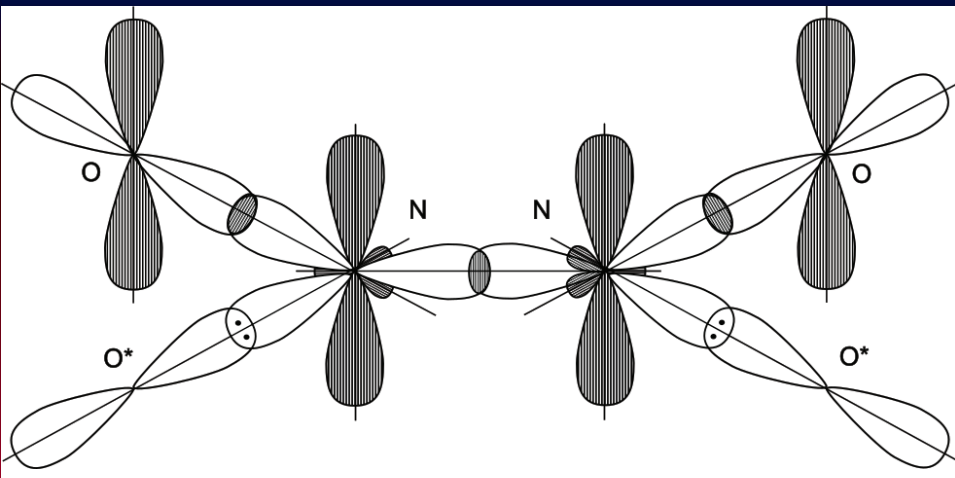


**Н. Л. ВАСИЛЬЕВА
А. С. ЖИЛИН
О. И. РЕБРИН**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Н. Л. Васильева, А. С. Жилин, О. И. Ребрин

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2024

УДК 546:543-1(075.8)

ББК 24.1я73

В19

Рецензенты:

М. С. Валова, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории медицинской химии ФГБУН «Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского» УрО РАН;

Н. В. Подвальная, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела» УрО РАН

Научный редактор — канд. хим. наук, доц. *Д. Г. Лисиенко*

Васильева, Наталья Леонидовна.

В19 Общая и неорганическая химия : учебное пособие / Н.Л. Васильева, А.С. Жилин, О.И. Ребрин ; Министерство науки и высшего образования РФ, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2024. — 88 с. — ISBN 978-5-7996-3973-0. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3973-0.

Учебное пособие состоит из 6 разделов, в которых содержится теоретическая информация о строении атома, систематике химических элементов, природе и видах химической связи, свойствах металлов, приводятся примеры строения сложных молекул, а также химических свойств металлов.

Учебное пособие предназначено для студентов следующих направлений подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 28.03.02 «Наноинженерия», 12.03.01 «Приборостроение», 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника», 14.03.02 «Ядерная физика и технологии», 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики», 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии», 14.05.01 «Ядерные реакторы и материалы», 14.05.04 «Электроника и автоматика физических установок».

Библиогр.: 10 назв. Рис. 29. Табл. 2.

УДК 546:543-1(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-5-7996-3973-0.

© Уральский федеральный
университет, 2024

Оглавление

1. Строение атома и систематика химических элементов.....	5
1.1. Модель Бора и её недостатки	7
1.2. Квантовая (волновая) модель Шредингера	8
Квантовые числа.....	10
Многоэлектронные атомы.	
Принцип Паули. Правило Гунда	11
1.3. Электронные формулы атомов в Периодической	
системе	12
Большие периоды	13
Электронные формулы некоторых атомов.....	15
1.4. Изменение свойств элементов	18
2. Природа химической связи	21
3. Виды химической связи	27
4. Ковалентная связь. Метод валентных связей (ВС)	29
4.1. Свойства ковалентной связи. Пространственная	
структура молекул.....	31
4.1.1. Молекулы типа AB_2 , AB_3 . σ -связь. Полярность связи ..	32
4.1.2. Молекулы типа AB_2 , AB_3 . Полярность молекул	35
4.1.3. Гибридизация атомных орбиталей.	
Строение молекул и ионов типа AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 , AB_6	37

4.1.4. Влияние несвязывающей электронной пары центрального атома на строение молекул (H_2O , NH_3)	44
4.2. Кратность связи. π -связь	46
4.3. Насыщаемость ковалентной связи. Валентные возможности атомов. Степени окисления элементов	49
5. Строение сложных молекул	54
5.1. Правила составления структурных формул (валентных схем)	54
5.2. Оксиды неметаллов.....	56
5.3. Кислородсодержащие кислоты. Соли.....	61
6. Металлы. Положение в Периодической системе. Физические свойства	67
Контрольные вопросы и упражнения	84
Список рекомендуемой литературы.....	85

1. Строение атома и систематика химических элементов

В середине XIX века и на рубеже XIX и XX веков было обнаружено свыше 60 элементов и определены атомные веса, а также накоплен большой экспериментальный материал для изучения их физических и химических свойств. Для многих ученых первостепенной задачей стала систематизация всех полученных данных, которой они занимались в течение долгого времени. Д. И. Менделеев является одним из самых главных исследователей в области систематизации.

В 1869 году Д. И. Менделеев сформулировал Периодический закон: «Свойства простых тел и их формы, а также свойства их соединений находятся в постоянной зависимости от атомных весов элементов». Открыв этот закон, он предугадал свойства 11 элементов, которые в скором времени были обнаружены (экаалюминий, экабор, экасилиций и др.). Размышляя о причинах периодического изменения свойств элементов, Менделеев высказал мысль о сложности строения атома: «Легко предположить, но ныне пока еще нет возможности доказать, что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей, что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами...»

Для ученых была поставлена задача — найти физический смысл периодического закона. В конце XIX века были получены доказательства того, что атомы имеют сложную структуру.

Томсон открыл электрон в 1897 г., а также обнаружил, что электрон может быть выделен из любого элемента. В начале 1896 года явление радиоактивности было открыто Беккерелем, который обнаружил способность атомов тяжелых элементов испускать β -частицы (электроны). В начале 1911 года Резерфорд предложил идею планетарной модели атомного ядра, согласно которой электроны в атоме вращаются вокруг положительного ядра, где и сконцентрирована вся масса атома. По результатам его исследований, заряд ядра, представленный в относительных единицах, равен порядковому номеру элемента в Периодической системе. Он также нашел примерные размеры атомов и ядер (размеры атомов составляют 10^{-8} см, а заряд ядра составляет 10^{-13} см). После чего были обнаружены ядерные частицы, которые называли протон и нейтрон.

Таким образом, в центре атомного ядра находится ядро, состоящее из двух частиц (протонов и нейтронов), которые объединены с помощью обменного взаимодействия. Поперек ядра «бегают» электроны, их количество равно числу протонов и соответствует порядковому номеру элемента в Периодической системе. Заряды электронов и ядра имеют численное равенство, что означает, что атом электронейтрален. Наиболее простой атом, состоящий из протона и электрона, — это атом водорода. Кроме того, все остальные атомы являются комбинациями трех частиц. При комбинации атомов получаются молекулы. Составные части всех веществ — молекулы.

