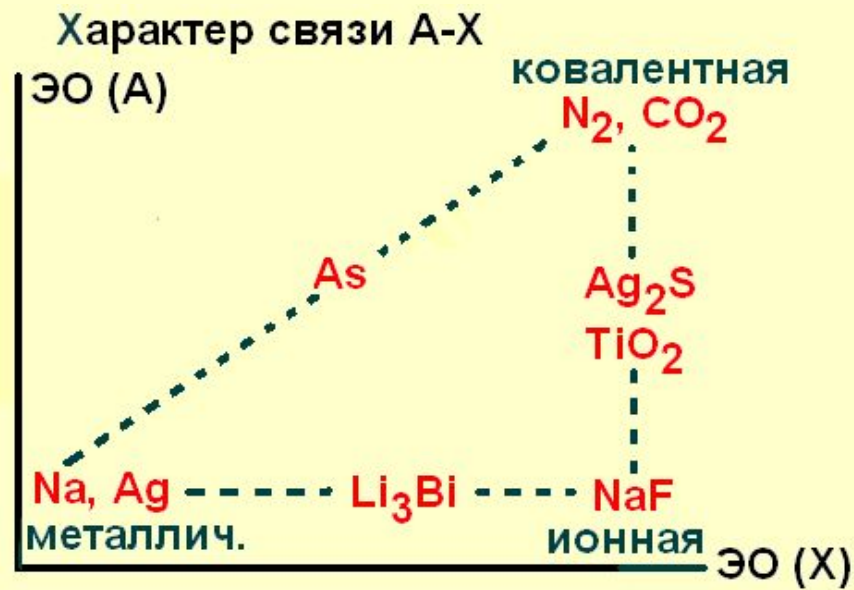


Классификация веществ по характеру связи

В самом общем виде химическая связь описывается так: при сближении атомов их электронная структура перестраивается, и если при этом полная энергия понижается, – связь возникает. Но расчёт полной энергии крайне сложен. Для качественного понимания нужны простые наглядные модели. А каждая такая модель имеет узкую область применимости. Отсюда – классификация веществ по характеру связи, т.е. по применимости моделей. Если соединяются атомы с высокой электроотрицательностью (ЭО), то валентные электроны концентрируются в межъядерном пространстве, и ядра притягиваются к общим электронам. Это – **ковалентная** связь. При этом КЧ определяются электронной структурой и обычно небольшие (1-6). Если соединяются атомы с низкой ЭО, то электроны связаны слабее. Они тоже обобществляются, но не между двумя или несколькими атомами, а между всеми атомами частицы, и легко перемещаются. Это – **металлическая** сввзь. При этом КЧ обычно большие (типично 8-12) и зависят больше от соотношения размеров атомов, чем от их электронной структуры.

Если атомы сильно отличаются по ЭО, возникает **ионная** связь – электроны переходят к атому с большей ЭО и дальше катионы притягиваются к анионам. При этом КЧ тоже большие, но без контактов ионов одного знака. Ионная связь бывает и без металлов: есть сложные катионы с ковалентными связями, например, NH_4^+ .



Из диаграммы на предыдущем слайде видно, что, кроме трёх перечисленных крайних случаев – типично ковалентной, типично металлической и типично ионной связи – возможны промежуточные варианты. Ещё возможны (и очень распространены) *гетеродесмичные* структуры, где между разными атомами образуются существенно разные типы связи. Рассмотрим на примере ацетата натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Здесь натрий – типичный металл, а три остальных элемента – типичные неметаллы. Следовательно, связь натрия с группой $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ – ионная, а связи внутри этой группы – ковалентные. Строение аниона $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ нужно рассматривать на основе валентности (см. далее), а упаковку катионов Na^+ и анионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ в кристалле или расплаве предсказать труднее. Можно лишь ожидать, что вокруг каждого катиона будет несколько анионов, а вокруг каждого аниона – несколько катионов. Если же соль находится в водном растворе, то катионы и анионы уже связаны не друг с другом, а с молекулами воды. А где же молекулы? В обычных условиях их нет. Они могли бы существовать в газовой фазе, но очень трудно испарить такое вещество, т.к. при нагревании оно разлагается. Итак, классификация веществ по типу связи:

1. Классические ковалентные структуры (подчиняющиеся принципу *валентности* – см. далее) – самый простой случай для теоретических прогнозов.
2. Неклассические ковалентные структуры.
3. Металлические и ковалентно-металлические структуры.
4. Ионные и ионно-ковалентные структуры. Тут полезно понятие *степень окисления*. Это формальный заряд, который имел бы атом, если бы все его полярные связи стали ионными. Её можно предсказать на основе положения элемента в периодической системе, а по ней – составы (но не структуры) веществ.
5. Гетеродесмичные структуры.

Принцип валентности.

Классические и неклассические ковалентные структуры

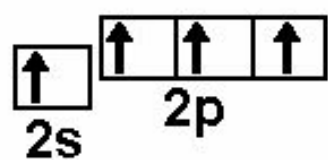
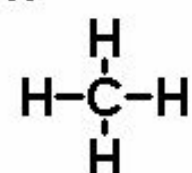
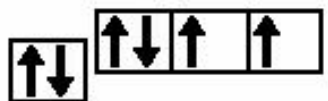
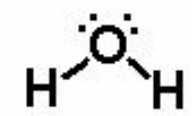
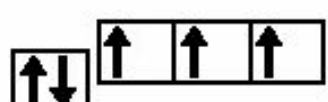
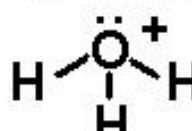
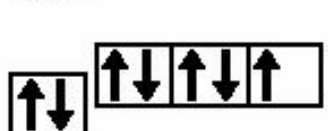
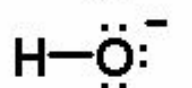
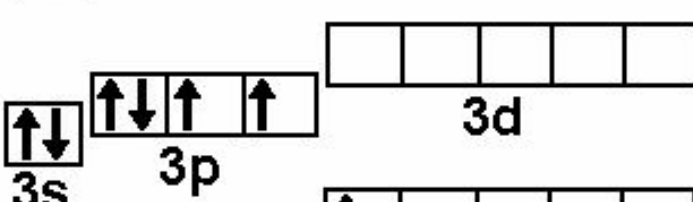
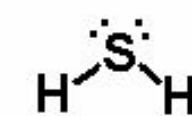

