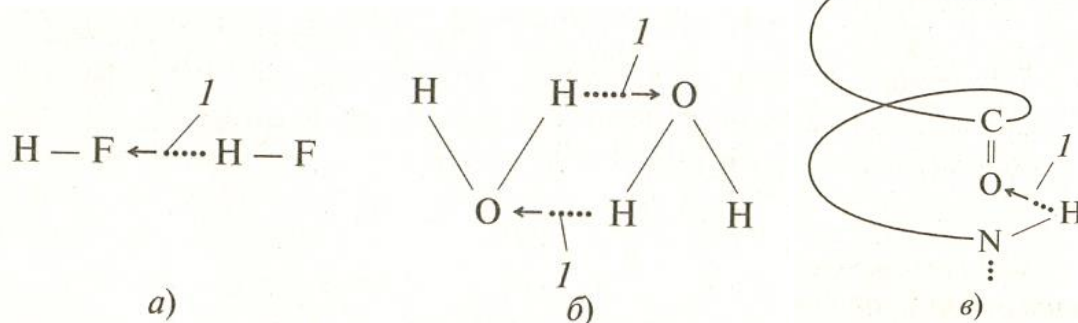


Рис. 3.17. Схемы водородной связи

Схема молекул фтороводорода (а), воды (б); и участка молекулы белка (в); 1 – схема водородной связи в молекулах веществ (обозначена точками со стрелкой).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните сущность терминов «частично-свободный протон», «водородная связь».
2. Назовите «активнейшие неметаллы», атомы которых могут участвовать в образовании водородной связи.
3. Назовите отличия водородной связи от металлической (а), ковалентной полярной (б) и ионной (в) связи.
4. Приведите названия трех веществ, в которых реализуется водородная связь.
5. Назовите принципиальные отличия водородной связи от других типов связи.

3.7. Валентность.

Валентность – одно из основных и важнейших понятий в химии. В последнее время понятие «валентность» претерпело ряд изменений. Различают несколько видов валентности.

Стехиометрическая валентность – число химических связей, которые может образовать атом данного химического элемента с атомами водорода или другого одновалентного элемента.

Валентность **водорода** равна **1**, т.е. один его атом может образовать с любым другим атомом только одну химическую связь.

Валентность **кислорода** равна **2**, т.е. его атом может образовать две химические связи с атомом водорода или другого химического элемента. Следовательно, один атом кислорода соединяется с двумя атомами водорода.

Различают стехиометрическую валентность элемента по водороду и по кислороду. Валентность обозначают буквой «V».

1. Валентность по водороду ($V_{\text{по H}}$) присуща только элементам IV–VII групп главных подгрупп.

Максимальная валентность по водороду равна разности числа 8 и номера группы, т.е.

$$V_{\text{по H}} = 8 - N_{\text{группы}} \quad (3.1)$$

Например: $V_{\text{по H}} = 8 - 5 = 3$ (принято валентность обозначают римской цифрой, т.е. III).

2. Валентность по кислороду ($V_{\text{по O}}$) характерна практически для всех химических элементов (кроме F, Ne, He и некоторых др.).

Максимальная валентность по кислороду равна номеру группы, в которой находится химический элемент:

$$V_{\text{макс. по O}} = N_{\text{группы}} \quad (3.2)$$

Так $V_{\text{P макс. по O}} = V$, так как фосфор – элемент пятой группы.

Сумма максимальных валентностей по водороду и кислороду равна 8, т.е.

$$\Sigma = V_{\text{макс. по O}} + V_{\text{макс. по H}} \quad (3.3)$$

Химические элементы I, II, III, VIII групп, а также элементы побочных подгрупп всех групп не имеют валентности по водороду.

2. С позиции электронной теории валентность определяют так:

Валентность – способность атома образовать определенное число общих электронных пар или отдавать (принимать) один электрон".

Кроме стехиометрической валентности в химической науке существуют понятия валентности, основанное на теории строения атомов, различая при этом понятия «ковалентность» и «электровалентность».

Ковалентность – способность атома образовывать определенное число общих электронных пар.

Электровалентность – способность атома принимать (отдавать) один электрон.

Электровалентность в природе встречается редко; она характерна только для щелочных металлов (положительная электровалентность, равная «+1») и для галогенов (отрицательная электровалентность, равная «-1»).

Максимальная валентность (ковалентность или сумма ковалентности и электровалентности) для большинства атомов химических элементов равна **номеру группы**, в которой находится данный химический элемент.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите свойство атома химического элемента, определяющее число химических связей, им образуемым.

