

Раздел 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

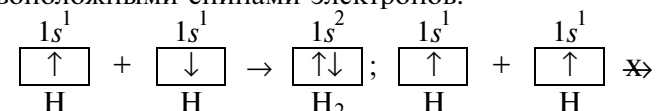
3.1. Химическая связь. Типы связей. Методы, описывающие образование химической связи (МВС и ММО)

Химическая связь. Совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов, ионов, молекул или любую комбинацию этих частиц, а также более крупных образований (комплексов, кристаллов, жидкостей, стекол). Необходимым условием возникновения химической связи между атомами и другими частицами является частичное перекрывание электронных облаков частиц, вступивших в контакт друг с другом (связывающихся частиц), сопровождающееся уменьшением полной энергии системы (молекула, комплекс, кристалл и т.д.). Различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Причина образования химической связи. Понижение энергии системы химически связанных атомов по сравнению с суммарной энергией исходных атомов, составляющих данную систему. При *образовании химической связи* всегда происходит *выделение энергии*, так как энергия многоатомной системы всегда меньше, чем энергия изолированных атомов. Связана с изменением состояния внешних электронов при образовании химической связи между атомами.

Природа химической связи. Химическая связь имеет электрическую природу и объясняется взаимодействием положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов.

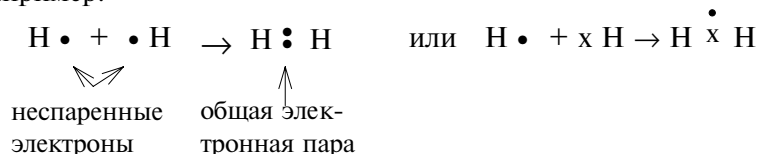
Ковалентная связь. Тип химической связи, характеризующейся образованием общих для взаимодействующих атомов электронных пар. Образование общей электронной пары происходит при взаимодействии атомов, которые имеют неспаренные электроны. Ковалентная связь возникает при взаимодействии атомов с противоположными спинами электронов:



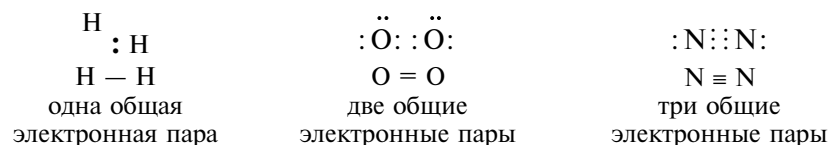
Ковалентная связь обычно образуется между атомами неметаллов. Различают неполярную и полярную ковалентную связь.

Изображение ковалентной связи. Образование ковалентной

связи изображают с помощью электронных формул, в которых валентные электроны обозначают точками (или крестиками), например:

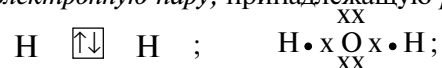


В структурных формулах общую электронную пару изображают линией, что соответствует одной единице связи:



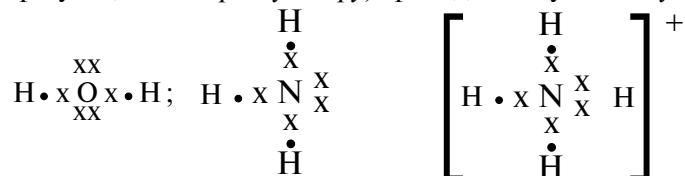
Общая электронная пара, электронная пара. Два электрона с противоположно направленными спинами, участвующие в образовании ковалентной химической связи.

Поделенная (общая) электронная пара. Электроны с антипараллельными спинами, находящиеся на одной орбитали и образующие *общую электронную пару*, принадлежащую разным атомам.



поделенные (общие) электронные пары

Неподеленная (общая) электронная пара. Электроны с антипараллельными спинами, находящиеся на одной атомной орбитали и образующие *электронную пару*, принадлежащую одному атому.



неподеленные общие электронные пары

Пространственное расположение неподеленной электронной пары в молекуле аммиака представлено на рис. 12.

Делокализованные электроны. Электроны, не принадлежащие конкретному атому или иону, способные перемещаться по всему объему вещества. Характерны для металлов.

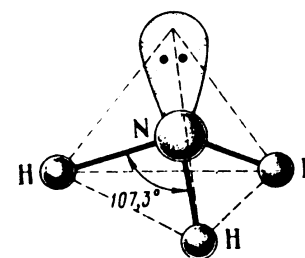


Рис. 12. Пространственное расположение неподеленной электронной пары в молекуле аммиака

Метод валентных связей (МВС). Метод, описывающий образование ковалентной химической связи в молекулах. Основан на результатах квантово-механических расчетов молекулы водорода. Сущность метода — двухэлектронная, двухцентровая связь. Основные положения МВС:

1. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание электронных облаков, и между атомами возникает зона с повышенной электронной плотностью, что приводит к уменьшению энергии системы.

2. В пространстве связь располагается по направлению максимального перекрывания электронных облаков.

3. Из нескольких связей, образуемых данным атомом с другим атомом, наиболее прочной будет та связь, у которой перекрывание электронных облаков наибольшее.

Область пространства между ядрами с максимальной электронной плотностью соответствует химической связи. Эта область высокой электронной плотности с отрицательным зарядом притягивает к себе оба положительно заряженных ядра атомов водорода, в результате чего образуется химическая связь (рис. 13).

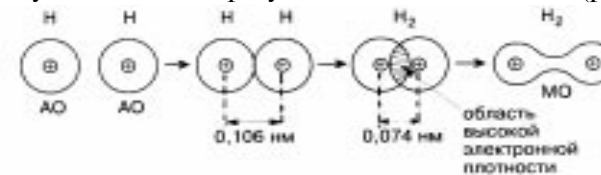
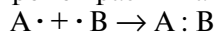


Рис. 13. Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода.

МВС реализуется через обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной химической связи.

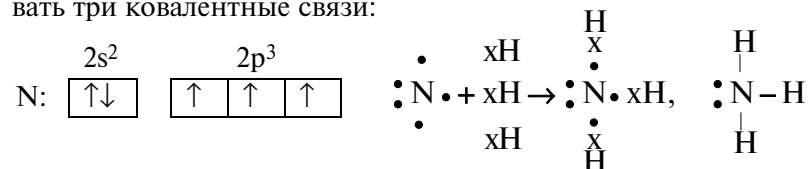
Обменный механизм. Способ образования ковалентной химической связи, при котором общая электронная пара образуется из внешних электронов разных атомов.



По обменному механизму на образование ковалентной связи каждый атом дает один или несколько неспаренных электронов, которые образуют общие электронные пары.

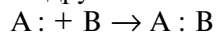
Например, образование ковалентной связи по обменному механизму в молекуле NH_3 .

Атом азота N имеет на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, следовательно, он может образовать три ковалентные связи:



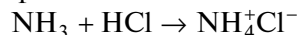
Число ковалентных связей, которые может образовать атом по обменному механизму, равно числу неспаренных электронов на валентном энергетическом уровне атома.

Донорно-акцепторный механизм. Механизм образования ковалентной химической связи, которая возникает за счет двухэлектронной пары, принадлежащей одному из атомов (донору) и свободной орбитали другого атома (акцептора).