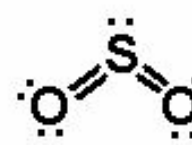
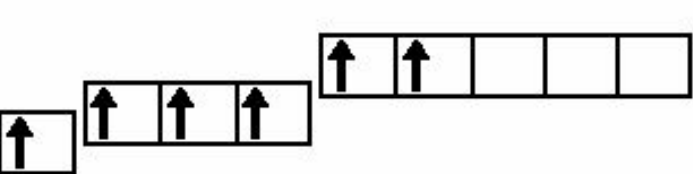
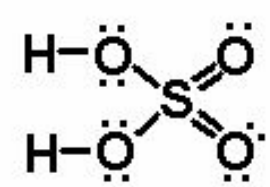
Термин "*валентность*" применяется в литературе во множестве разных смыслов, поэтому сразу надо договориться, что имеется в виду. В данном курсе это означает *число неспаренных электронов в основном, возбуждённом или ионизированном состоянии атома, которое определяет число ковалентных парноэлектронных связей, образуемых данным атомом с другими атомами.*

Принцип валентности позволяет весьма уверенно предсказывать строение **лишь при соблюдении двух условий:**

- 1) соединяются атомы с высокой ЭО – типичные неметаллы;
- 2) суммарное число электронов на их валентных уровнях не меньше числа орбиталей на этих уровнях.

Структуры, удовлетворяющие обоим условиям, построенные из перечисленных элементов, будем называть *классическими ковалентными*. Если нарушается первое условие – это металлические или ионные вещества. Если первое соблюдается, а второе нарушается – это *неклассические ковалентные* структуры. Важнейший пример – *соединения бора*. Это единственный неметалл, у которого на внешнем уровне электронов меньше, чем орбиталей. Поэтому ковалентные связи В-В, В-Н, В-С не подчиняются принципу валентности. Формально трёхвалентный бор может иметь там до 7 соседей. Но если соседний с бором атом неметалла имеет электронов больше, чем орбиталей (N, O, F, S, Cl и т.д.), то условие 2 выполняется, и можно считать бор трёхвалентным элементом.

| | | | | |
|------|------|----|----|----|
| H | | | | |
| C | N | O | F | |
| (Si) | P | S | Cl | |
| (Ge) | As | Se | Br | Kr |
| | (Sb) | Te | I | Xe |

| Атомы (*символизирует возбуждение) | Электронные формулы | Валентности | Примеры |
|--|--|-------------|---|
| C* , N** , B^{-*} |  | 4 |  |
| O , N⁻ |  | 2 |  |
| O⁺ , N , C⁻ |  | 3 |  |
| O⁻ , F |  | 1 |  |
| S |  | 2 |  |
| S* |  | 4 |  |
| S** |  | 6 |  |

Такое возбуждение $np \rightarrow nd$, $ns \rightarrow nd$ - только с более ЭО атомами!

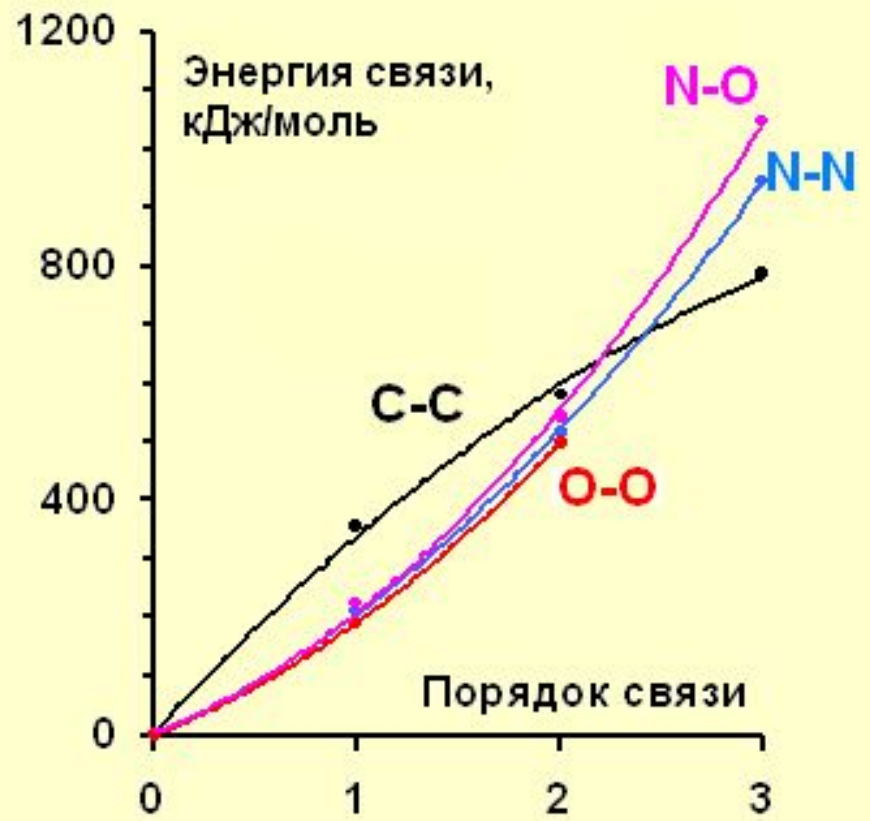
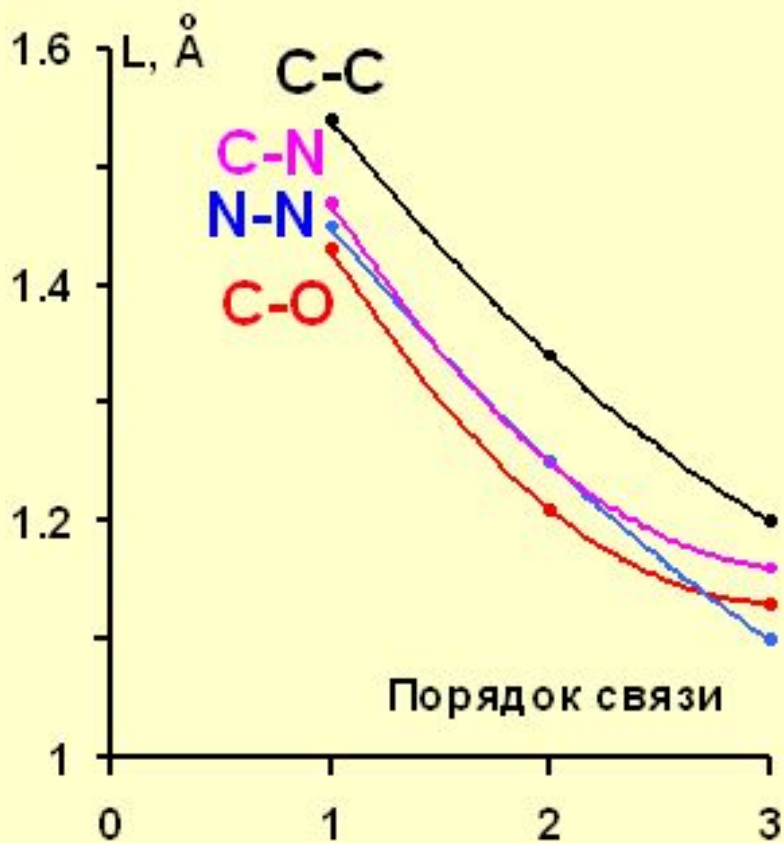
Энергия и длина связи, порядок связи