2. Чем отличается стехиометрическая валентность элемента по водороду и по кислороду?

3. Чем отличается ковалентность от электровалентности?
4. Определите максимальные величины валентности по водороду и кислороду для элементов №№ 3, 6, 25, 20, 33.

3.8. Степень окисления и ее отличие от валентности.

В Природе существуют явления, которые трудно интерпретировать, опираясь только на понятие «валентность», поэтому в химические науки было введено понятие «степень окисления».

Условный заряд, который имел бы атом при полной отдаче (присоединении) всех его электронов, принимающих участие в образовании химических связей **степенью окисления** (С.О.).

Это понятие можно сформулировать и так:

Степень окисления – условный заряд атома, если предположить, что все связи в молекуле (условной молекуле) являются ионными».

Степень окисления бывает положительной, отрицательной и нулевой.

Атомы одного и того же химического элемента имеют различные степени окисления. Известно, что максимальная *величина положительной С.О. равна номеру группы, в которой находится элемент* (сравните ее с V_{\max} по О!) – для большинства химических элементов (кроме F, O, Cu, Ag, Au и некоторых других).

Отрицательная степень окисления (как и валентность по водороду) характерна только для элементов IV-VII групп, главных (А) подгрупп.

Максимальная величина отрицательной С.О. определяется по формуле 3.4:

$$C.O._{\max(-)} = 8 - N_{\text{группы}} \quad (3.4),$$

где $C.O._{\max(-)}$ максимальная отрицательная степень окисления; $N_{\text{группы}}$ номер группы периодической системы, в которой находится данный элемент (сравните с валентностью по водороду!). Формула (3.4) получена на основе правила:

Сумма максимальных величин положительной и отрицательной степеней окисления для данного химического элемента равна восьми.

На основе этого правила справедлива формула:

$$\Sigma_{C.O.} = C.O._{\max(+)} + C.O._{\max(-)} \quad (3.5),$$

где $\Sigma_{C.O.}$ – сумма максимальных величин (+) и (-) степеней окисления.

Валентность, точнее, ковалентность отличается от степени окисления следующими характеристиками:

1. Валентность – реальное свойство атома, а степень окисления (С.О.) – предполагаемая, условная величина;
2. Валентность не имеет знака, С.О. – имеет знак, или равна нулю;
3. Валентность всегда целое число, а среднерасчетная величина С.О. может иметь дробное значение (например, в K_2O_4 $C.O._O = -0,5$).

Дробная среднерасчетная величина С.О. вступает в противоречие с физическим смыслом С.О., так как нельзя полностью принять (отдать) дробное число электрона (например, 0,5 электрона, как указано для кислорода в пероксиде калия). Но это противоречие кажущееся. Расчетная величина С.О. является средней величиной для всех атомов данного химического элемента в соединении, так как для каждого отдельного атома эта величина может быть разной. Это видно из графической формулы пероксида калия: $K^{+1}-O^{-1}-O^0-O^0-O^{-1}-K$: атомы кислорода, соединенные с атомами калия имеют $C.O. = -1$, а у двух атомов в центре $C.O. = 0$. Однако, согласно правилам устойчивости соединения, возникшие электронные пары равномерно распределяются между всеми атомами кислорода, поэтому средняя величина С.О. для одного атома равна «-0,5».

Задания для самостоятельной работы

1. Почему в химические науки было введено понятие «степень окисления»?
2. Заменяет ли понятие «степень окисления» понятие «валентность» (обоснуйте)?
3. Назовите основные отличия валентности от степени окисления.

4. Почему среднерасчетная величина степени окисления имеет дробное значения, хотя конкретный отдельный атом не может (даже условно) отдать (принять) дробное значение (0,5, 0,66 и т.д.) электронов?

5. Как можно определить по положению в периодической системе максимальные величины положительной и отрицательной степеней окисления?

3.9. Валентные возможности атомов.

Валентность как свойство атома реализуется через валентные электроны.

Электроны, принимающие участие в образовании химических связей называются **валентными**.

Валентные электроны определяют **валентные возможности атомов** – т.е. способность атомов образовать определенное число химических связей по обменному механизму

Для s- и p-элементов валентные возможности определяются числом неспаренных электронов, содержащихся на внешнем энергетическом уровне, для d-элементов – числом таких электронов на внешнем и предвнешнем, а для f-элементов – внешнем, предвнешнем и более глубоком уровнях.