На самом деле все обстоит гораздо сложнее. Носитель индивидуальности атома — ядро, в котором содержится определенное количество протонов Z . Это положительный заряд ядра, который выражается в единицах, которые являются носительными. Он является и порядковым номером элемента в Периодической системе, и количеством электронов в атоме. Не считая водорода, ядро атома любого элемента содержит определенное количество нейтронов. Сумма Z и N даёт общее количество A , которое можно записать в виде схемы: ${}^A_Z\text{Э}$. Ядра

с одинаковым числом протонов Z , но разной массой нейтронов N (например: ^{35}Cl , ^{36}Cl , ^{37}Cl) являются изотопами. Среднее значение массовых чисел изотопов элемента, с учетом их массовой доли в земной коре, составляет 35,45, поэтому атомная масса элемента равна: $A(\text{Cl}) = 35,45$. Каждый химический элемент состоит из атомов с одинаковым зарядом Z или, что то же самое, с равным количеством протонов.

Заряды ядер при химических превращениях не претерпевают изменений (в отличие от ядерных превращений), например, хлор и металлический натрий в реакции дают соль: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$. Существенно изменяются не только физические, но и химические свойства веществ в результате реакции, которая приводит к изменению электронной структуры атомов — структуры их электронных оболочек.

1.1. Модель Бора и её недостатки

Первоначально, в 1913 г., Нильс Бор пытался обосновать планетарную модель атома, которую предложил Резерфорд, учитывая квантовую природу излучения. По его мнению, электрон — это частица, имеющая определенную массу и определенный заряд. Она может двигаться вокруг ядра по определенным траекториям и взаимодействовать с ним согласно законам классической электродинамики.

По мнению Н. Бора, существуют следующие бездоказательные положения или постулаты:

1. У электрона, находящегося в поле ядра, есть возможность передвижения только по строго определенным круговым орбитам без излучения энергии.

2. Энергия может быть поглощена или выделена в процессе перемещения электрона с одной орбиты на другую. Это происходит посредством кванта электромагнитного излучения.

Бор смог вычислить, какие именно уровни энергии электрона в атоме водорода являются допустимыми и каковы радиусы «дозволенных» орбит. С ростом удаленности орбиты от ядра возрастает и энергия электрона. В случае перехода электрона с ближней к ядру орбиты на удаленную, энергия будет выделяться в виде кванта излучения определенной частоты. Расчетные частоты были сопоставлены с информацией, которая была получена из атомных спектров атомов водорода и некоторых других частиц с одним электроном, таких как He^+ .

Основные недочеты теории Бора.

1. Присутствие стационарных орбит не было подтверждено теоретически. Это было принято бездоказательно.

2. Теоретические и экспериментальные данные совпадали для частиц, которые содержат один электрон. Однако теория не могла объяснить спектральные характеристики многоэлектронных атомов (поправки Зоммерфельда).

3. Теория не могла объяснить и другие феномены, такие как К-захват электронов ядром, взаимодействие атомов в космосе. Не имела возможности быть использованной для объяснения химической связи между атомами.

4. Противоречивость теории заключается в том, что она не является последовательно классической или квантовой.

1.2. Квантовая (волновая) модель Шредингера

Теория базируется на следующих представлениях квантовой механики (науки о движении и взаимодействии микрочастиц):

1. Энергия в микромире поглощается или излучается дискретно в виде квантов (Планк).

2. Все микрочастицы носят двойственный характер. Электрон подобно фотону можно рассматривать и как частицу, и как волну (Луи де Бройль):

$$\lambda = h/mv.$$

3. Описание движения микрочастиц носит вероятностный характер (принцип неопределенности Гайзенберга):

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi,$$

где Δx — неопределенность координаты, Δp — неопределенность импульса.

В 1927 году Шредингер разработал волновое уравнение, которое описывает движение электрона в поле протонов (для атомов водорода). Однако движение электрона представлялось ему как колебание объемной трехмерной волны. Такой результат можно объяснить тем, что состояние электрона в атоме водорода описывается с помощью волновой функции — Ψ (пси). В ней содержится информация, которая касается энергии электрона и вероятности его нахождения в различных областях пространства около ядра.

Выводы из решения уравнения Шредингера:

1) электрон, находящийся в поле ядра, должен иметь дискретные значения энергии. Следовательно, квантованность энергетических состояний электрона (или первый постулат Бора) является следствием волновых свойств электрона;

2) неизвестно каким образом движется электрон в поле ядра атома (нет ни круговых, ни эллиптических орбит). С какой-то долей вероятности (W) мы можем говорить лишь о нахождении электрона в определённой области пространства атома (dV). $W = |\Psi|^2 \cdot dV$, где $|\Psi|^2$ — плотность вероятности. Область пространства, где наиболее вероятно нахождение электрона, называется атомной орбиталью. Для электрона атома водорода — это сфера, $dV = 4\pi r^2 \cdot dr$. Другие орбитали изображают-

ся в виде различных геометрических фигур, которые являются лишь моделями для более точных данных. Существует минимальное количество пространства, в котором вероятность нахождения электрона составляет около 90 %, если рассматривать его как частицу или с максимальной плотностью заряда, если электрон — волна. Оно называется облаком вероятности или электронным облаком;

3) результатом решения уравнения Шредингера являются три квантовых числа (в соответствии с трехмерной волной), которые описывают энергетический уровень и поведение электрона в поле ядра.

Квантовые числа

Набор из четырех квантовых чисел может полностью описать энергетическое состояние электрона в атоме. Три квантовых числа следуют из уравнения Шредингера. Это n , l и m_l . Четвертое квантовое число — спиновая характеристика электрона m_s . Главное квантовое число, называемое n , принимает целочисленные значения 1–6. Оно определяет основной уровень энергии электрона, а также размер электронного облака. Многоэлектронные атомы имеют в своем составе совокупность электронов с одинаковым значением n , которая называется электронным слоем.

Орбитальное квантовое число l . Если электроны находятся на определенном расстоянии от ядра, происходит процесс разделения энергии на подуровни. Чем дальше электрон будет находиться от ядра, тем сильнее будет процесс расщепления и больше будет подуровней у электрона этого уровня. Орбитальное квантовое число имеет зависимость от n и может принимать целочисленные значения. Количество подуровней на уровне численно равно его номеру. Установленные ранее различия в энергетических характеристиках были обнаружены

благодаря атомным спектрам еще до того, как была сформулирована теория. В результате этого появились буквенные обозначения подуровней: 1 = 0 (s), 1 (p) и 2 (d), 3 (f) и 4 (g). Существуют также такие обозначения как S-оболочка (s-электрон), p-оболочка (p-электрон) и т. д. Это объясняется тем, что электроны имеют различные орбитальные характеристики и отличаются по форме электронного облака.

Магнитное квантовое число m_L является результатом взаимодействия магнитного поля движущегося электрона с внешним магнитным полем. Научный эксперимент показал, что такое взаимодействие можно обнаружить по расщеплению линий на спектре атома в магнитном поле. Формально, тип взаимодействия зависит от формы орбитали. В этом случае m_L зависит от орбитального квантового числа l и принимает значения в пределах от $-l$ до $+l$. В результате любой уровень (кроме s) может быть разделен на условные энергетические ячейки в энергетической диаграмме атома, каждая из которых характеризуется определенным значением m_L , находящимся в пределах диапазона допустимых значений. Каждый элемент ячейки имеет свою атомную орбиту и характеризуется определенными значениями: n, l, m .