Энергия связи – это энергия, необходимая для её разрыва. Но в экспериментах объективно определяется лишь *энергия атомизации – энергия, необходимая для полного разрыва всех связей и превращения молекулы, иона, немолекулярного вещества в газ изолированных атомов*, а разбить её на энергии парных взаимодействий можно лишь условно. Например, энергии последовательного отрыва атомов H от молекулы метана CH_4 разные: 426, 368, 518 и 334 кДж/моль. Но это не значит, что связи неравноценны, просто при разрыве одной связи прочность оставшихся изменяется. Если бы энергии связей и в самом деле имели эти неодинаковые значения, то легче всего отрывался бы четвертый атом. Так как все 4 длины связей C-H одинаковы, их энергии считаются одинаковыми и вычисляются, как среднее арифметическое: $(426+368+518+334)/4=412$. Но что делать, когда связи реально разные, когда поровну делить нельзя?

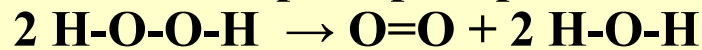
Например, в этане $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, предполагая, что связи C-H – такие же, как в метане, оцениваем энергию связи C-C как $E(\text{C}-\text{C}) = E_{\text{атомиз}}(\text{этана}) - 6E(\text{C}-\text{H})$. Аналогичный расчёт по другим соединениям даёт не точно такие, но близкие значения. Можно ими пользоваться, не забывая об их условном характере.

Длины связей – межъядерные расстояния – определяются методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии *без разрушения вещества*, поэтому широко используются для оценки прочности связей.

Порядок связи между двумя атомами – это число общих электронных пар (штрихов в валентной схеме). *Для данной пары атомов чем больше порядок, тем больше энергия и меньше длина связи, но эти зависимости нелинейны.*



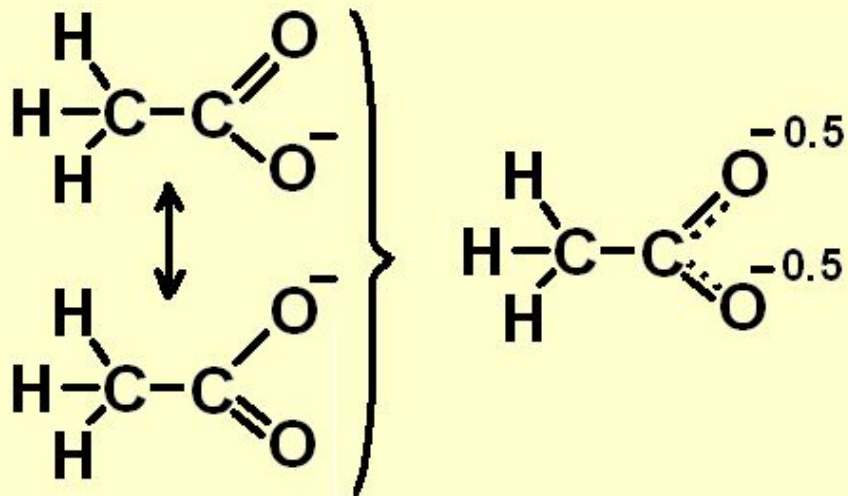
Вогнутые графики зависимости энергии связи от порядка связи характерны лишь для связей между атомами конца второго периода: N-N, N-O и O-O. В этих случаях кратные связи прочнее, чем соответствующее число простых связей, и соединения с простыми связями, например, пероксиды, неустойчивы:



Для связей C-C и для связей с участием элементов остальных периодов существует обратная зависимость: 2 или 3 простые связи прочнее, чем одна двойная или тройная связь. Поэтому оксид кремния – трёхмерный полимер, а не молекула O=Si=O.

Резонанс валентных схем

Принцип валентности предполагает, что каждая пара атомов связана общей электронной парой (или несколькими парами), где каждый партнёр предоставил по неспаренному электрону. На валентных схемах (ВС) эта общая пара изображается штрихом. Но реально бывают многоцентровые связи, когда электроны распределяются не по двум, а по большему числу атомов. В методе молекулярных орбиталей (МО, см. далее) это описывается многоцентровой МО, а в методе ВС используется искусственный приём – резонанс ВС. *Если при одном и том же расположении ядер можно изобразить две или несколько валентных схем, отличающихся лишь расположением зарядов и (или) кратных связей, это обычно означает, что истинное строение не соответствует ни одной из этих схем, а является промежуточным.* Ведь электроны, обладая волновыми свойствами, не привязаны к определённому месту. Рассмотрим на примере ацетат-иона $C_2H_3O_2^-$. Каждая из формул слева удовлетворяет принципу валентности, но заряд там



поставлен произвольно. Более верна правая схема, где заряд распределён по обоим атомам кислорода, и порядок связей С-О промежуточный между 1 и 2. Двухконечная стрелка – символ резонанса, а не реального химического превращения. *Резонансные схемы не существуют, это лишь "черновые записи". Но рекомендуется всегда начинать с них.*

Бензол C_6H_6 :

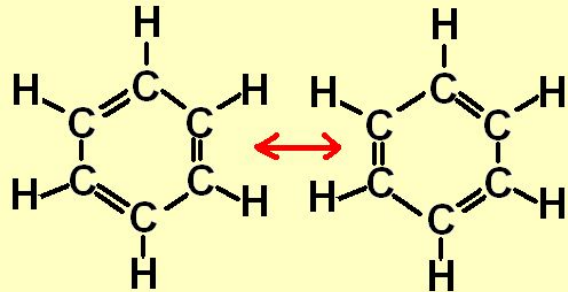
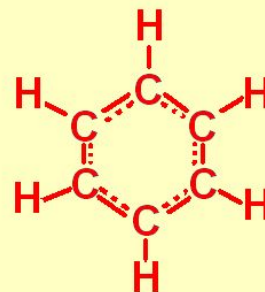
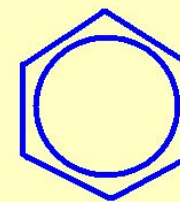


схема 1

схема 2



Результат



Иероглиф

Таким образом, порядок связи – не обязательно целое число! Во-первых, пара электронов может быть общей не только для двух, но и для трёх и более атомов; во-вторых, связь не всегда обеспечивается парами электронов, бывают и структуры с нечётным числом электронов. В этих случаях, когда порядки связей дробные, приведённые выше графики позволяют по порядку связи оценивать её длину и энергию, и наоборот. Например, в бензоле C_6H_6 все расстояния C-C равны 1,39 Å, откуда порядок связи **1,72**. Это больше среднего арифметического! *Резонанс даёт дополнительное упрочнение: чем больше делокализованы электроны, тем связи прочнее.* Это проявляется и в химических свойствах: вещества с двойными связями C=C легко присоединяют галогены и т.п., например $H_2C=CH_2 + Br_2 \rightarrow H_2BrC-CH_2Br$, а бензол в тех же условиях не реагирует.