Валентные возможности атомов элементов рассмотрены на примере хлора (см. рис.3.18)

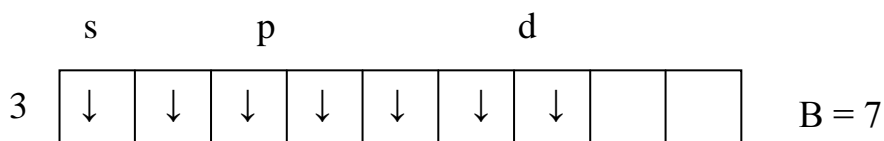
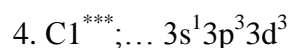
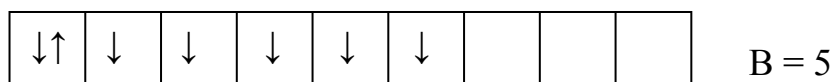
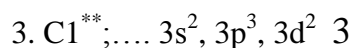
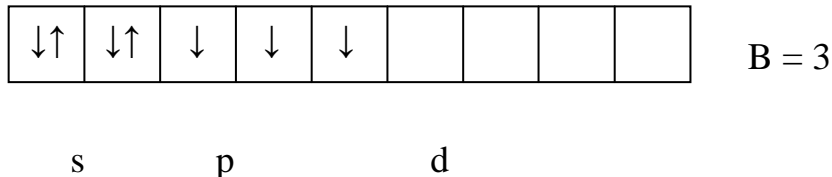
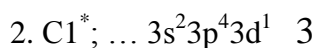
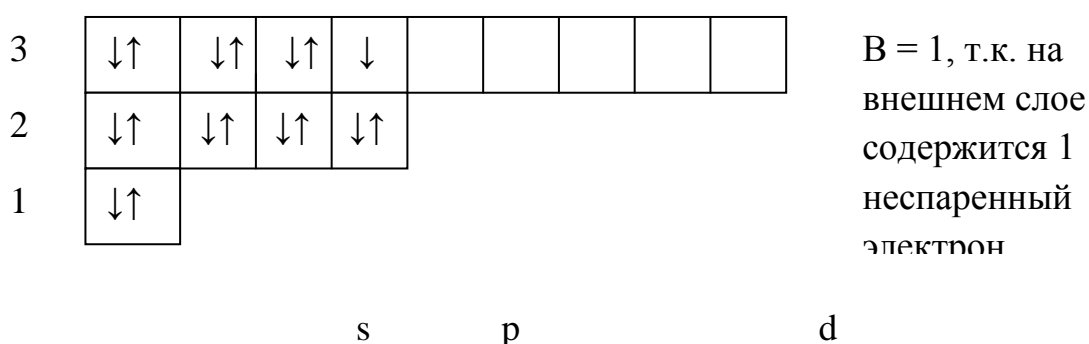
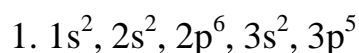


Рис. 3.18. Иллюстрация валентных возможностей атомов (на примере хлора)

У атома хлора на внешнем слое электронной оболочки имеется три пары электронов (кроме одного неспаренного) и 5 вакантных 4-орбитали. Состояние (1) является невозбужденным или стационарным. Атом хлора может переходить в «возбужденные» состояния за счет поглощения энергии, которое приведет к распариванию электронных пар. Появившиеся новые неспаренные электроны переходят на вакантные валентные 4d-орбитали. При этом возникает три новых валентных состояния, которые называются возбужденными. Таких состояний у атомов хлора три возбужденных состояния. В целом для хлора известно четыре валентных состояния: одно невозбужденное и три – возбужденных (см. рис. 3.18).

Задания для самостоятельной работы

1. Чем валентные электроны отличаются от невалентных?.
2. Поясните, опираясь на графическую формулу атома, могут ли быть валентные электроны у атома гелия.
3. Чем возбужденное состояние атома отличается от невозбужденного?
4. Может ли калий проявлять иную валентность, чем «I» (обоснуйте)?
5. Обоснуйте валентные состояния кислорода, серы, селена, брома.

3.10. Гибридизация электронных облаков.

Одним из условий устойчивости молекул является обязательность одинаковости связей, образующихся между атомами. Однако валентные электроны могут находиться на различных энергетических подуровнях, поэтому происходит гибридизация валентных электронных облаков.

Гибридизацией валентных электронных облаков называется образование из нескольких электронных облаков различной формы такого же числа этих облаков одинаковой формы за счет перехода электронов, находящихся на различных энергетических подуровнях, на единый, общий для всех, промежуточный подуровень.