Спиновое число m_S — принимает значения $+1/2$ или $-1/2$ и характеризует собственный момент количества движения электрона (наряду с зарядом, массой).

Многоэлектронные атомы.

Принцип Паули. Правило Гунда

Каждый электрон, находясь в многоэлектронном атоме, взаимодействует с ядром и другими электронами.

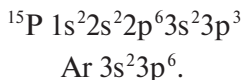
Точное решение уравнения Шредингера неизвестно. Проводятся различные расчеты с помощью приближенных методов. В процессе построения электронной оболочки многоэлектронного атома руководствуются тремя основными принципами.

1. *Принцип минимума энергии.* Отталкивание внешних электронных слоёв от ядра меньше, чем отталкивание внутренних. Самым оптимальным энергетическим положением для электронов в атоме является самое низкое из возможных. Это способствует их максимальной устойчивости. Электронные слои могут быть заполнены от 1 до 7, а электронные оболочки могут быть заполненными от s- до p-d и т. д.

2. *Принцип Паули.* Принято считать, что поведение электронов в атоме подчинено принципу «запрета Паули», который был сформулирован в 1925 году. Он гласит: «В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел». По этой причине на одной атомной орбитали могут быть размещены только два электрона, которые имеют отличия в спинах: $\uparrow\downarrow$. Предельное число электронов на оболочках и в слоях: s(2), p(6), d(10), f(14). Математическое выражение принципа Паули:

$$\Sigma e = 2n^2.$$

3. *Правило Гунда.* В пределах данного уровня электроны распределены так, чтобы их суммарный спиновый момент был максимальным (стремятся остаться в неспаренном состоянии):



1.3. Электронные формулы атомов в Периодической системе

Разберем функциональное назначение и структуру элементов малых периодов (табл. 1). S-элементами называют те элементы, у которых процесс создания электронной оболочки завершается присоединением s-электрона. Элементы, у которых происходит достройка p-оболочки, называют p-элементами.

Таблица 1

Электронные формулы элементов малых периодов

Период	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H $1s^1$	He $1s^2$						
2	Li $1s^2 2s^1$	Be $1s^2 2s^2$	B $1s^2 2s^2 2p^1$	C $1s^2 2s^2 2p^2$	...	...	...	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$
3	Na $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^1$	Mg $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2$	Al $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^1$	Si $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^2$	...	...	...	Ar $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$

Число электронов в атоме элемента численно равно номеру элемента в Периодической системе элементов. Число электронных слоев атома (номер последнего слоя) соответствует номеру периода. Каждый новый период начинается с заполнения нового слоя. Каждый период начинается с s-элементов, они находятся в I, II группах, а заканчивается p-элементами, которые находятся в III–VIII группах (кроме 1 периода). Последний из p-элементов каждого периода — инертный газ с устойчивой восьмиелектронной конфигурацией: $ns^2 p^6$. Инертные газы характеризуются наивысшими энергиями ионизации. S- и p-элементы образуют главные подгруппы Периодической системы элементов (подгруппы A).

На основе малых периодов можно с легкостью определить положение элементов главных подгрупп в больших периодах. Число электронов, находящихся на внешнем слое s- и p-элементов, равно номеру группы.

Большие периоды

Последний элемент 3 периода (Ar) имеет конфигурацию внешнего слоя $3s^2 3p^6$. Подуровень 3d остается пустым. Следу-

ющий за ним элемент (К) стоит в первой группе, т. е. является s-элементом и имеет конфигурацию $3s^2 3p^6 4s^1$.

Из-за того, что электроны взаимодействуют друг с другом в многоэлектронных атомах, порядок заполнения подуровней нарушается из-за их перекрывания по шкале энергии. Чем дальше будут находиться электроны от ядра, тем выше вероятность возникновения подобных нарушений. Вновь обратившись к предыдущему примеру, можно сделать вывод о том, что энергия 4s-подуровня в данном случае оказывается меньше, чем энергия 3d-подуровня. По причине того, что ядро защищено от воздействия внешних сил плотными и симметричными оболочками, которые находятся рядом с ним, силы притяжения ядра не хватает для удержания электронов на 3d-оболочке, в то время как состояние 4s, отвечающее более высокой симметрии, имеет более выгодное энергетическое значение. Фактор, влияющий на экранирующий эффект, зависит от заряда ядра, количества слоев и формы электронных орбиталей.

Самым большим перекрытием слоев обладают элементы, относящиеся к концу Периодической системы химических элементов. Электроны, находящиеся на уровнях 5d и 4f, а также 6d и 5f, настолько близки по энергетической характеристике, что они могут легко переходить с одного на другой уровень, и трудно определить их положение. По мнению В. М. Клечковского, существует зависимость последовательности заполнения орбиталей от значений основного и побочного (орбитального) квантовых чисел. Он сформулировал следующие правила:

1. Последовательность заполнения электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+1$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

2. При одинаковых значениях суммы ($n+1$) происходит заполнение той орбитали, у которой меньше главное квантовое число. Sc (4 период, 3 группа, побочная подгруппа).

Таким образом, электронная конфигурация атома Sc $3d^1 4s^2$. Хотя 3d электрон появляется после 4s электронов, отрыв электрона происходит в первую очередь с 4s-оболочки (у нейтрального атома) из-за высокой симметрии s-орбитали и сжатия электронной оболочки атома в целом. И такая запись электронной формулы атома (на примере Sc) отражает этот факт. Элементы, у которых идет заполнение электронами d-подуровня, называются d-элементами. Они образуют побочные подгруппы Периодической системы химических элементов, у них достраивается d-подуровень внутреннего (предыдущего) слоя.

В структуре 4 периода первые два элемента — s-элементы (1–2 группы, главные подгруппы А), далее 10 d-элементов (с 3 по 2 группы, побочные подгруппы Б), затем 6 p-элементов (с 3 по 8 группы, главные подгруппы А). Период заканчивается инертным газом. В табличной форме ниже приведены электронные конфигурации некоторых элементов.

Элемент	K	Ca	Sc	Cr	Cu	Zn
Электронная формула	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Элемент	Ga	Ge	Kr	Ag	Mo	Au
Электронная формула	$4s^2 4p^1$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^6$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$

Электронные формулы некоторых атомов

«Провал электрона» — ускоренная достройка d- или f-подуровней до устойчивой конфигурации, структуры с конфигурацией d^5 , d^{10} , f^7 , f^{14} , что энергетически выгодно. У атома Pd (5 период, 8 группа, побочная подгруппа Б) наблюдается «провал» двух электронов: $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$.

Структура 5 периода аналогична 4 периоду, только внешний слой 5, а у d-элементов заполняется 4d-подуровень.