По тем же причинам ион сульфата SO_4^{2-} значительно прочнее, чем та же группа атомов в молекуле H_2SO_4 . Связи S-O в молекуле имеют порядки 1 и 2, а в ионе все 4 связи делокализованы (сосчитайте число валентных схем!) и имеют порядок гораздо выше среднего. Поэтому молекулы при растворении в воде распадаются на ионы с большим выделением энергии, а безводная серная кислота гораздо легче восстанавливается, чем её анион в растворе.

Задачи на дом

9 (№ 12 в «Задачнике»). Даны простейшие формулы соединений.

Распределите их по следующим классам:

- а) классические ковалентные структуры;
- б) неклассические ковалентные или металлоподобные структуры;
- в) ионные и ионно-ковалентные структуры;
- г) гетеродесмичные структуры (сочетающие разные типы связи);

Там, где применимо классическое понятие валентности – составьте валентные схемы, а при необходимости – несколько схем и на основе идеи резонанса оцените порядки связей, распределение заряда по атомам. (2 балла)

Пример: CH_2 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KBH_4 , CaCl_2 , Fe_3C

10 (№ 13 в «Задачнике»). Не используя справочных данных, сравните указанные кислоты по силе: расположите их в порядке возрастания константы диссоциации. Указание. С помощью резонанса ВС опишите строение *анионов*, образующихся при отрыве одного протона от указанных молекул или ионов, и определите заряд на концевом атоме кислорода. Чем больше по абсолютной величине этот заряд, тем сильнее притягивается протон. (1 балл) Пример: H_3PO_3 , H_2PO_3^- , H_4SiO_4 , H_3PO_4

| | H_4SiO_4 | H_2PO_3^- | H_3PO_3 | H_3PO_4 |
|--|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Заряд на концевом атоме O <i>после</i> ионизации | -1 | -0,67 | -0,5 | -0,5 |
| Константа ионизации в водном растворе | $1,3 \cdot 10^{-11}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $7,6 \cdot 10^{-3}$ |

Пространственная структура вещества

Помимо валентностей, степеней окисления, координационных чисел атомов, прочности связей ещё очень важно их пространственное расположение. Важнейшая характеристика атома в веществе – его **координация**. Это не просто КЧ, это **число, вид и взаимное расположение соседей** атома. Помимо длин связей очень важны углы между ними – **валентные углы**.

От пространственного строения зависят почти все физические и химические свойства вещества. Простейший пример. В молекуле воды **связи полярны**. ЭО кислорода гораздо больше, чем ЭО водорода, поэтому на водороде частичный положительный заряд δ^+ , на кислороде – $2\delta^-$. Если бы молекула была линейной Н–О–Н, то векторы полярности связей взаимно уничтожились бы, и **молекула была бы неполярна**. Но она реально имеет угловое строение с углом НОН примерно 104 градуса (почему??). Поэтому она реально **полярна**. Отсюда: сильное межмолекулярное притяжение → высокие температуры плавления и кипения → возможность жизни на земле; высокая диэлектрическая проницаемость → способность растворять вещества с ионной связью, вещества с полярными молекулами и т.д.



Теория отталкивания электронных пар валентного уровня (ОЭПВУ, VSEPR)

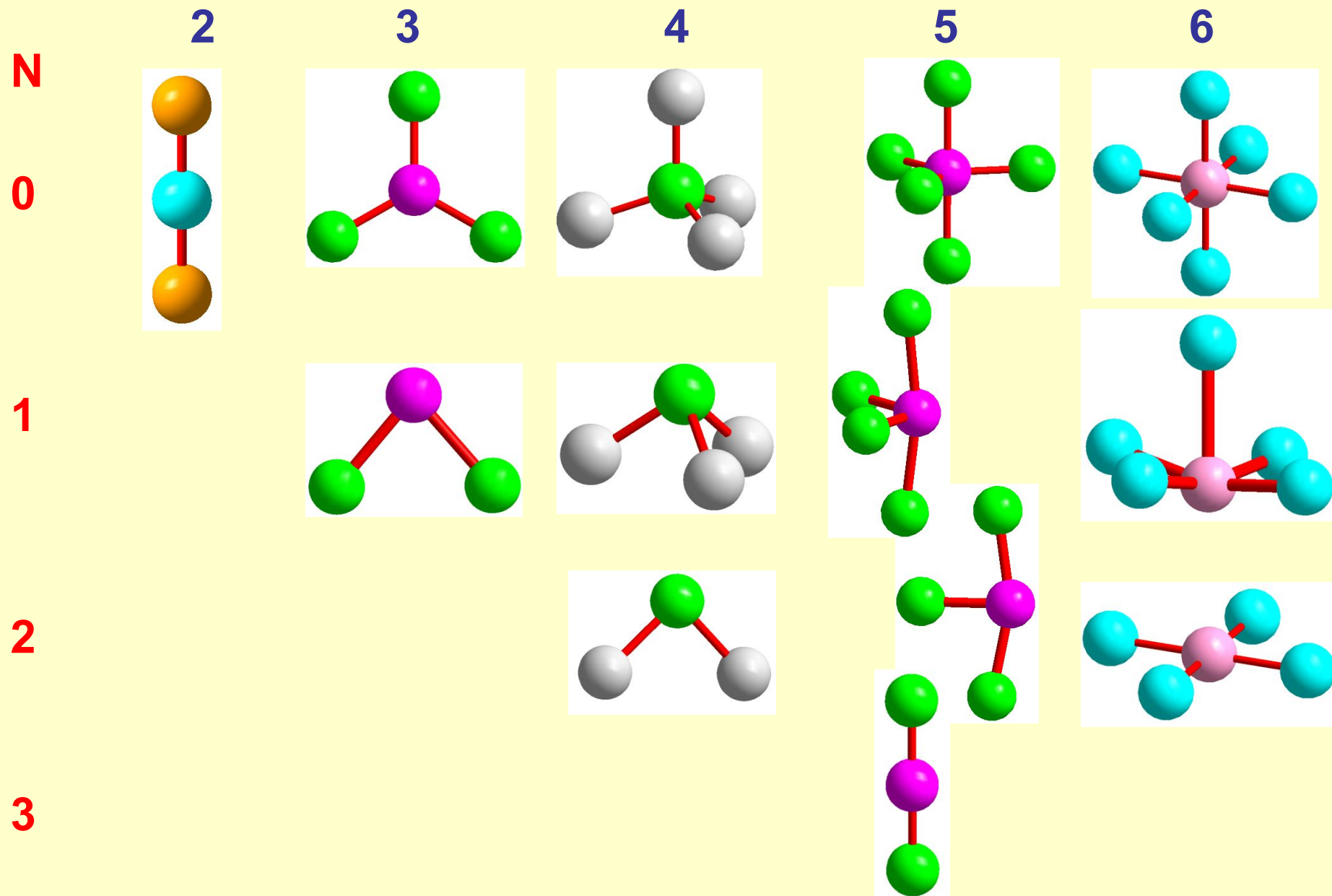
Почти безошибочно предсказывает форму окружения атомов р-элементов при классической ковалентной связи.