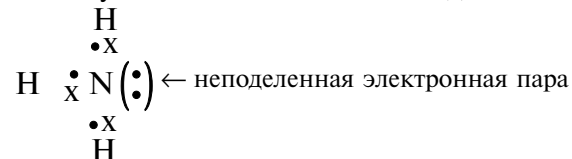


По этому механизму химическая связь образуется за счет перекрывания вакантных орбиталей одной атомной частицы с заполненными орбиталями другой атомной частицы.

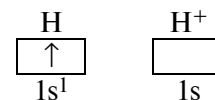
Например, образование иона аммония NH_4^+ :



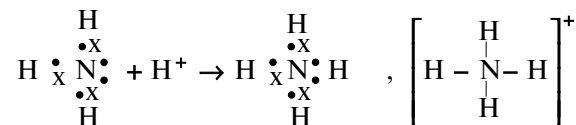
В молекуле аммиака у атома азота имеется неподеленная электронная пара:



Ион водорода H^+ имеет свободную орбиталь:



Образование иона аммония NH_4^+ можно изобразить схемой:



Атом азота N является донором электронной пары, а ион водорода H^+ является акцептором.

В ионе аммония все четыре ковалентные связи равноценны, но они образованы по разным механизмам: три связи — по обменному механизму и одна связь — по донорно-акцепторному.

Следует отметить, что донорно-акцепторной связи как таковой не существует, а существует лишь *донорно-акцепторный механизм образования ковалентной химической связи*.

σ-связь. Ковалентная связь, образованная за счет максимального перекрывания атомных орбиталей по прямой линии, проходящей через центры ядер взаимодействующих атомов (рис. 14).

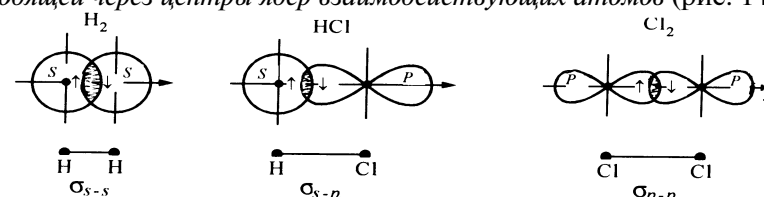


Рис. 14. Образование σ -связей в молекулах H_2 , HCl и Cl_2

Образуется по обменному механизму. По сравнению с π -связью обладает большей энергией связи.

Примерами соединений, в которых имеются σ -связи, могут служить водород (H_2), бром (Br_2), хлороводород (HCl), этан (C_2H_6):



В химических соединениях между двумя атомами σ -связь может быть только одна.

Одинарная связь. Химическая связь, образованная одной парой электронов. Одинарная связь всегда является σ -связью.

π-связь. Ковалентная химическая связь, образованная за

счет максимального бокового перекрывания атомных орбиталей по обе стороны от прямой линии, проходящей через центры взаимодействующих атомов (рис. 15) π -связь образуется по обменному механизму.

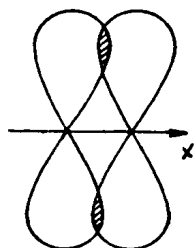


Рис. 15. Образование π -связи

Примером соединений, в которых имеются π -связи, может служить молекула азота (N_2)— рис. 16.

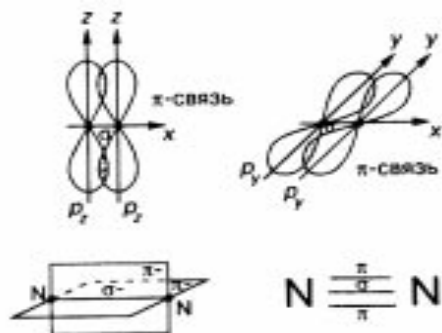


Рис. 16. Образование химических связей в молекуле азота

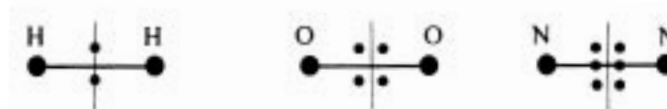
В химических соединениях между двумя атомами π -связей может быть больше одной.

Двойная связь. Связь между соседними атомами в химических соединениях, осуществляемая двумя парами электронов. Графически двойная связь изображается двумя валентными штрихами:

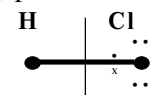


Химические соединения с двойной связью склонны к реакциям присоединения. Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи.

Неполярная ковалентная связь. Ковалентная связь, образующаяся между атомами с одинаковой электроотрицательностью за счет общих электронных пар. Характеризуется симметричным расположением электронной плотности обобществленных электронов относительно атомных ядер.



Полярная ковалентная связь. Ковалентная связь, образующаяся между атомами с различной электроотрицательностью за счет общих электронных пар. Характеризуется несимметричным распределением электронной плотности обобществленных электронов относительно атомных ядер.



Свойства ковалентной связи

Энергия связи (E)— это количество энергии, которое требуется для разрыва химических связей в веществе количеством 1 моль.

Количественная характеристика прочности связи. Характеризует разность энергий исходных атомов и образованной ими молекулы.

Например, энергия связи в молекуле водорода (E_{H-H}) равна 436 кДж/моль. Это значит, что для разрыва всех связей в $6,02 \cdot 10^{23}$ молекулах H_2 требуется энергия, равная 436 кДж.

Длина связи (l). Расстояние между центрами ядер атомов, образующих химическую связь, когда энергия системы минимальна. С ростом кратности связи длина связи уменьшается. Например, $l(C-C) > l(C=C) > l(C \equiv C)$. Зависимость длины связи от типа гибридизации атомов, принимающих в ней участие, представлена в табл. 2.

Таблица 2

Молекула	Связь	Гибридизация	l , нм
$H_3C - CH_3$	$C - C$	$sp^3 - sp^3$	0,154
$H_2C = CH - CH_3$	$C = C$	$sp^2 - sp^3$	0,151
$HC \equiv C - CH_3$	$C \equiv C$	$sp - sp^3$	0,146

Молекула	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Кратность связи
F ₂	F — F	139	0,142	1
O ₂	O = O	494	0,121	2
N ₂	N ≡ N	945	0,109	3

Например, из табл. 3 следует, что полярность ковалентной связи в ряду молекул HI, HBr, HCl, HF возрастает.

Характер ковалентной связи в галогеноводородах

Молекула	Электронная формула	$\Delta \text{ОЭО}$	Характер ковалентной связи
H_2	$\text{H} : \text{H}$	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{H})=0$	Неполярная
HI	$\text{H} : \text{I}$	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{I})=0,4$	Слабополярная
HBr	$\text{H} : \text{Br}$	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{Br})=0,7$	Среднеполярная
HCl	$\text{H} : \text{Cl}$	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{Cl})=1,0$	
HF	$\text{H} : \text{F}$	$\Delta \text{ОЭО}(\text{H}-\text{F})=1,9$	Сильнополярная

$$\overset{+\delta}{\text{H}}-\overset{-\delta}{\text{Cl}} \quad (\delta = 0,18 \text{ заряда электрона для HCl})$$

66

Diagram illustrating an electric dipole. Two point charges, $+\delta$ and $-\delta$, are separated by a distance l . Below the charges is an oval labeled "ДИПОЛЬ" (DIPOLE) with a "+" sign on the left and a "-" sign on the right.