Структура 6 периода. В отличие от двух предыдущих периодов содержит 32 элемента. В этом периоде появляются 14 f-элементов (от Ce до Lu), у которых заполняется 4f-подуровень. Церий и последующие f-элементы размещаются в одной клетке Периодической системы вместе с лантаном и вынесены в отдельное семейство — лантаниды, т. е. похожие на лантан. Начинается период, как и все другие с двух s-элементов Cs, Ba, затем один d-элемент La (исключение из правила Клечковского), затем 14 f-элементов, начиная с Ce, затем идут 9 d-элементов и 6 p-элементов. Период заканчивается инертным газом Rn. В табличной форме ниже приведены электронные конфигурации некоторых f-элементов.

Электронные формулы некоторых атомов f-элементов

Элемент	Ce	Gd	Lu	Hf	Hg
Электронная формула	$4f^2 5s^2$ $5p^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5s^2 5p^6$ $5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 5p^6$ $5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 5p^6$ $5d^2 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 5p^6$ $5d^{10} 6s^2$

У всех лантанидов, кроме атомов Gd и Lu, наблюдается «провал» d-электрона на f-подуровень.

Структура 7 периода аналогична 6, но есть и отличия:

- 1) период не окончен;
- 2) большинство элементов (начиная с Np) получено искусственным путем;
- 3) все элементы радиоактивны, т. е. их ядра неустойчивы и самопроизвольно распадаются.

С ростом числа нуклонов в ядре неустойчивость ядер возрастает, отсюда трудность синтеза новых элементов, их идентификации, поэтому конец Периодической системы связан с уровнем развития ядерной техники. В истории открытия новых элементов можно проследить несколько этапов:

- 1) новые элементы открывали случайно;
- 2) новые элементы заполняли пустые клетки Периодической системы;
- 3) синтез тяжелых элементов. Большую роль сыграла гипотеза Сиборга об аналогии 6 и 7 периодов;

4) поиск и синтез сверхтяжелых элементов, а также поиск «островков стабильности» среди моря нестабильных элементов.

Физики-теоретики считают, что ядра с большим количеством нейтронов имеют возможность существовать в течение аномально долгого периода времени. Дольше чем это следует из общей тенденции уменьшения периода полураспада по мере увеличения числа нуклонов в ядре. Существует особая устойчивость этих ядер, которая обусловлена образованием в ядре нейтронной оболочки. Мы полагаем, что такими сверхтяжелыми ядрами являются экасвинец и экаплатина.

Периодический закон и Периодическая система элементов являются фундаментальной теоретической основой для всех последующих поисков путей синтеза новых элементов. В ходе исследования строения атомов было установлено, что элементы располагаются в соответствии с зарядом их ядер и структурой электронной оболочки их атомов.

Существующая формулировка периодического закона гласит: «состав и свойства элементов, а также их взаимодействие находятся в постоянной зависимости от заряда ядра».

Сейчас нам это кажется само собой разумеющимся, и на основе строения атома мы формулируем закон, но на самом деле все было наоборот: 1869 год — Менделеев формулирует закон, взяв за основу атомный вес; 1911 год — Резерфорд высказывает предположение о строении атома; 1913 год — Мозли определяет заряды ядер и подтверждает правильность распределения некоторых элементов в таблице, размещенных Менделеевым вопреки их атомным массам (Ar раньше K, Co раньше Ni и т.д.); 1913 год — боровская модель атома и полное подтверждение закона. В одном из своих высказываний Н. Бор утверждал, что

периодический закон сыграл большую роль в разработке теории строения атомного ядра.

В течение ста пятидесяти лет не было сделано ни одного физического или химического открытия, которое бы изменило этот закон, лишь те, что способствовали его подтверждению и углубляли знания.

1.4. Изменение свойств элементов

С увеличением заряда ядра атомов наблюдается изменение в их электронной структуре, что приводит к закономерному изменению химических и тех физических свойств атомов элементов, которые зависят от электронного строения (радиус атома или иона, потенциал ионизации, температура плавления, кипения, плотность, стандартная энтальпия образования и др.). При химическом взаимодействии атомов различных элементов наиболее активное участие в этом процессе принимают электроны наружных слоев, которые имеют наименьшую связь с ядром и находятся на минимальном расстоянии от него. Электроны s- и p-элементов имеют валентность только в пределах внешнего слоя (s- и p-). В первую очередь у d-элементов валентными являются s-электроны внешнего слоя, затем d-электроны предвнешнего слоя. В первую очередь у f-элементов валентными будут s-электроны внешнего слоя, затем d-электроны предвнешнего слоя (если они имеются).

Элементы, которые находятся в одной подгруппе, имеют одну и ту же структуру одного или двух внешних слоев и обладают схожими химическими свойствами, являются полными аналогами. Элементы, расположенные в одной группе, но в разных подгруппах, являются неполными электронными аналогами, например, Cl и Mn, V и P. Электронное строение нейтральных атомов хлора и марганца отличаются, и химиче-

ские свойства этих веществ в свободном состоянии не похожи: Cl — это p-элемент, типичный неметалл, простое вещество, газ, Mn — d-металл. Однако ионы хлора и марганца со степенями окисления (+7) уже являются электронными аналогами и имеют много общего в химическом отношении: образуют кислотные оксиды Cl_2O_7 и Mn_2O_7 , кислоты HClO_4 и HMnO_4 , соли KClO_4 и KMnO_4 .

Изменение химических свойств по периодам связано с закономерным changing радиусом атомов, а также структурой внешних и предвнешних электронных слоев атомов. Точные измерения радиусов атомов невозможны в виду их малой массы. Под радиусом подразумевают так называемый «эффективный радиус», который определяют экспериментально как $\frac{1}{2}$ межъядерного расстояния для рассматриваемого элемента в кристалле. Самый малый радиус у атома водорода — 0,53 аА (0,053 нм), самый большой у Cs — 0,268 нм. Тенденция уменьшения радиуса по периоду повторяется (в каждом периоде), но на новом качественном уровне. В малых периодах, в которых только s- и p-элементы, изменение радиуса от элемента к элементу очень существенно, поскольку происходит изменение внешнего электронного слоя. У переходных d-элементов радиус меняется более монотонно, поскольку электронная структура внешнего слоя не меняется, а внутренние d-орбитали экранируют ядро и ослабляют влияние возрастающего заряда на внешние электронные слои атома. У f-элементов изменяется электронная структура еще более глубоко лежащего слоя, поэтому радиус изменяется еще менее значительно. Замедленное уменьшение размера атома с ростом заряда ядра за счет экранирующего действия на ядро d- и f-орбиталей называется d- и f-сжатием.

Рассмотрим условное свойство, называемое «металличностью». Тенденция изменения этого свойства повторяет тенденцию изменения радиусов атомов.

Во 2, 3 периодах от элемента к элементу химические свойства меняются очень существенно: от активного металла Li (Na)

через пять элементов к активному неметаллу F (Cl), поскольку от элемента к элементу происходит изменение структуры внешнего электронного слоя.

В 4 периоде за s-элементами K, Ca следует группа переходных d-металлов от Sc до Zn, атомы которых отличаются структурой не внешнего, а предвнешнего слоя, что меньше отражается на изменении химических свойств. Начиная с Ga, снова меняется внешний электронный слой и резко нарастают неметаллические свойства (Br).