Но неприменима в неклассических, ионных и металлических структурах
Для применения теории нужно сперва определить валентности атомов и нарисовать валентную схему с учётом неподелённых пар

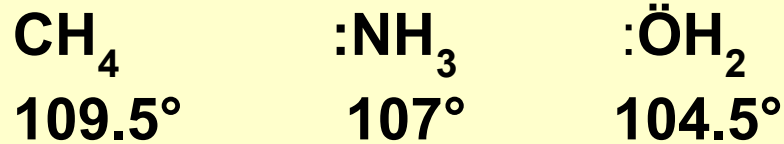
1. Главное – **общее число σ -связей и неподелённых пар** на внешнем уровне атома. Оно определяет форму его окружения (см. следующий слайд):
2 – линейная (180°), **3 – плоский треугольник** (120°), **4 – тетраэдр** ($109,5^\circ$), **5 – треугольная дипирамида** (90° и 120°), **6 – октаэдр** (90°).
2. Неподелённые пары отталкиваются сильнее поделённых, и под их влиянием валентные углы уменьшаются (если это не скомпенсировано таким же отталкиванием с другой стороны).
3. В треугольной дипирамиде неподелённые пары занимают экваториальные положения.
4. Кратные связи отталкиваются сильнее, чем простые, но слабее неподелённых пар
5. С уменьшением электроотрицательности центрального атома или увеличением электроотрицательности его соседей связывающие пары удаляются от центра, и их отталкивание ослабевает

Общее число ЭПВУ центрального атома

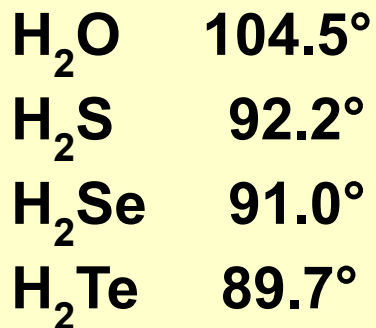
(N – число несвязывающих пар)



2. Неподелённые пары отталкиваются сильнее поделённых, и под их влиянием валентные углы уменьшаются (если это не скомпенсировано таким же отталкиванием с другой стороны).



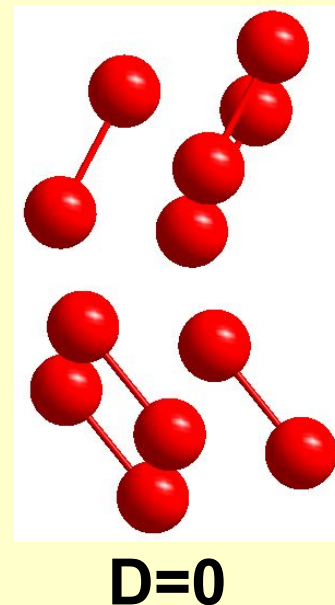
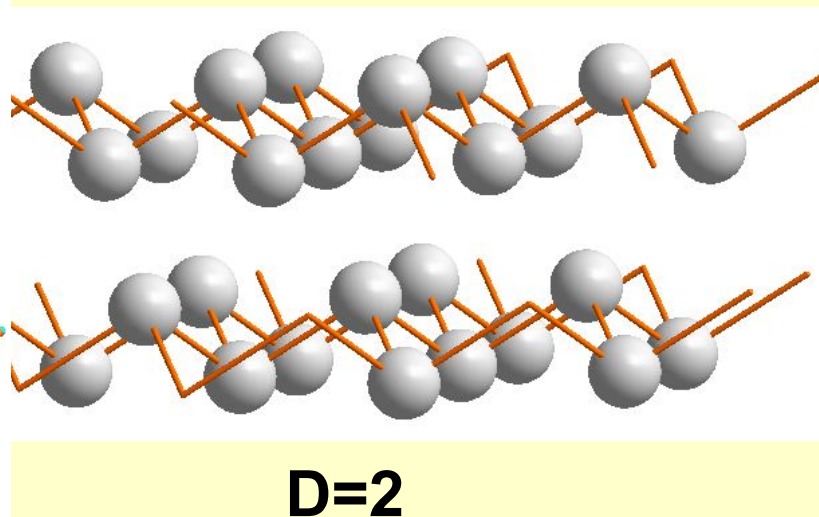
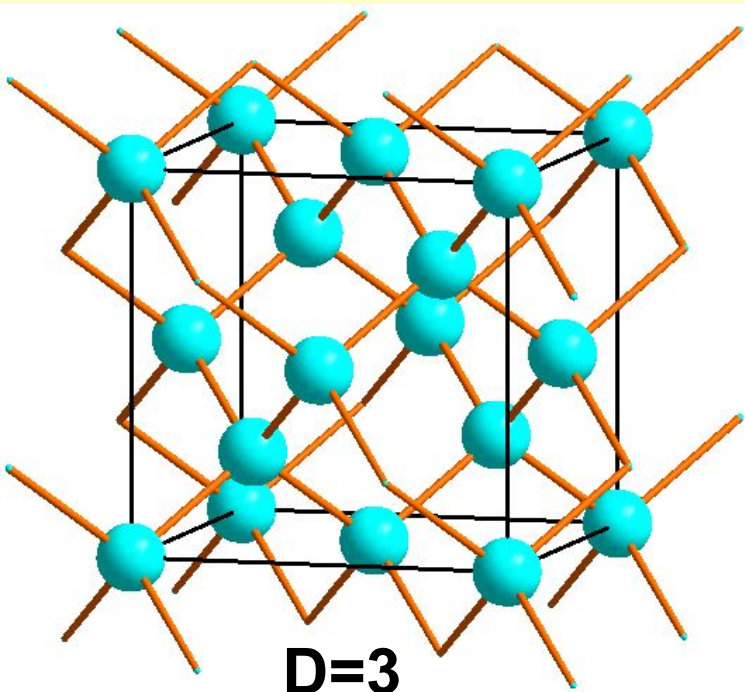
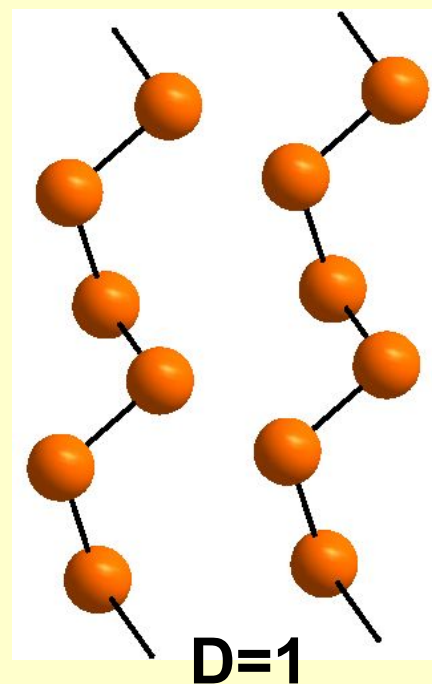
5. С уменьшением электроотрицательности центрального атома или увеличением электроотрицательности его соседей связывающие пары удаляются от центра, и их отталкивание ослабевает