Следовательно, и электрический момент диполя является вектором.


$$\begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{O} & = \text{C} = & \text{O} \\ & \leftarrow & \rightarrow \\ & \mu & \mu \end{array}$$

67

Максимальное число ковалентных связей, которые может образовывать атом, равно числу орбиталей, которые использует атом для образования связей.

Например, у атома азота на внешнем энергетическом уровне есть четыре орбитали (одна s - и три p -), следовательно, атом азота может максимально образовывать четыре ковалентные связи.

Гибридизация атомных орбиталей. Перестройка атомных орбиталей (АО) при образовании молекул, приводящая к новым (гибридным) орбиталям. Примеры гибридизации атомных орбиталей и молекулы, в которых они реализуются, представлены на рис. 17.

Гибридные орбитали. Новые орбитали, образующиеся в результате перестройки атомных орбиталей.

Направленность химической связи. Характеристика ковалентной химической связи, которая между двумя взаимодействующими атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Иначе говоря, ковалентная связь имеет определенную направленность в пространстве.

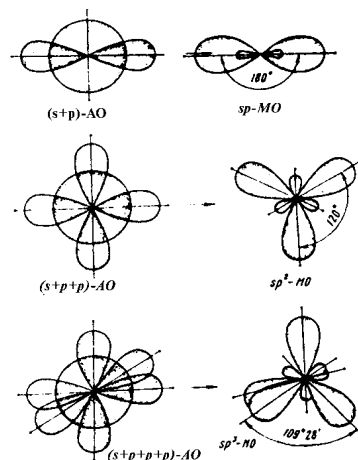


Рис. 17. Примеры гибридизации атомных орбиталей и геометрия молекул, в которых они реализуются

Валентный угол, угол связи— это угол между направлениями двух химических связей.

Например, валентный угол в молекуле воды равен $104,5^\circ$.

Жесткость химической связи. Характеристика химической связи, определяющая ее способность сохранять свою длину при различных воздействиях.

Молекулярная орбиталь (МО). Волновая функция, описывающая состояние электрона в поле двух или более ядер атомов и усредненном поле остальных электронов. При образовании многоатомной частицы электроны, попадая в зону притяжения нескольких атомных ядер, становятся общими для всей частицы. При этом атомные орбитали (АО) трансформируются в МО, а волновая функция МО может быть представлена как комбинация волновых функций атомных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей (ММО). Квантово-механический метод описания химической связи, согласно которому молекула рассматривается как “многоядерный” атом с электронами, находящимися на молекулярных орбиталях (МО). Каждая МО описывает состояние отдельных электронов в поле всех ядер и усредненном поле остальных электронов. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), общие электроны в атомах располагаются на молекулярных орбиталях. Подобно тому как для атома строится система АО, которые потом заполняются электронами, так и для молекулы в рамках ММО нужно сначала построить систему МО, которые затем заполнить электронами. Построение системы МО основывается на следующих положениях:

1. Если АО характеризует состояние электрона в атоме, то МО характеризует состояние электрона в молекуле или другой многоатомной системе.

2. Молекулярная орбиталь находится в результате сложения или вычитания волновых функций атомных орбиталей. Поэтому ММО более точно называется методом ЛКАО-МО (по начальным буквам выражения “линейная комбинация атомных орбиталей— молекулярная орбиталь”).

3. АО могут образовывать МО, если энергии АО близки по величине и атомные орбитали имеют приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.

4. Каждая МО характеризуется набором трех квантовых чисел. Четвертое (спиновое) квантовое число и принцип Паули определяют максимально возможное число электронов на МО. Так же, как и на атомной орбитали, на молекулярной орбитали

не может быть больше двух электронов. Иначе говоря, все, что справедливо для АО, справедливо и для МО.

5. Число МО равно сумме АО реагирующих атомов (принцип сохранения орбиталей).

6. Если при образовании МО энергия системы уменьшается, такая МО называется **связывающей** ($\sigma_{св}$). При увеличении энергии системы образуется **разрыхляющая МО** (σ_p). Промежуточные энергетические состояния между связывающими и разрыхляющими МО называются **несвязывающими МО**. По энергетике они близки к АО.

7. Различают σ - и π -молекулярные орбитали.

8. МО заполняются электронами по мере возрастания энергии орбитали и в соответствии с *правилом Хунда*.

9. В ММО вместо понятия *кратность связи* есть понятие *порядок связи*. Энергетическая схема, поясняющая образование молекулы H_2 в рамках ММО показана на рис. 18.

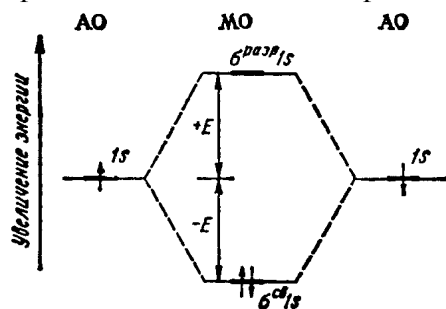


Рис. 18. Энергетическая схема образования молекулы H_2 по методу ММО

Связывающая молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь, характеризующаяся *повышением электронной плотности в пространстве между ядрами атомов* и *понижением энергии* по сравнению с электронной плотностью и энергиями исходных атомных орбиталей.

Несвязывающие молекулярные орбитали. Молекулярные орбитали, не принимающие участия в образовании химических связей в молекулах. Могут содержать электроны или быть пустыми (вакантными).

Разрыхляющая молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь, характеризующаяся *уменьшением электронной плотности в пространстве между ядрами атомов* и *повышением энергии* по сравнению с электронной плотностью и энергиями исходных атомных

орбиталей. При переходе электронов с атомных орбиталей на разрыхляющую молекулярную орбиталь химической связи не образуется.

Локализованные молекулярные орбитали. Орбитали, локализованные на определенных связях (фрагментах) молекулы. Локализованные молекулярные орбитали могут быть представлены набором гибридных орбиталей, каждая из которых образует двухэлектронную химическую связь. Например, четыре sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода образуют 4 σ -связи, направленные по осям тетраэдра в молекуле метана и структуре алмаза (рис. 19).

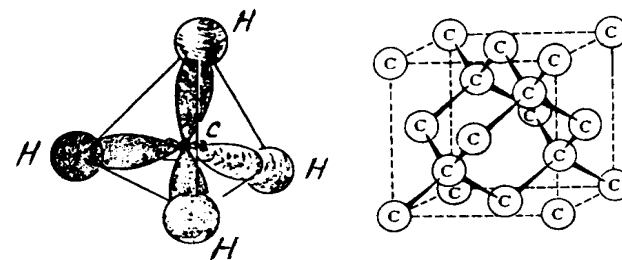


Рис. 19. sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода в молекуле метана и структуре алмаза

Порядок связи. Отношение разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях к числу взаимодействующих атомов:

$$p = \frac{m - n}{c},$$

где m — число электронов на связывающих орбиталях, n — на разрыхляющих, c — число взаимодействующих атомов. В отличие от кратности связи в методе валентных связей порядок связи может принимать как целые, так и дробные положительные значения.