Название гибридизации определяется по числу валентных электронов и подуровней, на которых они находятся.

Известны несколько видов гибридизации, из которых рассмотрим sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацию.

В процессе **sp -гибридизации** участвует одно облако «s» и одно облако «p», при этом возникает два гибридных облака «q» («неправильная гантель» – одна часть «гантели» меньше другой). Гибридные облака ориентируются по линии, соединяющей ядра атомов (большие оси симметрии), поэтому молекулы обладают линейной структурой. Так, молекула хлорида бериллия ($BeCl_2$) имеет линейную структуру: «Cl – Be – Cl». Ее особенности показаны на рис. 3.19.

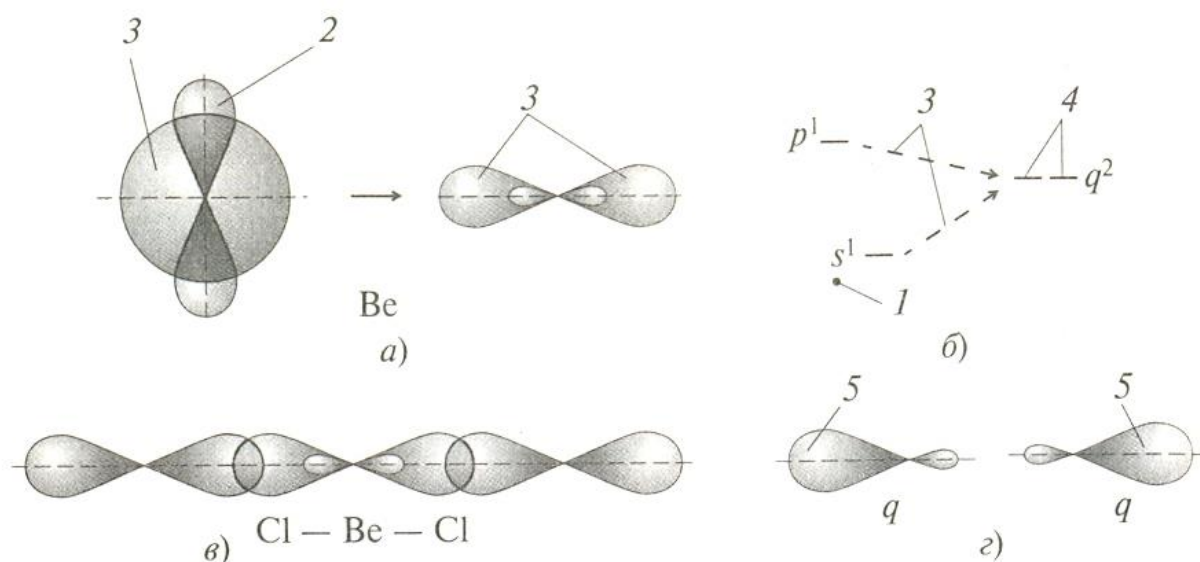


Рис. 3.19. Схема sp -гибридизации

Гибридизация валентных электронных облаков, в которой участвует два p- и один s-электрон, называется **sp^2 -гибридизацией**. В данном случае из трех негибридных облаков (одного «s» и двух «p») образуется три гибридных электронных облака («q»), ориентированных в плоскости под углом в 120° , поэтому молекулы имеют форму плоского треугольника (молекула BCl_3 имеет пространственную форму плоского треугольника).

В **sp^3 -гибридизации** участвует четыре валентных электрона: одно s-облако и три p-облака, при этом образуется четыре гибридных («q») облака. При sp^3 -гибридизации гибридные облака ориентированы друг относительно друга по осям тетраэдра (правильной четырехгранной пирамиды), поэтому молекулы и иные структуры (комплексные ионы и т.д.) имеют тетраэдрическую форму, в частности, молекулы метана (CH_4), катионы аммония (NH_4^+) и других частиц.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните причину гибридизации валентных электронных облаков.

2. Назовите виды гибридизации валентных электронных облаков.
3. Почему молекулы фторида бериллия имеют линейную структуру?
4. Назовите вид гибридизации в молекуле хлорида бора (BCl_3) и объясните, почему в этой молекуле пространственная структура (какая?).
5. Назовите пространственную структуру молекул метана и катиона аммония и объясните, почему им свойственна такая структура.

3.11. Электроотрицательность.