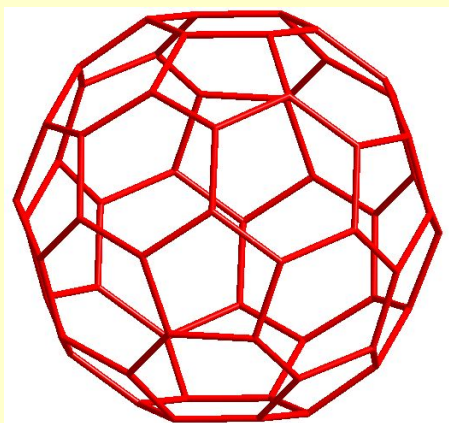
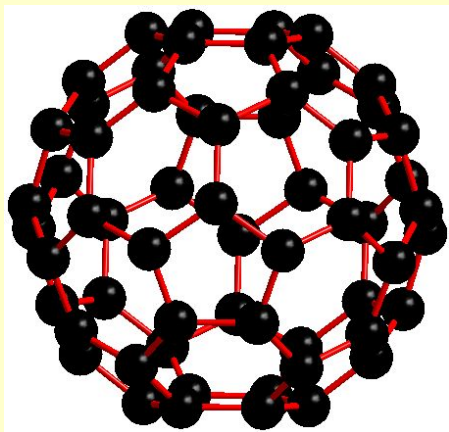
Примеры атомных структур

Структуры простых веществ
неметаллов разной связности

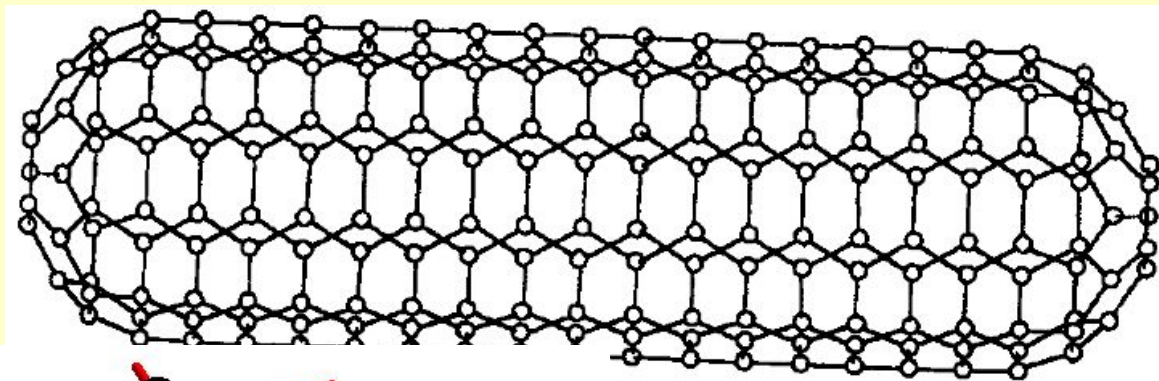
| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|----|------|
| № группы | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Элемент | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Валентность | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Связность (D) | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| Т. плавл., °C | 937 | 817 | 221 | -7 | -157 |



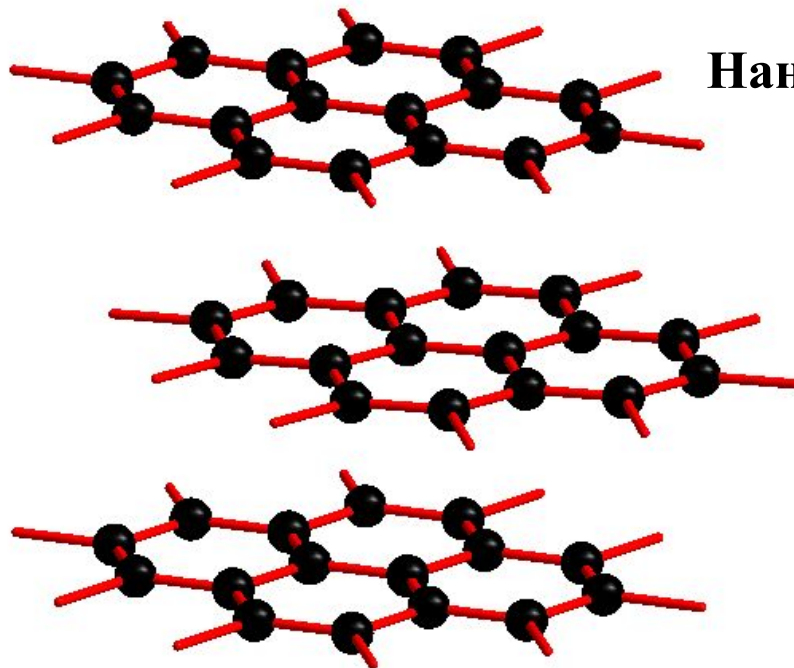
Варианты связности при одной и той же валентности: углерод



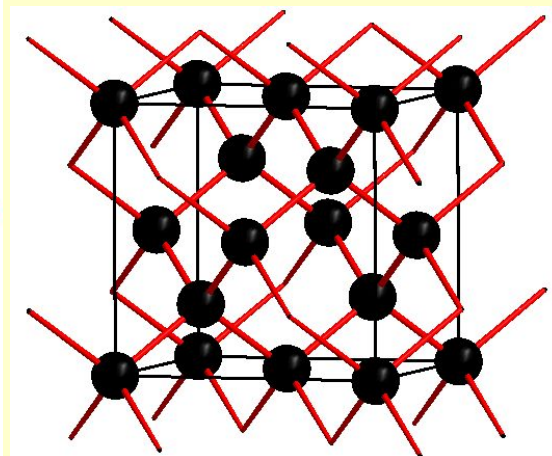
Фуллерен C_{60}
 $D=0$
(1,68 г/см³)



Нанотрубка, $D=0?$ или 1?