Двухатомные гомоядерные молекулы. Молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов. Строение и свойства двухатомных гомоядерных молекул можно описать качественно, используя метод молекулярных орбиталей. Например, из приведенной на рис. 20 молекулы кислорода видно, что порядок связи в ней равен 2, а сама молекула является бирадикалом.

Энергетическая диаграмма молекулы. Схема последовательного расположения уровней энергий (молекулярных орбиталей)

в молекуле. Для примера на рис. 21 дана схема относительного расположения молекулярных орбиталей для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов элементов второго периода.

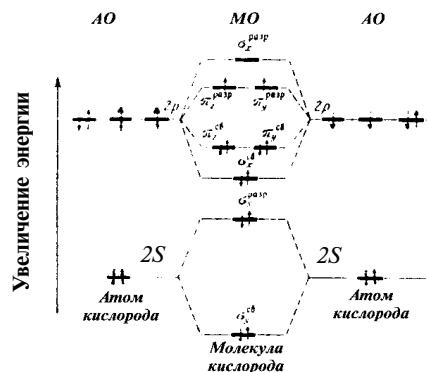


Рис. 20. Энергетическая схема образования молекулы кислорода по методу ММО

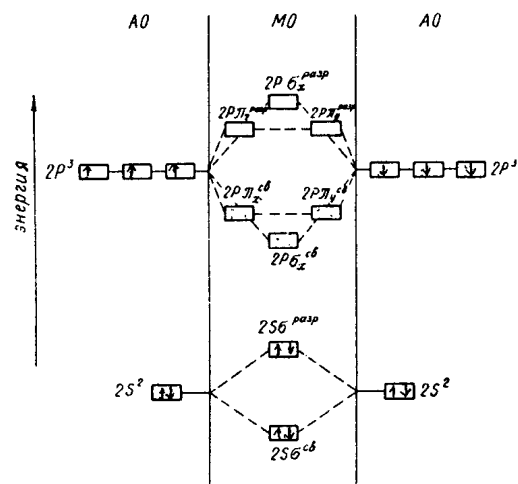
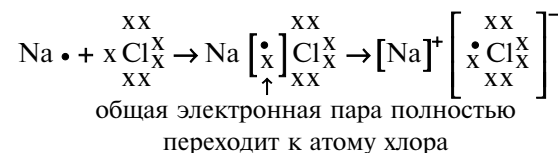


Рис. 21. Схема относительного расположения молекулярных орбиталей для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов элементов второго периода

Ионная связь. Предельный случай ковалентной полярной химической связи.



Ионная связь характеризуется максимально несимметричным расположением электронной плотности между ядрами атомов при обобществлении валентных электронов в реальных структурах.

В противоположность ковалентной связи ионная связь не обладает направленностью и насыщаемостью, так как электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и сила притяжения к иону одного заряда ионов с противоположным зарядом не зависит от направления. Кроме того, два противоположно заряженных иона, связанных силами притяжения, не теряют возможности взаимодействовать с другими ионами. Поэтому ионные связи характерны для ионных кристаллов, в которых каждый ион окружен ионами противоположного знака. В реальных кристаллах идеальной ионной связи не реализуется. Например, у хлорида натрия связь лишь примерно на 80% ионная. (Ионы натрия и хлора образуются при растворении хлорида натрия в воде).

Ненаправленность ионной связи. Каждый ион может притягивать ионы противоположного знака в любом направлении.

Ненасыщаемость ионной связи. Каждый ион может притягивать к себе большее число ионов другого знака, чем заряд этого иона.

Например, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ окружен 6 ионами Cl^- , и, наоборот, каждый ион Cl^- окружен 6 ионами Na^+ . В этом примере число 6 — это **координационное число иона** (рис.22).

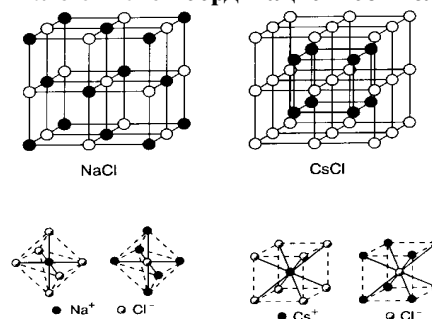


Рис. 22. Строение ионного кристалла

Металлическая связь. Тип химической связи, обусловленный взаимодействием делокализованных электронов с положительными ионами, составляющими остов кристаллической решетки металлов.

Металлическая связь и ковалентная связь имеют одинаковую природу: химическая связь осуществляется валентными электронами. В образовании металлической связи участвуют *делокализованные электроны атомов металла, принадлежащие* не определенным атомам металла, а *всему кристаллу в целом*.

В атомах металлов количество делокализованных электронов намного меньше количества свободных орбиталей, поэтому электроны могут “переходить” с одной орбитали на другую. Металлы имеют низкие энергии ионизации, в результате чего электроны легко отрываются от атомов и свободно перемещаются по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов, металлы имеют высокие электропроводность и теплопроводность. **Металлическая связь является ненаправленной**, что является причиной пластичности металлов.

Силы Ван-дер-Ваальса, силы ван-дер-ваальсовы, ван-дер-ваальсовское взаимодействие. Силы, обеспечивающие межмолекулярное или межатомное взаимодействие без дополнительного обобществления электронной плотности взаимодействующих молекул (атомов). Указанное взаимодействие осуществляется за счет сил ориентационного, индукционного или дисперсионного происхождения. Данные силы возникают за счет электростатического притяжения полярных молекул, имеющих постоянный дипольный момент (ориентационное взаимодействие), наведенный (индуцированный) дипольный момент (индукционное взаимодействие), мгновенный дипольный момент (дисперсионное взаимодействие). Схематическое изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами показано на рис. 23.

Характерной особенностью сил ван-дер-ваальса является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами. Однако эти силы проявляют себя только тогда, когда молекулы находятся на близких расстояниях друг от друга. Как правило, взаимодействие между молекулами возрастает с увеличением числа электронов в молекуле или атоме, т.е. приблизительно пропорционально их молярной или атомной

массе. Увеличение сил притяжения между более тяжелыми молекулами подтверждается тем, что в рядах родственных молекул температуры кипения растут с увеличением молекулярной массы. В частности для инертных газов по шкале Цельсия они составляют -269 (He), -246 (Ne), -186 (Ar), -153 (Kr), -108 (Xe) и -62 (Rn). Напомним, что молекулы инертных газов одноатомны. Разновидностью силы ван-дер-ваальса является водородная связь.

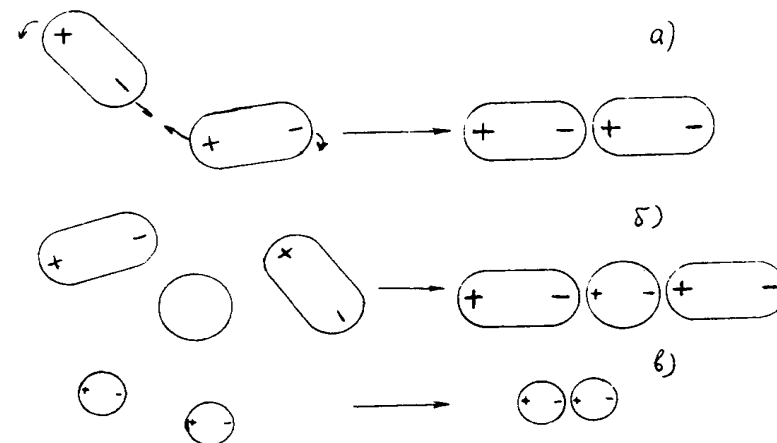
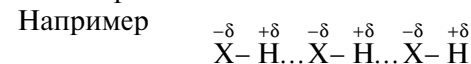


Рис. 23. Схематическое изображение взаимодействия между молекулами (а)-ориентационное, (б)-индукционное, и (в)- дисперсионное

Межмолекулярное взаимодействие. Взаимодействие между молекулами на основе сил ван-дер-ваальса.