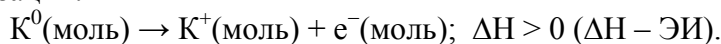
В Природе химические элементы обладают двумя противоположными группами свойств – металлическими и неметаллическими, при этом они у элемента могут одновременно присутствовать в разных соотношениях. Вследствие этого необходимо введение понятия, которое бы могло качественно, а в некоторых случаях и количественно характеризовать металличность или неметалличность химического элемента. Такой характеристикой является электроотрицательность, которая бывает абсолютной и относительной.

Абсолютная электроотрицательность ($\text{ЭО}_{\text{абс}}$) – полусумма энергии ионизации (ЭИ) и энергии средства к электрону (ЭСЕ).

$$\text{ЭО}_{\text{абс}} = 1/2 [\text{ЭИ} + \text{ЭСЕ}] \quad (3.6)$$

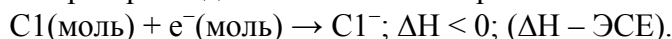
Энергия ионизации (ЭИ) – такое количество энергии, которое необходимо для отрыва моля электронов от моля атомов и перенесения первых в бесконечно удаленное пространство, где электроны и возникшие катионы не взаимодействуют.

ЭИ выражается в кДж/моль или электрон-Вольт/моль, в последнем случае её называют потенциалом ионизации.



Энергия ионизации для металлов (особенно активных) мала, а для неметаллов – велика. В пределах периодов, с ростом заряда ядра ЭИ увеличивается, так как увеличивается число электронов на внешнем, предвнешнем и более глубоком энергетическом уровнях, и за счет этого уменьшается радиус атомов и увеличивается притяжение внешних электронов к ядру. В пределах главных подгрупп ЭИ уменьшается с ростом заряда ядра, так как радиусы атомов увеличиваются за счет роста числа энергетических уровней и сила взаимодействия внешних электронов с ядром уменьшается.

Энергией средства к электрону (ЭСЕ) называется такое количество энергии, которое выделяется при присоединении моля электронов к молю атомов:



Изменение ЭСЕ аналогично таковому для ЭИ в пределах периодов и групп.

При рассмотрении химических процессов для удобства используют понятие «относительная электроотрицательность»:

Относительная электроотрицательность ($\text{ЭО}_{\text{отн}}$) – отношение абсолютной ЭО данного элемента к абсолютной ЭО какого-нибудь элемента, взятого в качестве стандартного. Наиболее распространена «актиниевая шкала», т.е. в качестве стандарта избрана

$$\text{ЭО}_{\text{абс. Ас}}, \text{ т.е. } \text{ЭО}_{\text{отн. Ас}} = 1. \quad \text{ЭО}_{\text{отн. эл-та}} = \text{ЭО}_{\text{абс. эл-та}} / \text{ЭО}_{\text{абс. Ас}} \quad (3.7)$$

Для щелочных металлов $\text{ЭО}_{\text{отн}} < 1$, у неметаллов $\text{ЭО}_{\text{отн}} > 1$. Наибольшее значение $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ у фтора (4,1). Электроотрицательность (и абсолютная, и относительная) изменяется аналогично ЭИ и ЭСЕ в пределах периодов и групп. Значения ЭО для некоторых химических элементов приведены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Электроотрицательность атомов некоторых элементов

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
1. Литий	0,97	11. Цинк	1,66	21. Азот	3,07
2. Натрий	1,01	12. Алюминий	1,47	22. Фосфор	2,1

3. Калий	0,91	13. Актиний	1,00	23. Мышьяк	2,2
4. Медь	1,75	14. Олово	1,72	24. Кислород	3,5
5. Серебро	1,42	15. Свинец	1,55	25. Сера	2,6
6. Золото	1,42	16. Железо	1,64	26. Селен	2,48
7. Бериллий	1,47	17. Хром	1,56	27. Фтор	4,1
8. Магний	1,23	18. Водород	2,1	28. Хлор	2,83
9. Кальций	1,04	19. Углерод	2,5	29. Бром	2,74
10. Барий	0,97	20. Кремний	1,74	30. Иод	2,21

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите характеристику химического элемента, определяющего степень его металличности (неметалличности), расшифруйте ее сущность.
2. Чем отличаются энергия ионизации и энергия сродства к электрону друг от друга?
3. Расшифруйте аббревиатуры ЭО, ЭИ, ЭСЕ.
4. Почему ЭО для неметаллов больше таковой для металлов?
5. Как и почему изменяются величины ЭО, ЭИ, ЭСЕ в пределах периодов (а), главных подгрупп (б)?

3.12. Типы кристаллических решеток.