Графит, $D=2$ (2,28 г/см³)



Алмаз, $D=3$ (3,52 г/см³)

Карбин: $=C=C=C=$ ($D=1$), но детальная структура неизвестна

Эффект неподделённой пары и сегнетоэлектричество

Sr^{2+} : $4s^2 4p^6$, $R=1,58 \text{ \AA}$ при КЧ 12;

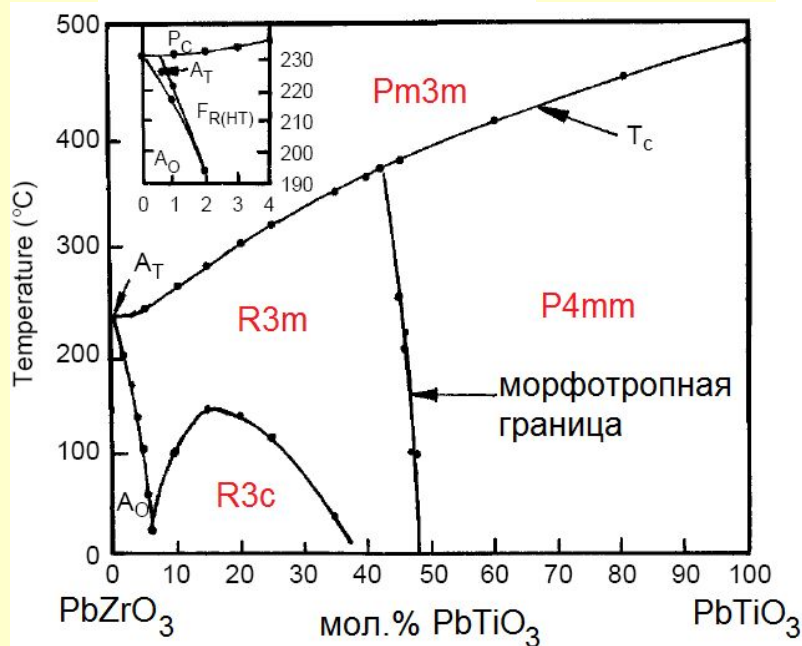
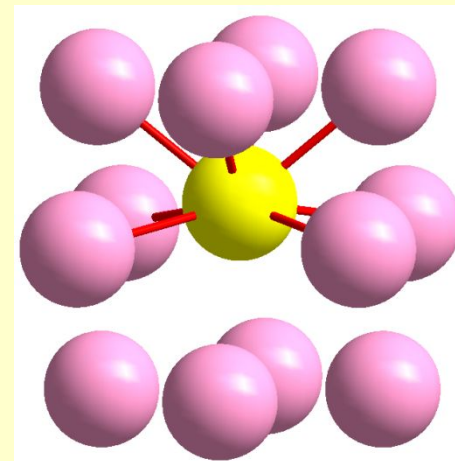
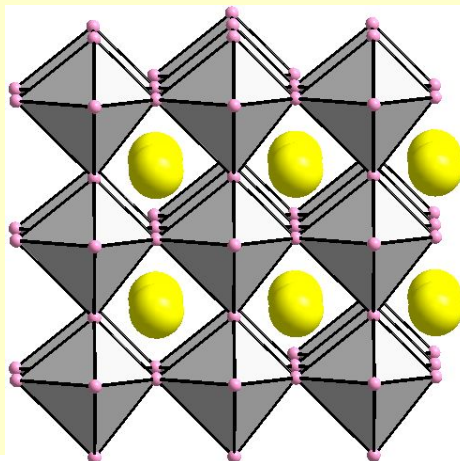
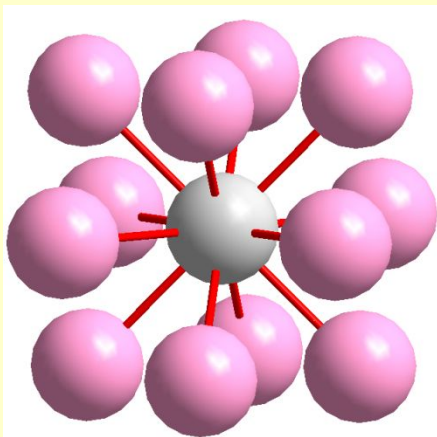
SrTiO_3 : $Pm3m$, $a=3,905 \text{ \AA}$

Sr-O : $2,761 \text{ \AA} \times 12$

Pb^{2+} : $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$, $R=1,63 \text{ \AA}$ при КЧ 12

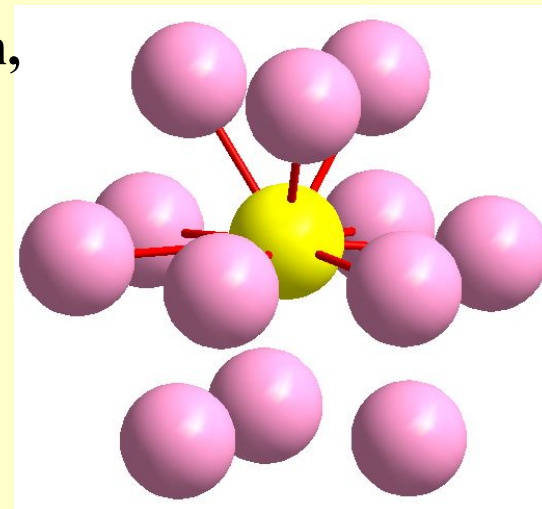
PbTiO_3 : $P4mm$, $a=3,905 \text{ \AA}$, $c=4,156 \text{ \AA}$, $c/a=1,065$

Pb-O : $2,517 \text{ \AA} \times 4$; $2,798 \text{ \AA} \times 4$; $3,223 \text{ \AA} \times 4$



$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$: $R3m$,
 $a=4,070 \text{ \AA}$, $\alpha=89,65^\circ$

Pb-O : $2,587 \text{ \AA} \times 3$
 $2,885 \text{ \AA} \times 6$
 $3,187 \text{ \AA} \times 3$