Слабая химическая связь (слабая связь). Химическая связь, характеризуемая энергией, существенно меньшей энергии химической связи. Характерным примером слабой химической связи является водородная связь.

Водородная связь. Химическая связь, которая возникает между положительно поляризованным атомом водорода и другим отрицательно поляризованным атомом за счет сил электростатического притяжения.



здесь X— один из наиболее электроотрицательных атомов (F, O, N, иногда Cl или S).

Энергия водородной связи приблизительно в 10 раз меньше энергии изолированной одинарной ковалентной связи и составляет несколько десятков кДж/моль. Благодаря образованию водородной связи вода, аммиак и фтороводород имеют температуры кипения и плавления выше, чем у других водородных соединений элементов тех же групп. При отсутствии водородной связи наблюдается закономерное повышение температур кипения и плавления соединений в зависимости от их молекулярной массы (рис. 24).

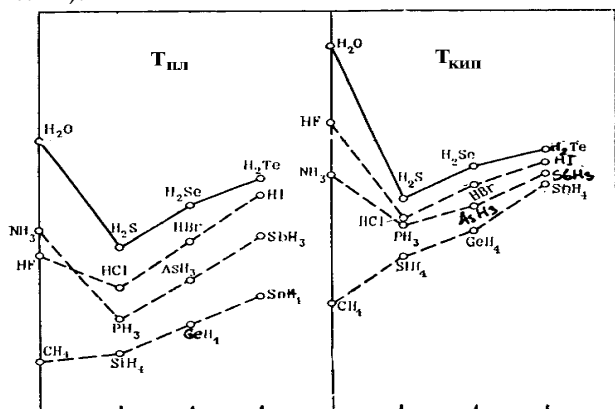


Рис. 24. Температуры плавления и кипения соединений в зависимости от их состава по группам аналогов

Существует два вида водородной связи: межмолекулярная и внутримолекулярная.

Межмолекулярная водородная связь. Разновидность водородной связи, возникающей между разными молекулами.

На рис. 25 представлены схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака.

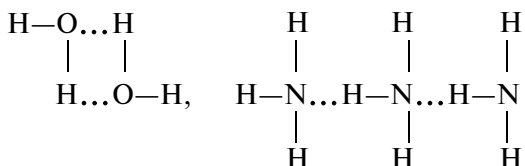


Рис. 25. Схемы образования межмолекулярных водородных связей для воды и аммиака

В результате образования водородных связей происходит ассоциация молекул, что приводит к изменению физических и химических свойств вещества: увеличивается его плотность, вязкость, температура кипения, температура плавления.

Внутримолекулярная водородная связь. Водородная связь, объединяющая части одной молекулы (рис. 26). Наблюдается у многих органических соединений сложного состава, в частности, у белков. Внутримолекулярная водородная связь оказывает заметное влияние на химические и физические свойства веществ.

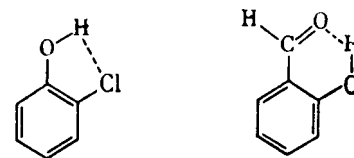


Рис. 26. Схема внутримолекулярной водородной связи

Ориентационное взаимодействие. Межмолекулярное взаимодействие полярных молекул, заключающееся в их ориентации относительно друг друга. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса. Например, ориентационное взаимодействие наблюдается для молекул воды.

Индукционные силы. Силы взаимодействия между молекулами, обусловленные появлением на них индуцированных диполей под действием внешних факторов. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса (рис. 27).

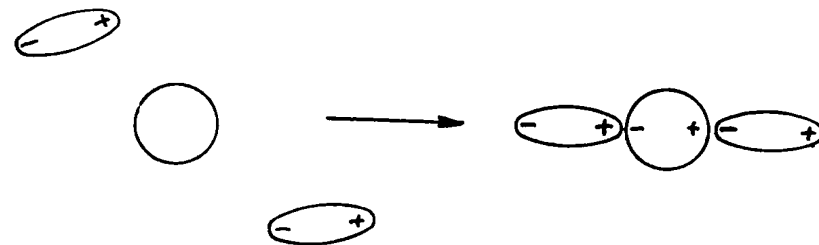


Рис. 27. Схема возникновения индуцированных диполей под действием внешних факторов

Дисперсионное взаимодействие. Слабое взаимодействие между нейтральными атомными и молекулярными частицами за

счет имеющихся у них мгновенных диполей. Разновидность сил Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие проявляется при достаточно низких температурах, обуславливает сжижение газов.

Ассоциация. Процесс объединения атомных и молекулярных частиц в ассоциаты за счет межмолекулярных сил.

Ассоциаты. Продукты объединения атомных и молекулярных частиц, образующиеся за счет межмолекулярных сил. В отличие от активированных комплексов ассоциаты способны к длительному существованию. Различают атомные и молекулярные ассоциаты.

Агрегация. Процесс объединения различных по дисперсности частиц в более крупные образования; результат различных взаимодействий, приводящих, как правило, к образованию новой фазы.

Агрегаты. Конечные продукты различных взаимодействий коллоидных, атомных и молекулярных частиц, представляющие собой более сложные по сравнению с исходными образования. Примерами агрегатов могут служить органические соединения, неорганические вещества с различным типом кристаллической решетки (HgCl_2 , NaCl , Si), стекла.

3.2. Валентность и степень окисления на основе теории строения вещества

Валентность элемента в соединении. Реальное число двух-электронных делокализованных многоцентровых или локализованных двухцентровых связей данного элемента с его партнерами.

В отличие от такого понятия, как степень окисления, не имеющего ничего общего с природой электронного строения молекулы, *валентность* — фундаментальная характеристика каждого атома. Таким образом, валентность и степень окисления понятия разные и, в большинстве случаев, не связанные между собой.

Современной теории валентности предшествовало появление множества терминов-спутников, таких как: *стехиометрическая валентность, степень окисления, ковалентность, кратность* (порядок) *химической связи, координационное число* и т.д.

Стехиометрическая валентность элемента определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента.

Такое определение справедливо только для соединений с молекулярными решетками или для веществ в газообразном

состоянии. В химических соединениях стехиометрическая валентность водорода $V_{\text{с}}(\text{H})$ всегда равна единице. Не все элементы образуют соединения с водородом, но практически все элементы образуют соединения с кислородом. В химических соединениях кислород проявляет постоянную стехиометрическую валентность, равную двум.

Многие элементы проявляют *различные величины стехиометрических валентностей*, т.е. они могут образовывать с другим элементом несколько соединений различного стехиометрического состава. Для описания этих соединений в их названиях необходимо указывать стехиометрическую валентность римской цифрой без знака, например,

Cu_2O — оксид меди(I)

CuO — оксид меди(II).