В твердом состоянии вещества бывают аморфными (не имеют четко выраженного порядка в расположении частиц) и кристаллическими. Примерами аморфных твердых веществ являются диатомит (трепел) – аморфный диоксид кремния, различные стекла и другие вещества.

В Природе имеются вещества и упорядоченными структурами веществ в твердом состоянии, т.е. твердые кристаллические вещества. По форме кристаллы имеют сложную классификацию и изучаются в специальном разделе химии – кристаллографии.

По характеру частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, различают следующие типы этих решеток.

Металлическая кристаллическая решетка (см. рис. 3.16.).

Она характерна для простых веществ, образованных металлами в свободном состоянии. Энергия этой решетки для большинства металлов достаточно высока, особенно для тех, у которых помимо металлической химической связи реализуется и ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, например, у вольфрама, ванадия и других металлов. Эти металлы тугоплавки, тверды, малопластичны.

Ионная кристаллическая решетка в своих узлах содержит попеременно чередующиеся ионы (анионы и катионы) и за счет реализации ионной связи обладает высоким запасом энергии. Каждый ион окружен шестью противоположно заряженными ионами (наиболее типичным соединением является, например, хлорид натрия). Число ионов, окружающих другой ион, называется координационным числом кристаллической решетки. Оно имеет разное значение для различных соединений и зависит от размеров ионов, образующих кристалл. Вещества с этой кристаллической решеткой обладают высокими температурами плавления, тверды и хрупки. Этот тип решетки характерен для любых солей. В большинстве случаев вокруг одного иона координируется шесть противоположно заряженных ионов; типичный пример – хлорид натрия.

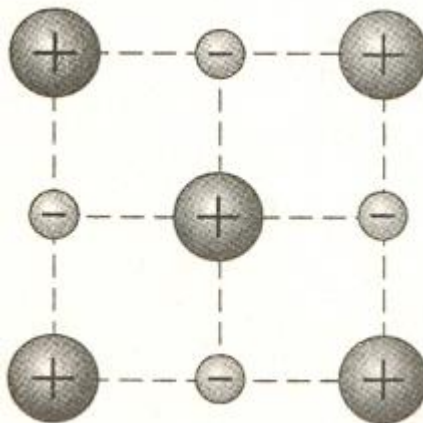


Рис. 3.20. ионной кристаллической решетки

Так как энергия этой кристаллической решетки достаточно велика, поэтому вещества с этим типом решетки тугоплавки, тверды, но хрупки. Многие из них хорошо растворяются в полярных растворителях, например, в воде. Ионную решетку имеют соли и щелочи.

Атомная кристаллическая решетка в своих узлах содержит или одинаковые, или разные атомы. Энергия её очень велика, поэтому вещества с такой решеткой часто тугоплавки и тверды и хрупки. К веществам с атомной решеткой относятся простые вещества, образованные углеродом (графит, алмаз), кремнием (кремний_{крист}), другими неметаллами; твердые бинарные соединения или неметаллов (силицид кремния – карборунд) или металлов с неметаллами (оксиды металлических элементов).

Вещества, имеющие ионную, металлическую и атомную кристаллические решетки, образуют соединения с *немолекулярной* структуры

Молекулярная кристаллическая решетка в своих узлах содержит молекулы, поэтому она обладает невысокой энергией, легко разрушается, поэтому соединения с молекулярной кристаллической решеткой легкоплавки (легколетучи). Такая решетка характерна для многих кристаллических органических веществ (например, ледяной уксусной кислоты, фенола и др.), кристаллического иода, воды и т.д.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите группы химических соединений исходя из видов кристаллических решеток различных веществ.
2. Почему вещества с ионной кристаллической решеткой тугоплавки и хрупки?
3. Поясните, почему вещества с молекулярной кристаллической решеткой легкоплавки и плохо растворяются в полярных растворителях
4. Изобразите схемы ионной, металлической и атомной кристаллических решеток и поясните, почему вещества с этими типами решеток относятся к веществам немoleкулярного строения.
5. Назовите типы кристаллических решеток для воды, сахарозы, золота, хлорида кальция, алмаза, карбида алюминия, оксида алюминия.

3.13. Силы межмолекулярного взаимодействия.

Молекулы в процессе своего существования определенным образом взаимодействуют друг с другом. Одним из видов межмолекулярного взаимодействия является водородная связь, но это взаимодействие является видом химической связи (см. раздел 3.6). Кроме водородной связи различают ориентационное, индукционное и дисперсионное межмолекулярные взаимодействия.