У f-элементов изменяется предпредвнешний электронный слой, поэтому в химическом отношении эти элементы особенно близки. Отсюда — совместное нахождение их в природе, трудности разделения.

Таким образом, в любом периоде Периодической системы элементов наблюдается закономерное, объясняемое с позиции электронного строения, изменение химических свойств элементов (а не простое повторение свойств). Например, в любом периоде характер оксидов (и других однотипных соединений) меняется закономерно: от основного к кислотному через амфотерный.

2. Природа химической связи

Сочетания атомов, такие как молекулы, ионы, кристаллы солей или металлов, обладают большей устойчивостью по сравнению с отдельными атомами. Атомы, находящиеся в молекулах, удерживаются вместе за счет химической связи, которая возникает между ними.

По своей природе химическая связь есть результат взаимодействия между электронами и ядрами взаимодействующих атомов, точнее результат перегруппировки электронов в поле ядер этих атомов.

Характер взаимодействия атомов и его результат зависят от многих факторов. Но прежде всего это касается структуры внешнего электронного слоя атомов, которые взаимодействуют. Инертные газы с трудом образуют химические связи, так как имеют устойчивый внешний электронный слой ns^2np^6 , а атомы с недостроенными внешними оболочками наоборот легко образуют связи, например водород $1s^1$.

Рассмотрим образование простейшей молекулы H_2 , состоящей из двух ядер и двух электронов. Сближение атомов водорода, имеющих электроны с антипараллельными спинами, до расстояния r_0 сопровождается уменьшением потенциальной энергии системы (рис. 1, кривая 1), образуется устойчивая молекула H_2 . Дальнейшее сближение атомов ведет к возрастанию энергии, вследствие возрастания межъядерного отталкивания. Кривая (1) проходит через минимум при $r_0 = 0,074$ нм, что соответствует равновесной длине связи в молекуле H_2 . Если в ато-

мах спины электронов параллельны, сближение приводит к постоянному возрастанию энергии системы и химическая связь между атомами не образуется (рис. 1, кривая 2). При образовании молекулы водорода энергия выделяется (энтальпия системы уменьшается).

Длина связи — это физическая величина, являющаяся расстоянием между ядрами взаимодействующих атомов.

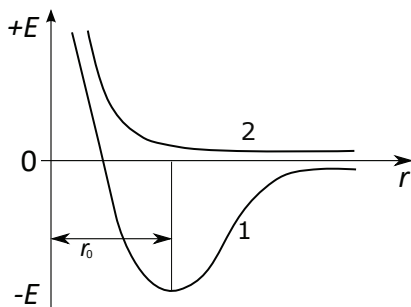


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между взаимодействующими атомами в молекуле H_2

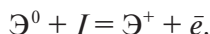
Стандартной энтальпией связи ΔH^0 св., кДж/моль, называется изменение энтальпии реакции образования одного моля связей из нейтральных газообразных атомов при стандартных условиях (298 К, 1 атм). Энтальпии связей имеют отрицательные значения, то есть соответствуют экзотермическим процессам:



Поскольку в молекуле водорода только одна связь, то $\Delta H^0 \text{ св} = -435 \text{ кДж/моль}$. В качестве меры прочности связи может быть использована энтальпия связи. Тем более прочной и устойчивой становится связь, если она меньше. Чтобы разрушить связь в молекуле, необходимо затратить энергию. Энергия разрыва численно равна энтальпии соединения, но имеет противоположный знак.

В ходе формирования химических связей электроны взаимодействующих атомов подвергаются перераспределению. Электроны, принимающие «наибольшее участие» в образовании химических связей, называются валентными электронами. Эти электроны находятся на самых высоких по энергии орбиталях атома. Внешние оболочки атома, которые содержат эти орбитали, называются валентными оболочками, а сами орбитали — валентными орбиталями.

С помощью различных взаимодействий нейтральные атомы элементов способны отдавать или получать электроны. При этом они могут превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы. Значение потенциала ионизации характеризует способность атомов отдавать электроны. *Энергией ионизации* (I) называется энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от газообразного атома, находящегося в невозбужденном состоянии:



Атом при этом превращается в положительно заряженный ион.

Минимальное напряжение электрического поля (в вольтах), при котором происходит отрыв электрона от атома, называется *ионизационным потенциалом*.

Для многоэлектронных атомов энергии ионизации $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ соответствуют отрыву первого, второго и т. д. электронов. Для каждого элемента число энергий ионизации равно атомному номеру. При этом всегда $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$, так как увеличение числа оторванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона.

Энергию ионизации можно выражать в [кДж/моль]. Это энергия, которую необходимо затратить для удаления одного моля электронов от одного моля атомов или ионов какого-либо элемента, например:

$$\text{Na}_{(r)} - \bar{e} = \text{Na}^+, \Delta H_{\text{иониз.}}^0 = 495 \text{ кДж/моль}$$

$$(I_1 = 5,14 \text{ эВ/атом}; 1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ кДж}; N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}; \\ \Delta H_{\text{иониз.}} = 5,14 \cdot 1,6 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 495 \text{ кДж/атомов}).$$

В схеме ниже приведены значения I_1 для некоторых элементов. Зависимость энергии ионизации от порядкового номера элемента имеет явно выраженный периодический характер. В пределах одного периода I_1 возрастает при переходе от атомов щелочных металлов (s^1) к атомам благородных газов (s^2p^6), что обусловлено возрастанием заряда ядра атомов (без изменения числа электронных слоев). Но изменение I_1 в пределах одного периода не является монотонным и свидетельствует о проявлении внутренней периодичности. Сравнительно большими значениями энергии ионизации обладают элементы II группы (Be, Mg, Ca) и V группы (N, P). в то же время сравнительно меньшие значения энергии ионизации имеют элементы III (B, Al, Ga) и VI (O, S, Se) групп, что связано с их электронным строением.

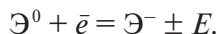
Потенциалы ионизации I_1 , эВ/атом

H 13,60							He 24,59
Li 5,39	Be 9,32	B 8,30	C 11,26	N 14,53	O 13,62	F 17,42	Ne 21,57
Na 5,14	Mg 7,65	Al 5,99	Si 8,15	P 10,49	S 10,36	Cl 12,97	Ar 15,76
K 4,34	Ca 6,11	Ga 6,09					

В пределах одной группы у s- и p-элементов с увеличением порядкового номера элемента значение I_1 обычно убывает, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного слоя от ядра.

С помощью энергии ионизации можно рассчитать прочность связи электрона в атоме. Чем она меньше, тем проще

и быстрее происходит отделение электрона от атомного ядра. Сравнительно легко отдавая электроны, металлы имеют относительно небольшие значения энергии ионизации. Неметаллы, как правило, характеризуются высокой энергией ионизации. *Энергией сродства к электрону (E)* называется энергия, которая поглощается при присоединении электрона к нейтральному газообразному атому:



Энергия сродства к электрону выражается в [эВ/атом] или [кДж/моль]:



Для большинства элементов процесс присоединения электронов является экзотермическим ($E > 0$, $\Delta H < 0$). Чем больше значение E , тем легче происходит присоединение электрона и образование аниона. Надежные значения E найдены лишь для небольшого числа элементов. Энергия сродства закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов, хотя и менее очевидно, чем энергия ионизации. В периодах слева направо E возрастает. Изменения E в пределах одной группы (одной подгруппы) не столь характерны.