Следует учесть, что стехиометрическая валентность ничего не говорит о типе химической связи и о строении молекул. Однако это *понятие непосредственно связано со строением атома*, а именно с *числом так называемых внешних* (участвующих в образовании химической связи) *электронов*. Для многих элементов стехиометрическая валентность определяется положением в Периодической системе.

Связь между стехиометрической валентностью элемента и его положением в Периодической системе представлена в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость стехиометрической валентности элемента от положения в периодической системе

Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Валентность	I	II	III	IV II	V III	VI IV II	VII V III I
Высший оксид	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$
Летучее водородное соединение	—	—	—	ЭH_4	ЭH_3	ЭH_2	ЭH

Высшая величина стехиометрической валентности элемента главной подгруппы, как правило, равна номеру группы.

Ковалентность атома элемента. Число ковалентных связей, которые он образует. Отсюда ковалентность атома всегда целочисленна. Для двухатомных молекул она равна кратности химической связи. Однако для многоатомных частиц типа SO_2 , CO_2 , SO_4^{2-} и др., в которых π -связи предпочтительно рассматривать как многоцентровые и делокализованные, подсчет числа общих электронных пар для отдельных атомов теряет смысл, поскольку сам метод валентных связей, для которого справедливо это определение, базируется на понятии двухцентровой двухатомной орбитали.

Важно обратить внимание также на разницу между понятиями “степень окисления” и “ковалентность”. Так, из электронных формул молекул H_2 , F_2 и N_2 следует, что для атомов водорода и фтора ковалентность равна единице, а для атома азота — трем. Однако степень окисления для всех элементов имеет нулевое значение. В соединениях Cl_3N и NH_4^+ ковалентность азота равна трем и четырем соответственно, хотя его степень окисления одна и та же (N^{-3}).

В теории локализованных (валентных) связей валентность атома отождествляется с числом двухэлектронных двухцентровых связей, образуемых этим атомом в молекуле. Поскольку для возникновения единичной химической связи генезис пары электронов безразличен, то есть образуется ли связь по обменному (при объединении двух неспаренных электронов) или донорно-акцепторному (за счет неподеленной электронной пары атома-донора и свободной орбитали атома-акцептора), ковалентность определяется числом использованных в связывании валентных орбиталей атома, независимо от исходной электронной заселенности. Но представления теории локализованных связей о валентности (ковалентности) атома часто оказываются несостоятельными при описании соединений с дефицитом электронов (бороводороды, карбораны), карбонилы, соединений благородных газов, металлов. Строгая квантово-химическая теория валентности возможна лишь в рамках метода делокализованных молекулярных орбиталей. В теории делокализованных молекулярных орбиталей трудности в определении истинной, т.е. квантовохимической валентности атома вызваны вовлечением атома в “парциальное” связывание. В расчетах молекулярных орбиталей учитываются взаимодействия между всеми валентными орбиталями всех атомов молекулы.

Степень окисления — условный заряд, который имеет атом

в соединении (молекуле) в результате смещения электронов при образовании химической связи.

Численное значение степени окисления выражается в единицах заряда электрона.

Степень окисления равна числу валентных электронов, которые переходят (или смещаются) от атома с меньшим значением ОЭО (положительная степень окисления) к атому с большим значением ОЭО (отрицательная степень окисления).

Высшая положительная степень окисления атома в соединении, как правило, численно равна номеру группы этого элемента в периодической системе (кроме ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$).

Например, в атоме фосфора ${}_{15}\text{P}$ (подгруппа VA) на внешнем энергетическом уровне содержится 5 электронов. Максимальная степень окисления, которую фосфор проявляет в соединениях с более электроотрицательными элементами, равна +5.

Низшая степень окисления. Наименьшая степень окисления атома в соединениях.

У элементов групп IVA–VIIA низшая отрицательная степень окисления атома в соединении численно равна разности (N группы — 8).

Например, фосфор в соединениях с менее электроотрицательными элементами может проявлять степень окисления — 3.

3.3. Комплексные соединения

Комплексные соединения, координационные соединения. Вещества, в состав которых входит комплексный ион. Характерными признаками комплексных соединений являются:

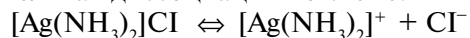
— наличие центрального положительно заряженного атома или иона — **комплексобразователя**, вокруг которого группируются другие анионы, молекулы, называемые **лигандами** или **адендами**;

— **степень окисления центрального иона** обычно меньше, чем **координационное число**;

— **донорно-акцепторный механизм** образования химической связи между простыми соединениями, составляющими комплексный ион. **Центральный атом (ион) и лиганды** образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексных соединений или **комплексный ион**. В формулах комплексных соединений она заключается в квадратные скобки. Остальные ионы составляют **внешнюю**

координационную сферу комплексных соединений. Например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — комплексное соединение, в котором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — *внутренняя координационная сфера*, состоящая из **комплексобразователя** Ag^+ и **лигандов** NH_3 , а ионы Cl^- образуют *внешнюю координационную сферу*.

При растворении комплексных соединений может происходить незначительная диссоциация по схеме:



Комплексные соединения играют большую роль в процессе жизнедеятельности живых организмов. Например, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексобразователь Fe^{2+}), хлорофилл (комплексобразователь Mg^{2+}) и т.д.

Номенклатура комплексных соединений. Название комплексного соединения состоит из названий комплексного иона и противоиона, образующего внешнюю сферу. Вначале всегда называют **катион** независимо от того, является ли данный катион комплексным ионом или противоионом, затем **анион**.

В комплексном ионе названия его составляющих строят в следующем порядке: греческое *числительное*, указывающее *число лигандов*, *название лиганда*, *название центрального атома* (иона) с указанием его степени окисления римской цифрой. Если комплексный ион является анионом, то к названию центрального атома прибавляют суффикс *-ат*.

Нейтральные лиганды имеют те же названия, что и молекулы, а к анионным лигандам прибавляют *-о*, например: OH^- — гидроксо-, NO_2^- —нитрито-, F^- — фторо-, Cl^- —хлоро-, SO_4^{2-} — сульфато и т.д. Исключением являются молекулы аммиака или воды, их называют *аммин-* и *аква-*.

Например:

Комплексное соединение с *комплексным катионом*:

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]\text{Br}$ — дихлороакватриамминкобальт (III)-бромид.

Комплексное соединение с *комплексным анионом*:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — калий-гексахлороплатинат (IV).

В соответствии с русской номенклатурой, называющей традиционно первым анион, названия вышеуказанных соединений будут следующими:

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]\text{Br}$ — бромид дихлороакватриаммин кобальта (III);

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — гексахлороплатинат (IV) калия.

Координационное число. Общее число ближайших к

данному атому или иону соседних атомов, ионов или молекул в кристалле или твердом теле. Для *комплексных соединений координационное число* — *общее число нейтральных молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом*, имеет значения **от 2 до 12**. Например, в соединениях $\text{K}[\text{AlF}_4]$ и $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ координационное число иона алюминия равно 4 и 6 соответственно.

Заряд внутренней сферы комплекса равен *сумме зарядов центрального атома и лигандов* в комплексных соединениях. Например, в комплексном ионе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ сумма зарядов $[+1 + 2 \cdot 0] = +1$.