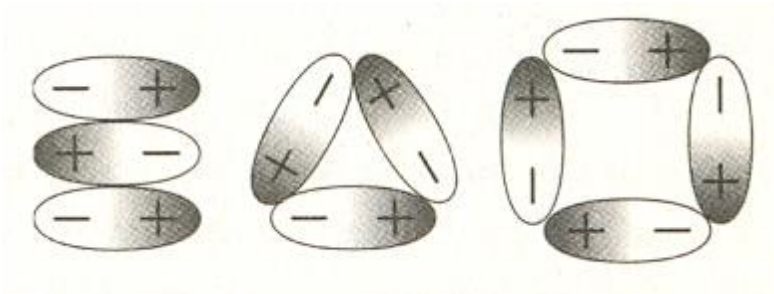


Рис. 3.21. Схемы ориентационного взаимодействия диполей

Ориентационное взаимодействие состоит в том, что полярные молекулы (диполи) притягиваются друг к другу противоположно заряженными полюсами.

Это взаимодействие осуществляется по схемам, изображенным на рис. 3.21.

Энергия ориентационного взаимодействия достаточно высока (но меньше чем для водородной связи). Это взаимодействие осуществляется только между диполями.

Индукционное взаимодействие состоит в том, что диполь индуцирует неполярную молекулу (вызывает появление диполя), она становится диполем, а далее взаимодействие идет по ориентационному типу. Реализуется между неполярными молекулами и диполями. Энергия такого взаимодействия меньше, чем ориентационного, так как часть энергии тратится на индукцию диполя у неполярной молекулы.

Дисперсионное взаимодействие возникает за счет того, что в результате колебательного движения центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле смещаются друг относительно друга и это приводит к появлению мгновенного диполя. Возникший диполь может взаимодействовать с другим по ориентационному типу, либо действовать на неполярную молекулу по индукционному механизму. Это универсальный тип межмолекулярного взаимодействия, так как он возможен между любыми молекулами, но его энергия очень мала.

Задания для самостоятельной работы

1. Что общего и чем различается водородная связь от ориентационного взаимодействия молекул?
2. Назовите виды межмолекулярного взаимодействия.
3. Почему дисперсионное межмолекулярное взаимодействие считают универсальным?
4. Какое межмолекулярное взаимодействие обладает наибольшей энергией, почему?
5. Распределите по величине возрастания индукционное, дисперсионное, ориентационное межмолекулярное взаимодействия и водородную связь.

3.14. Характеристика химической связи в конкретных веществах.

Важнейшим компонентом теории химической связи является анализ и характеристика химической связи в конкретных химических соединениях.

Рассмотрим несколько типичных примеров.

1. **Охарактеризуйте химические связи, реализующиеся в угольной кислоте.**

Записываем графическую формулу: $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$



Из этой формулы следует:

1*. Между «Н» и «О» связь ковалентная, полярная, образована по обменному механизму, сигма, s-p- (у водорода облако s, у кислорода – p); общая электронная пара смещена к атому кислорода.

2*. Между «С» и «О» связь полярная, ковалентная, образована по обменному механизму, связей 4, из них три сигма- и одна пи-связь (две связи одинарны, одна – двойная и там, где связь двойная – одна сигма, а другая – пи-связь). Атом углерода образовал три сигма-связи, поэтому его электроны находятся в sp^2 -гибридном состоянии, т.е. сигма-связь относится к s-q-сигма-связи (q – гибридное облако); общие электронные пары смещены к атому кислорода; карбонат-ион имеет форму плоского равностороннего треугольника с валентным углом, равным 120° (см. рис. 3.24).

2. **Охарактеризуйте химические связи в карбонате аммония $\{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\}$**

Из формулы соли следует, что необходимо дать характеристику по трем направлениям: связь между ионом аммония и карбонат-ионом, далее охарактеризовать особенности связи в ионе аммония и карбонат-ионе.

1*. Между катионом аммония ($[\text{NH}_4]^+$) и карбонат-анионом (CO_3^{2-}) связь ионная.

2*. Между азотом и водородом в катионе аммония (рис. 3.25) связь ковалентная, полярная; общие электронные пары смещены к атому азота, все связи сигма (их четыре), они s-q-, при этом три связи образованы по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму.

В катионе аммония реализуется sp^3 -гибридизация, т.е. этот ион имеет форму тетраэдра; валентный угол составляет 107° .