Галогены отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона образуются ионы с устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя s^2p^6 :

Элемент	F	Cl	Br	I
E , эВ/атом	3,45	3,61	3,54	3,29

Высокие значения E характерны также для атомов других неметаллов (O, S, C). Металлы характеризуются низкими значениями E , например:

Элемент	Li	Na	K	Be	Mg	Al	H
E , эВ/атом	0,59	0,34	0,52	-0,19	-0,22	0,52	0,754

Электроотрицательность (ЭО) — это характеристика способности атома «оттягивать на себя» электронную плотность в молекуле. Она складывается из I и E . Поскольку E в большинстве случаев определяется качественно, то и ЭО не имеет точных значений, поэтому ЭО измеряется в относительных единицах (ОЭО). За единицу ОЭО берется, например ЭО (Ca), и по отношению к этому элементу вычисляется ЭО других элементов — получают шкалу ОЭО. Если за единицу ОЭО взять другой элемент, то получим другие шкалы. Важно, что во всех шкалах сохраняется порядок расположения элементов. Наибольшее значение ОЭО имеет F (~ 4), наименьшее — Cs (~ 0.7).

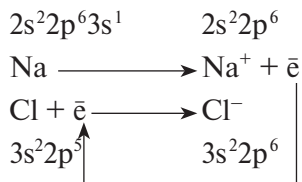
ЭО закономерно изменяется в Периодической системе элементов. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой ЭО — типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) — элементы с наивысшей ЭО, то есть типичные неметаллы.

3. Виды химической связи

Современные представления о химической связи основаны на квантово-механических закономерностях. Однако многие вопросы строения вещества могут быть объяснены на основе электронной теории валентности, которую разработали независимо Льюис и Коссель (1916 г.). Согласно этой теории, атомы при образовании связей стремятся приобрести наиболее устойчивую электронную конфигурацию (s^2p^6), которая имеет наиболее низкую энергию.

1. Устойчивая конфигурация может быть достигнута за счет полного переноса электронов от одного атома к другому и образования ионов. Тот атом, который теряет электроны, превращается в *катион*. Атом, присоединяющий электроны, превращается в *анион*. Между анионом и катионом возникает химическая связь за счет электростатического притяжения. Химическая связь такого типа называется *ионной связью*.

Например, ионная связь в хлориде натрия образуется в результате переноса электрона от атома натрия к атому хлора:



Образующиеся ионы Na^+ и Cl^- электростатически взаимодействуют между собой.

Наиболее типичные ионные соединений состоят из катионов металлов, принадлежащих к I и II группам Периодической системы, и анионов неметаллических элементов, принадлежащих к VI и VII группам.

Следует подчеркнуть, что чистая ионная связь практически не встречается (так как отсутствует полный перенос электрона). По отношению к галогенидам щелочных металлов можно сделать вывод только о том, что в них преобладает ионная связь.

Необходимо также учесть, что в ионном кристалле, например NaCl , каждый ион Na^+ равномерно окружен ионами хлора, каждый ион Cl^- ионами натрия. Весь кристалл состоит из огромного числа ионов $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, поэтому нет смысла говорить об отдельных двухатомных молекулах с ионной связью. Лишь в парах при определенных условиях могут существовать простые молекулы.

2. Атомы могут также приобретать устойчивые внешние электронные конфигурации путем обобществления пары электронов. Возникающая при этом электронная связь называется *ковалентной связью*.

3. В качестве особого случая можно рассматривать химическую связь в металлах, которая не имеет ничего общего с ионным или ковалентным типом. При нормальных условиях в составе металлов присутствуют положительно заряженные ионы, которые заключены в кристаллическую решетку и удерживаются вместе относительно «свободными» валентными электронами. Такой тип связи называется *металлической связью*.

4. Существует еще два типа химической связи: *водородная связь* и *Вандерваальсовы силы* (силы межмолекулярного взаимодействия, невалентные силы сцепления). Они значительно слабее, чем связи других типов.

4. Ковалентная связь.

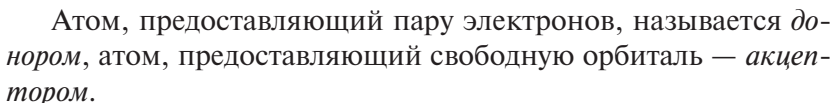
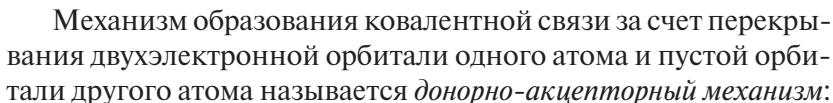
Метод валентных связей (ВС)

В основе метода ВС лежат два следующих положения:

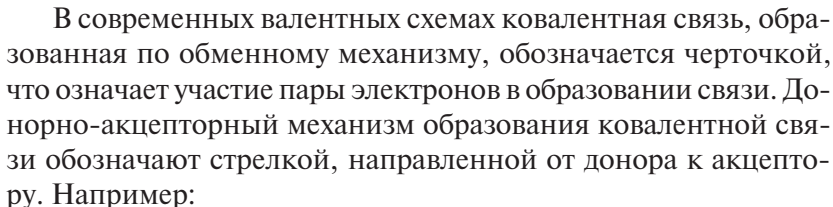
1. Установлено, что в процессе образования химической связи два электрона имеют противоположно направленные спины и образуют валентную химическую связь. При этом электронная пара является одновременно принадлежащей двум атомам (взаимодействующие электроны находятся в поле двух ядер). Если быть точнее, то это ковалентная связь с двумя центрами и двумя электронными ядрами (два центра — два ядра).

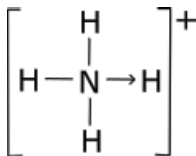
2. По мнению ученых, в соответствии с квантово-механической теорией процесс образования ковалентной химической связи происходит посредством перекрытия (взаимопроникновения) электронных облаков (атомных орбиталей) и роста плотности электронного облака в межъядерном пространстве. Механизм валентной связи имеет свойство становиться прочнее, когда он полностью перекрывает взаимодействие электронных облаков. В области повышенной электронной плотности, находящейся в пространстве между ядрами атомов, которые взаимодействуют, сконцентрировано большое количество электронов. Первостепенной особенностью ковалентной связи является локализация электронной плотности. В терминологии локализации электронной плотности подразумевается наличие общей электронной плотности для двух атомов, которая обусловлена перекрытием электронных облаков (атомных орбиталей).

Обменный механизм. Каждый атом предоставляет для образования связи одноэлектронную атомную орбиталь:



Исторически первыми были формулы Льюиса (1916), который предложил изображать электроны точками, расположенными вокруг символа химического элемента. Общие для двух атомов электроны в виде точек помещают между символами химических элементов; двойную или тройную связь обозначают соответственно двумя или тремя парами общих точек. Например:





Поскольку электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания различают σ - и π -связи. Сигма-связи (σ -) осуществляются при перекрывании облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов. Сигма-связи могут образовываться перекрыванием любых орбиталей. Пи-связи (π -) возникают при перекрывании электронных облаков, лежащих над и под линией, соединяющей центры атомов. Пи-связь менее прочная, чем сигма-связь. В образовании пи-связей не могут участвовать s-орбитали и гибридные орбитали.