Многоядерные комплексы. Комплексы, содержащие несколько центральных атомов, объединенные лигандами, выполняющими роль мостиковой группы (рис. 28).

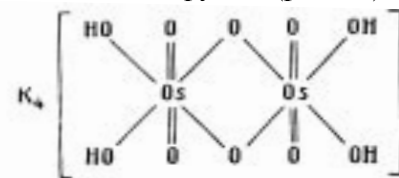
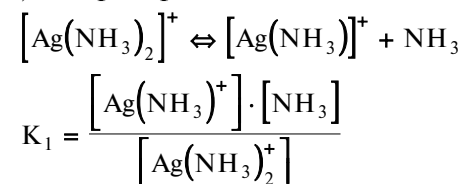


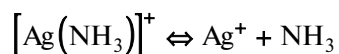
Рис. 28. Пример комплекса, содержащего два центральных атома, объединенных лигандами

Обычно процесс объединения не заканчивается на образовании двухядерного комплекса, в результате чего получают многоядерные комплексы. Образованию многоядерных комплексов способствует увеличение содержания в комплексе лигандов, способных выполнять роль мостиковой группы.

Инертные комплексы. Комплексы, характеризующиеся медленной скоростью образования и диссоциации. Инертные комплексы имеют период полуреакции более 1 минуты.

Константа устойчивости комплексных соединений. Величина, характеризующая состояние равновесия компонентов при диссоциации или образовании комплексных соединений (комплексных ионов). Например:



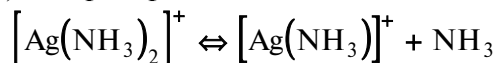


$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

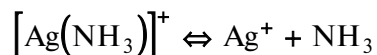
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_1 K_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Значение константы устойчивости комплексных соединений не зависит от температуры. Противоположна константе нестойкости комплексных соединений.

Константа нестойкости комплексных соединений. Величина, характеризующая меру прочности комплексных соединений (комплексных ионов). Например:



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

$$K_{\text{нест}} = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Чем меньше значение константы нестойкости комплексных соединений, тем более устойчив данный комплекс.

3.4. Зонная теория

Зонная теория. Квантовая теория твердого тела, позволяющая на основе зонных представлений объяснить основные физико-

химические свойства металлов, диэлектриков и полупроводников.

Энергетическая зона. Спектр энергетических состояний электрона в твердом теле. Среди энергетической зоны различают валентную зону, зону проводимости, запрещенную зону.

Валентная зона. Энергетическая зона с *низшей энергией* в твердом теле целиком заполненная валентными электронами.

Зона проводимости. Пустая или частично заполненная электронами зона с почти непрерывными электронными уровнями энергии в твердом теле.

Запрещенная зона (ΔE)— энергетический интервал, разделяющий валентную зону и зону проводимости в твердом теле; интервал запрещенных энергий. Важная характеристика твердого тела. В зависимости от ширины запрещенные зоны вещества подразделяются на металлы, полупроводники и изоляторы. В **металлах** ширина запрещенных зон равна **нулю**, так как валентная зона и зона проводимости в них перекрываются. Для **полупроводников** ширина запрещенной зоны находится в пределах $\sim 0,1 - 4,0$ эВ (рис. 29а), для **изоляторов**— больше 4 эВ (рис. 29б).

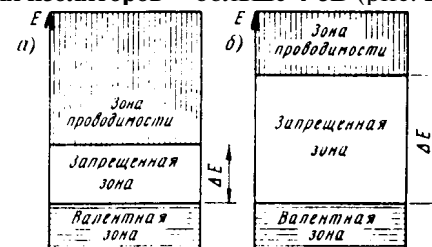


Рис. 29. Запрещенная зона для полупроводников (а) и для изоляторов (б)

3.5. Агрегатное состояние

Агрегатное состояние вещества. Состояние вещества, определяемое природой и величиной сил, действующих между атомами, молекулами или ионами вещества (частицами вещества), характеризующее взаимным расположением указанных частиц в пространстве и их способностью к перемещению. В зависимости от температуры и давления вещества могут находиться в газообразном, жидком, твердом (кристаллическом, аморфном, стеклообразном) и плазменном состояниях. Различают также конденсированное

состояние вещества, объединяющее жидкое и твердое агрегатное состояние вещества.



Газообразное состояние вещества, характерное для газов, агрегатное состояние вещества, при котором его частицы движутся свободно и совершают беспорядочные движения.

Жидкое состояние— одно из агрегатных состояний вещества, являющееся промежуточным между газообразным и твердым.

Твердое состояние вещества— агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером теплового движения атомных или молекулярных частиц, которые совершают малые колебания относительно положения равновесия.

Конденсированное состояние вещества. Суммарное название жидкого и твердого состояния вещества.

Кристаллическое состояние— равновесное состояние твердых тел, характеризующихся периодичностью расположения и чередования химических частиц в трехмерном пространстве. Одно из разновидностей твердого агрегатного состояния вещества.

Аморфное состояние вещества— неравновесное состояние вещества, характеризующееся отсутствием периодичности пространственного расположения частиц и статичностью их положения. Для аморфных веществ характерными признаками аморфного состояния вещества являются **изотропность свойств и отсутствие определенной температуры плавления**. Плавление таких веществ происходит в некотором температурном интервале. Аморфные вещества существуют в дисперсной и компактной формах. Дисперсная форма может быть получена в виде порошка или пленки.

Дальний геометрический порядок. Упорядоченное расположение атомных или молекулярных частиц во всем объеме твердого тела. Дальний геометрический порядок характерен для кристаллов.

Дальний химический порядок. Упорядоченное чередование атомных или молекулярных частиц в твердых, аморфных и

стеклообразных телах. Например, -А-В-А-В-А-В-. В кристаллах проявляется как дальний химический порядок, так и дальний геометрический порядок в расположении атомов. В аморфных и стеклообразных телах— только дальний химический порядок.

Полиморфизм. Свойство одного и того же вещества существовать в нескольких кристаллических формах, называемых полиморфными модификациями, различающихся между собой структурой и свойствами. Полиморфизм у простых веществ называется **аллотропией**. Причиной изменения свойств у различных модификаций является изменение характера межатомного взаимодействия.

Полиморфные модификации. Формы существования одного и того же химического соединения, обусловленные определенными кристаллическими решетками.

Аллотропия. Способность химического элемента существовать в виде двух или большего числа простых веществ, обусловленная либо образованием молекул с разным числом атомов (кислород O_2 и озон O_3), либо образованием различных кристаллических модификаций (углерод в виде алмаза, фуллеренов, графита); аллотропия представляет собой частный случай полиморфизма.

Аллотропные модификации— формы существования простого вещества, образованные одним и тем же элементом, но отличающиеся по строению и свойствам. Например: алмаз, карбин, фуллерены и графит у углерода, белое и серое олово, белый и красный фосфор. Для примера на рис. 30 представлены кристаллические решетки: а— графита; б— фуллерена C_{60} .