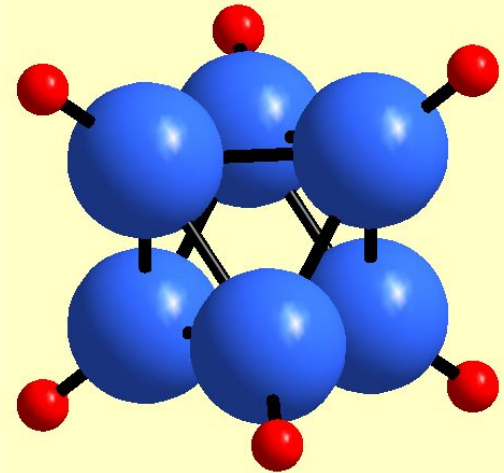
Принцип изоэлектронности. Справедлив для любых ковалентных структур, и классических, и неклассических. *Электроны неразличимы*, поэтому важно их общее число и не очень важно, чьи это электроны, каким из атомов предоставлены. Мы уже видели примеры изоэлектронных N_2 , CO , CN^- , NO^+ . *Если две структуры (молекулы, ионы, радикалы, кристаллы) построены из атомов с довольно высокой и близкой электроотрицательностью и имеют одинаковое суммарное число электронов, а отличаются лишь изменением зарядов ядер на ± 1 , то они, вероятно, сходны по электронному строению, валентным углам, длинам и прочности связей.*

Естественно, этот принцип неприменим, если изменение заряда ядра на единицу ведет к сильному изменению электроотрицательности (H и He, He и Li, F и Ne и т.п.) или накоплению одноимённых зарядов рядом.

Не путайте изоэлектронные структуры с электронными аналогами. Кремний – *неполный аналог* углерода, хлор – *неполный аналог* фтора, и замена углерода кремнием или фтора хлором может сильно изменить структуру.

Пример 1. Известен неклассический октаэдрический ион $B_6H_6^{2-}$. Предложите нейтральную молекулу такого же строения. Чтобы оставить то же число электронов, но убрать заряд, надо добавить 2 положительных заряда, т.е. увеличить заряды ядер.

Варианты: Заменить 2H на 2 He? Плохо, слишком сильное различие свойств элементов (He – благородный газ, ни с чем не соединяется). Заменить B на N? Тоже слишком большая разница в ЭО.

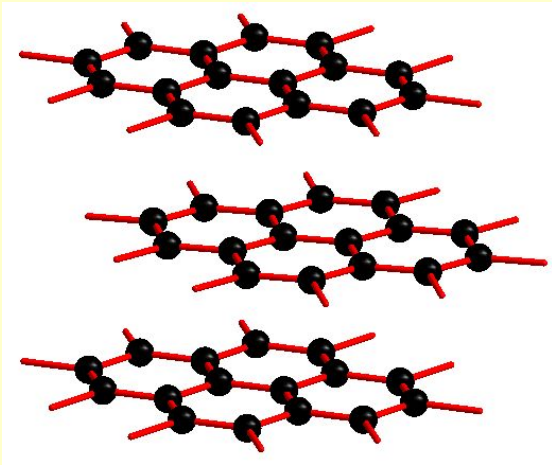


Ближе всего к бору углерод, поэтому лучше всего заменить 2В на 2С. Формула: $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$. Этот пример показывает, что *принцип можно успешно применять, даже не понимая структуры*. Ведь строение этого иона и этой молекулы не описывается на основе валентности!

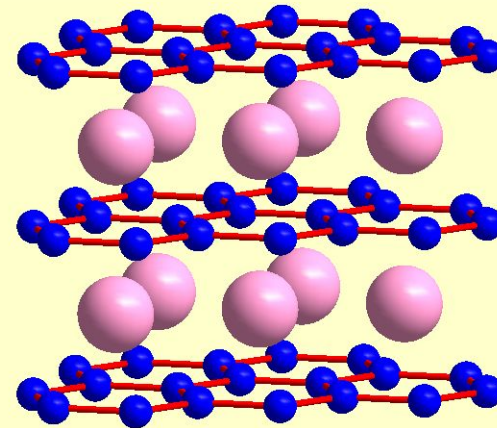
Пример 2. Предложите вещество, изоэлектронное графиту.

По числу электронов на атом подходят пары BN, BeO, LiF. Но по мере удаления элементов друг от друга возрастает ионность связи, а для ионных структур этот принцип плохо применим. Поэтому подходит только BN. А при высоком давлении??

Пример 3. Придумайте структуру сверхпроводящего соединения MgB_2 . Связь типичного металла (Mg) с неметаллом можно считать ионной, а к ней принцип изоэлектронности неприменим. Но он должен быть применим к связям В-В. У Mg с неметаллом может быть степень окисления только 2+, тогда у бора 1-. А чему изоэлектронен бор с лишним электроном?

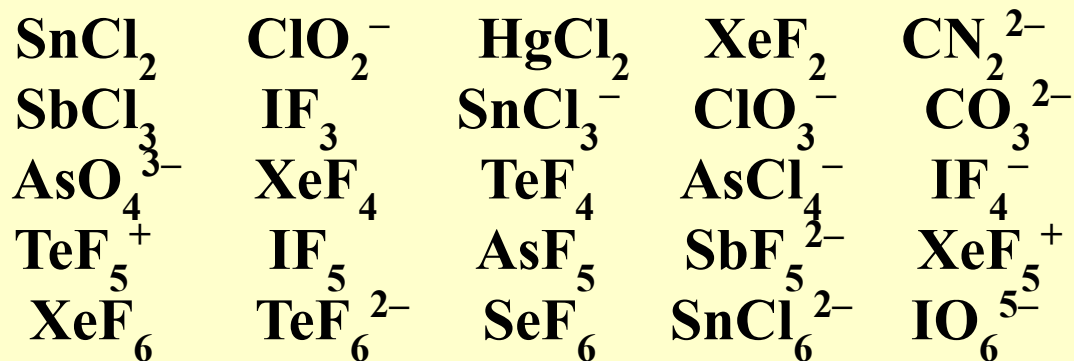


Графит



Борид магния MgB_2

11. Дана шаростержневая модель островной группировки - молекулы или иона. Выберите из данного списка все молекулы, ионы, радикалы, которые должны иметь такую форму и обоснуйте выбор. Назовите эту форму, укажите на рисунке ожидаемые валентные углы и обоснуйте вывод. (1 балл).



Задание на дом:

12 (№ 16 в «Задачнике»). Предложите не менее трех примеров (известных или предполагаемых) молекул или ионов, изоэлектронных данной частице (иону или молекуле), укажите и объясните их форму. (1 балл)