3*. Особенности химической связи в карбонат-анионе рассмотрены при характеристике связи в угольной кислоте (см. 1 в этом разделе).

3. **Охарактеризуйте химическую связь в оксиде железа(II).**

В оксиде железа(II) связь полярная, ковалентная, образована по обменному механизму, общая электронная пара смещена к атому кислорода. Оксид железа(II) – вещество немолекулярной структуры.

4. **Охарактеризуйте химическую связь в фосфорной кислоте.**

Записываем графическую формулу: $\text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O}$



Анализ особенностей этой формулы показывает, что необходимо рассмотреть особенности связи между атомами водорода и кислорода и кислорода и фосфора.

1*. Между «Н» и «О» связь полярная, ковалентная, образована по обменному механизму, сигма, s-p- (у водорода валентное облако s, у кислорода – p), общая электронная пара смещена к атому кислорода;

2* Между «Р» и «О» связь полярная, ковалентная, образована по обменному механизму. Связей пять, из них четыре – сигма-, одна - пи- (три связи одинарны, одна – двойная; там, где двойная связь одна является пи-, а другая – сигма). Фосфор образовал четыре сигма-связи, в образовании которых участвовали один s- и три p-электрона, поэтому у фосфора sp^3 -гибридизация и за счет этого молекула фосфорной кислоты и ион PO_4^{3-} имеют форму тетраэдра (см. рис. 3.26); сигма связи являются p-q, (q – гибридное облако); общая электронная пара смещена к атому кислорода.

электронная пара смещена к атому кислорода.

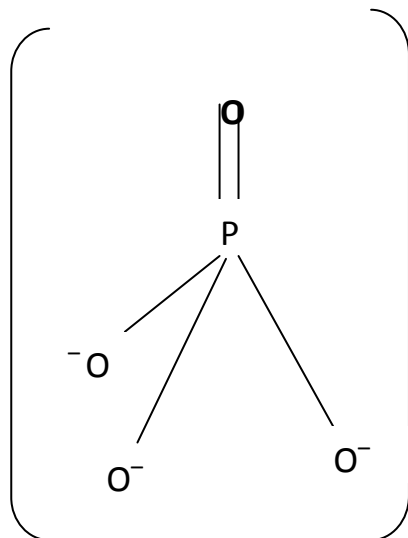


Рис. 3.22. Схема строения фосфат-иона $(\text{PO}_4)^{3-}$.

5. Охарактеризуйте химическую связь в дигидрофосфате аммония $\{(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4\}$.

Характеристика связи проводится по тем направлениям:

1. Между катионом аммония и дигидрофосфат-анионом связь ионная;
2. В дигидрофосфат-анионе нужно рассмотреть связь между атомами водорода и кислорода (см. 1 в этом разделе), а характеристику связи между атомами фосфора и кислорода – в примере 4; ион H_2PO_4^- имеет форму тетраэдра (почему?);
- 3*. В катионе аммония связь между атомами азота и водорода рассмотрена (см. 2 этого раздела).
6. Охарактеризуйте связь в алмазе, железе и хлориде кальция; укажите группу веществ по молекулярности, к которым относятся эти вещества.
 - 1*. В алмазе ковалентная неполярная связь, углерод находится в sp^3 -гибридном (первом) валентном состоянии, поэтому это самое твердое вещество, встречающееся в природе;
 - 2*. В железе металлическая связь;
 - 3*. В хлориде кальция ионная связь, так как Ca^{2+} – катионы, Cl^- – анионы.
 - 4*. Все эти вещества являются соединениями немолекулярной структуры, так как атомы, образующие эти вещества, объединяются в кристаллические решетки разных типов: алмаз имеет атомную, железо – металлическую, а хлорид кальция – ионную кристаллическую решетки.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем химическая связь в серебре отличается от таковой в графите; охарактеризуйте химическую связь в этих веществах.
2. Чем химическая связь в угарном газе отличается от таковой в углекислом газе (с позиций полярности молекул), охарактеризуйте химическую связь в этих веществах.
3. Приведите два примера веществ, между молекулами которых реализуется ориентационное межмолекулярное взаимодействие; охарактеризуйте химическую связь в этих веществах.
4. Чем химическая связь в молекулах брома отличается от таковой во фтороводороде; охарактеризуйте химическую связь в этих веществах.

5. Охарактеризуйте связь в гидрокарбонате кальция (а), графите, ортомышьяковой кислоте, золоте, воде, оксиде серы (IV), углекислом газе, укажите, какие из этих веществ являются веществами молекулярной и немолекулярной структур.