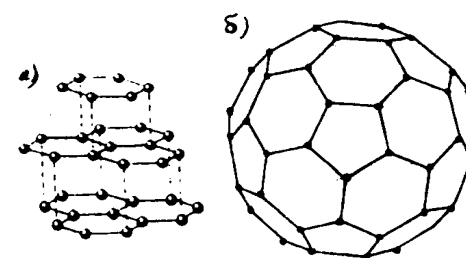


Рис. 30. Кристаллические решетки аллотропных модификаций углерода: графита (а) и фуллерена (б)

Полиморфное превращение. Переход одной полиморфной модификации в другую. Переход белого олова (β — Sn) в серое

олово (α — Sn). Приводит к превращению монолитного металла в серый порошок “оловянная чума”.

Кристаллы. Твердые тела, обладающие периодическим расположением и чередованием *химических частиц* в трехмерном пространстве. При равновесных условиях образования имеют естественную форму правильных симметричных многогранников.

Кристаллическая решетка. Упорядоченное расположение химических частиц в кристалле; *пространственный каркас, образованный пересекающимися прямыми линиями. Точки пересечения этих линий, в которых находятся атомные или молекулярные частицы, называются узлами кристаллической решетки.* Определенное число химических частиц кристалла составляет его **элементарную ячейку**. В соответствии с внешней геометрической формой кристаллы могут быть отнесены к одной из семи систем-сингоний: а— кубическая; б— гексагональная; в— тетрагональная; г— тригональная; д— ромбическая; е— моноклинная; ж— триклинная (рис. 31).

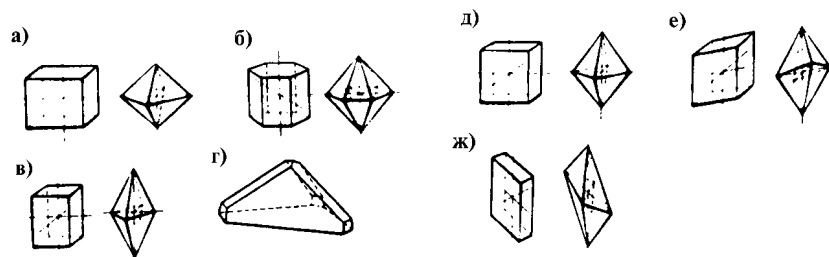


Рис. 31. Системы-сингонии кристаллических решеток: кубическая (а), гексагональная (б), тетрагональная (в), тригональная (г), ромбическая (д), моноклинная (е), триклинная (ж)

Типы кристаллической решетки по способу расположения (упаковки) частиц приведены на рис. 32.

По характеру химического взаимодействия между частицами кристаллические решетки подразделяются на **молекулярные, атомные, ионные** и **металлические**. **Молекулярные решетки** характеризуются тем, что в узлах их находятся *молекулы*, связанные вместе силами Ван-дер-Ваальса. В узлах **атомных** решеток находятся *нейтральные атомы*, ковалентно связанные друг с другом. Такие решетки свойственны простым веществам (алмаз). **Ионные решетки** с чередующимися в узлах положительными и отрицательными

ионами характерны для соединений с ионной связью; к ним относятся почти все соли, многие оксиды и другие вещества. Узлы решеток металлов заняты положительными ионами, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу.

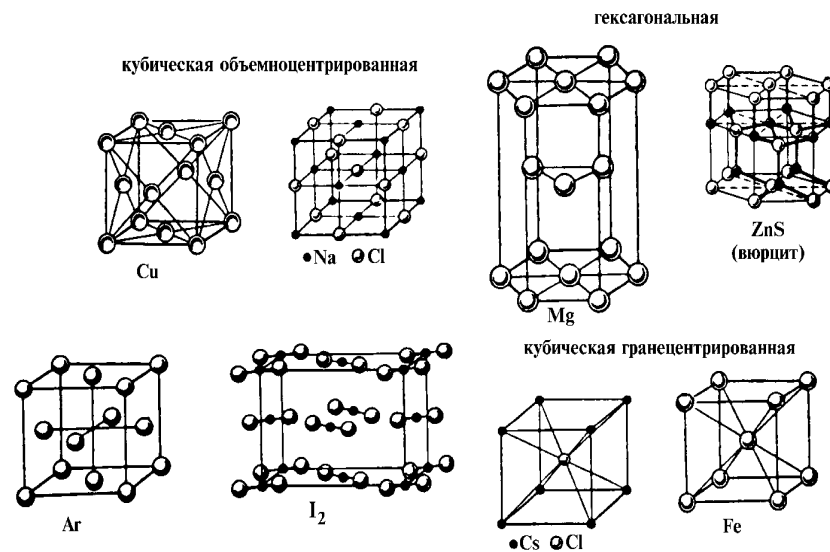


Рис. 32. Типы кристаллической решетки по способу расположения частиц

Кристаллическая структура. Конкретное пространственное расположение *химических частиц* в кристалле. Одному и тому же типу кристаллической решетки может соответствовать несколько кристаллических структур.

Элементарная ячейка. Наименьшая часть кристалла, сохраняющая особенности его структуры.

Дефекты структуры. *Нарушения в дальнем геометрическом или дальнем химическом порядке расположения атомов в твердом теле.*

Дефекты в кристаллах. *Нарушения идеального расположения атомов в кристаллах.* Дефекты кристаллов существенно влияют на свойства кристаллических веществ. В металлической кристаллической решетке дефекты бывают двух типов: а— **вакансии** (отсутствие атома в узле кристаллической решетки), б— **внедрение атома**

данного вещества или примеси в кристаллическую решетку (рис. 33). Такие дефекты называют **точечными**. *Ионные кристаллы* характеризуются **дефектами Шотки** (в) и **Френкеля** (г). Дефект по Шотки возникает, если ион покидает свою позицию в решетке и переходит на поверхность кристалла; а дефект по Френкелю — если ион переходит в междуузелья. Часто **дефекты** кристаллов подразделяют на **точечные**, **линейные**, **поверхностные** и **объемные**.

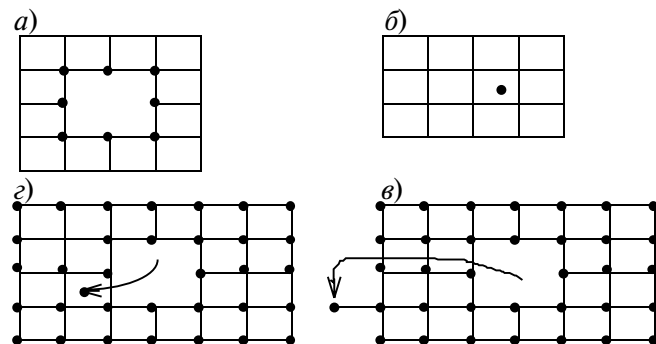


Рис. 33. Типы дефектов в металлической кристаллической решетке: вакансии (отсутствие атома в узле кристаллической решетки) (а), внедрение атома в кристаллическую решетку (б), дефект по Шотки (в) и дефект по Френкелю (г)

Вакансия. Дефект кристалла, состоящий в отсутствии атомной или молекулярной частиц в узле кристаллической решетки. Вакансии влияют на физико-химические свойства кристаллов.

Дислокация. Линейный дефект структуры реальных кристаллов. Дислокация в двух измерениях имеет размеры порядка атомных, а в третьем — достаточно большой размер. Дислокация обычно образуется в процессе роста кристалла или в процессе пластической деформации веществ. В кристаллах дислокации обладают подвижностью.