4.1. Свойства ковалентной связи.

Пространственная структура молекул

Любая ковалентная химическая связь обладает следующими свойствами: энергия связи, длина связи, направленность, насыщенность, полярность. *Направленность связи* — это следствие того, что размещение электронной плотности между атомами определяется пространственной ориентацией валентных орбиталей и обеспечивает их максимальное перекрывание. Направленность ковалентной связи определяет пространственную конфигурацию молекул. *Насыщенность связи* — это способность атома образовывать определенное число ковалентных связей. *Полярность связи* характеризует неравномерность распределения между атомами электронной плотности, образованной общими электронными парами. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем в большей степени про-

исходит смещение общей электронной пары, тем выше полярность связи.

Поскольку электронные облака (кроме s-облака) взаимодействующих атомов определенным образом направлены в пространстве, то и химические связи, образованные с их участием, пространственно направлены. Модели молекул, в которых учитывается форма орбиталей электронов, участвующих в образовании химических связей, называются орбитальными диаграммами.

При построении орбитальных диаграмм необходимо учитывать следующие моменты:

1) в соответствии с принципом Паули одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи.

2) как правило, в орбитальной диаграмме изображают только те орбитали, которые участвуют в образовании связи.

3) в орбитальных диаграммах не учитывают размеры орбиталей.

4.1.1. Молекулы типа A₂, AB. σ -связь. Полярность связи

Рассмотрим простейшую молекулу H₂. Каждый атом водорода предоставляет на связь по одному неспаренному электрону 1s¹ [4].

За счет перекрывания двух s-орбиталей образуется одинарная связь. Одинарная связь всегда является σ -связью. Пример образования связи для молекулы водорода на рис. 2.

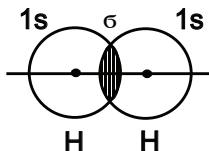


Рис. 2. Орбитальная диаграмма молекулы H₂

σ -связи осуществляются перекрыванием атомных орбиталей (электронных облаков) таким образом, что максимальная электронная плотность лежит на условной линии, соединяющей ядра (рис. 3).

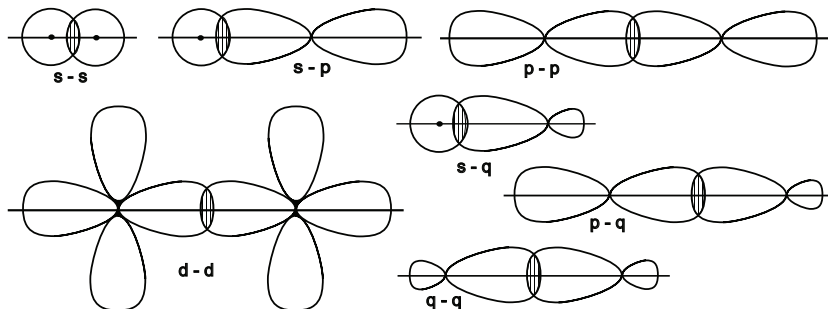


Рис. 3. Перекрывание электронных облаков при образовании σ -связи

Гомоядерная молекула H_2 состоит из атомов одного и того же элемента. Область перекрывания электронных облаков притягивается обоими ядрами с равной силой, поэтому максимум электронной плотности располагается точно посередине между ядрами. Такая связь называется *неполярной ковалентной связью*.

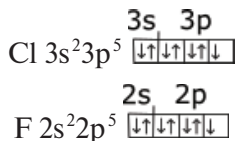
Связь между атомами разных элементов всегда более или менее полярна, что обусловлено различием электроотрицательностей взаимодействующих атомов, т. е. различной их способностью притягивать электроны. Связующее электронное облако всегда смещено к ядру более электроотрицательного атома. Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет выше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд ($-\delta$), другой — избыточный положительный заряд ($+\delta$). Эти заряды называют *эффективными зарядами* атомов в молекуле. Например, в молекуле HCl $\delta = \pm 0.17$, в единицах заряда электрона, то есть $\text{H}^{+0.17}\text{Cl}^{-0.17}$,

а в соединении LiF $\delta = \pm 0.9$, то есть $\text{Li}^{+0.9}\text{F}^{-0.9}$. Чем больше различие в ЭО атомов, тем полярнее связь.

Структуры, состоящие из двух равных по значению и противоположных по знаку зарядов ($\pm\delta$), находящихся на некотором расстоянии (l), являются *диполями*. Количественной мерой полярности химической связи является электрический момент диполя связи: $\bar{\mu} = \delta \cdot l$, [Кл · м].

Момент диполя — это векторная величина, которая характеризует силу и направление электрического диполя. Он определяется произведением абсолютной величины одного из зарядов на расстояние между ними и направлением от отрицательного заряда к положительному. Но в некоторых учебниках направление принято от положительного к отрицательному. Момент молекулы определяют как векторную сумму моментов связей.

Рассмотрим двухатомную гетероядерную молекулу ClF (рис. 4):

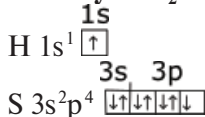


Ковалентная связь образуется перекрыванием p-орбиталей атомов хлора и фтора, имеющих по одному неспаренному электрону (обменный механизм).



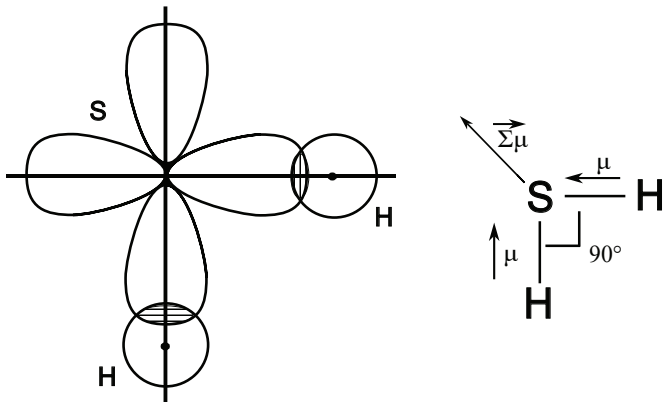
Рис. 4. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы ClF

Атом фтора более электроотрицательный элемент, чем атом хлора, поэтому электронная плотность смещена к атому фтора. Ковалентная связь — полярная, одинарная, σ -связь.

4.1.2. Молекулы типа AB_2 , AB_3 . Полярность молекулМолекула H_2S 

В атоме серы две p -орбитали имеют непарные электроны. Эти p -орбитали, ориентированы в пространстве под углом 90° . В молекуле H_2S образуются две ковалентные σ -связи по обменному механизму путем перекрывания p -орбиталей атома серы с s -орбиталями атомов водорода

Поскольку ЭО атома серы больше, чем ЭО атома водорода, то образованные ковалентные связи являются полярными. Пример орбитальной диаграммы и валентной схемы приведен на рис. 5.

Рис. 5. Орбитальная диаграмма и валентная схема H_2S

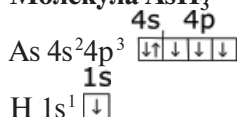
Молекула H_2S имеет угловую форму. Она полярна, так как результирующий дипольный момент $\Sigma\mu \neq 0$: молекула является диполем с отрицательным концом диполя на атоме серы.

Аналогичную пространственную конфигурацию имеют молекулы водородных соединений р-элементов VI группы Периодической системы (H_2Se , H_2Te). Исключение составляет молекула H_2O , в которой угол HON равен $104,5^\circ$ (см. раздел 4.1.4).

Из рассмотренного примера видно, что ковалентная связь обладает определенной *направленностью*, которая зависит от вида валентных орбиталей центрального атома.

Пространственная конфигурация молекул определяется пространственным расположением σ -связей. Углы между направлением σ -связей называются валентными углами, они могут быть определены экспериментально.

Молекула AsH_3



В молекуле AsH_3 три ковалентные σ -связи, которые образуются за счет перекрывания р-орбиталей атома мышьяка с s-орбиталями атомов водорода. Три р-орбитали атома мышьяка равноценны по форме и энергии и ориентированы в пространстве под углом 90° относительно друг друга.

Поэтому молекула AsH_3 имеет форму треугольной пирамиды, она полярна, с отрицательным концом диполя на атоме мышьяка (рис. 6).

Такую же пространственную конфигурацию имеют молекулы PH_3 и SbH_3 (аналогичные соединения р-элементов V группы ПСЭ). Исключение составляет молекула NH_3 , в которой валентные углы HNN составляют 170° (см. раздел 4.1.4).

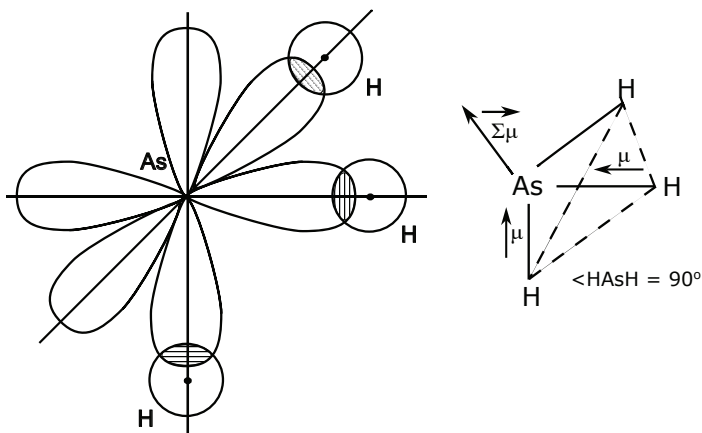


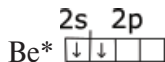
Рис. 6. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы AsH_3

4.1.3. Гибридизация атомных орбиталей.

Строение молекул и ионов типа AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 , AB_6

Молекула BeH_2

В атоме Be ($1s^2 2s^2$) в невозбужденном состоянии нет орбиталей с непарными электронами. При возбуждении атома в процессе химической реакции возможен процесс «распаривания» электронной пары и переход одного из электронов на свободную орбиталь в пределах данного уровня:



Затраты энергии, необходимые для перевода атома в возбужденное состояние, компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи. Возбужденный атом бериллия $\text{Be}^* (s^1 p^1)$ может образовывать две ковалентные связи по обменному механизму. Но очевидно, что перекрывание $1s$ -орбитали одного атома водорода с $2s$ -орбиталью бериллия

и 1s-орбитали второго атома водорода с 2p-орбиталью бериллия энергетически неравноценно, и две связи Be—H должны отличаться своими энергиями. Между тем экспериментально и на основании многих теоретических предпосылок установлено, что:

- 1) обе связи энергетически совершенно равнозначны;
- 2) валентный угол равен 180° , то есть молекула линейна;
- 3) момент диполя молекулы равен нулю, хотя связи из-за различия ЭО элементов полярны.

Эти и другие подобные факты объясняются с помощью теории *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридизация — это процесс перераспределения электронных плотностей и выравнивания орбиталей по форме и энергии. На рис. 7 показана схема гибридизации s- и p-орбиталей с образованием двух равноценных гибридных sp-орбиталей (или q-орбиталей).

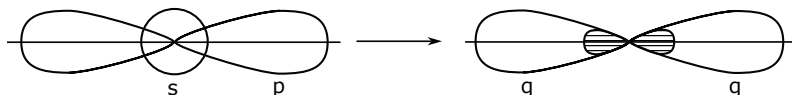


Рис. 7. Схема sp-гибридизации

Гибридная q-орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону ядра, чем по другую. В перекрывании с другими орбиталями участвуют более вытянутые части гибридных орбиталей, то есть степень перекрывания возрастает, прочность связей увеличивается. Гибридизация сопровождается также образованием структур с высоко симметричным направленным распределением электронной плотности (рис. 8), что проявляется в симметричной конфигурации молекул (рис. 9).

Молекула BeH_2 имеет линейное строение вследствие sp-гибридизации орбиталей Be^* . Образующиеся две гибридные q-орбитали направлены под углом 180° (рис. 10). Несмотря на полярность каждой связи (вследствие различной ЭО берил-

лия и водорода), молекула в целом неполярна и ее электрический момент диполя равен нулю ($\sum \vec{\mu} = 0$).

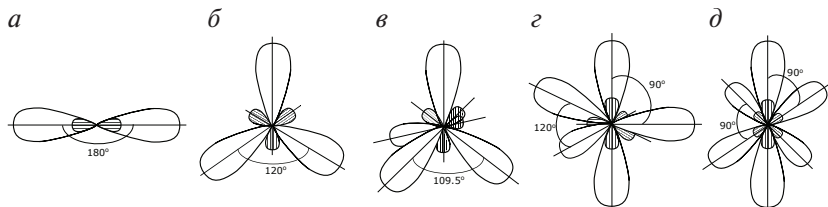


Рис. 8. Направленность гибридных орбиталей в пространстве:

a — sp^2q ; *б* — sp^2-3q ; *в* — sp^3-4q ; *г* — sp^3d-5q ; *д* — sp^3d^2-6q .



Рис. 9. Пространственная конфигурация молекул

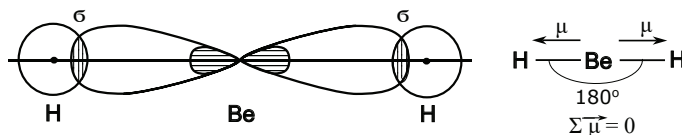
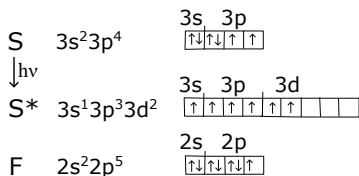


Рис. 10. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы BeH_2

sp -гибридизация орбиталей атомов Be, Zn, Cd, Mg обуславливает линейную конфигурацию молекул галогенидов этих элементов ($BeCl_2$, $ZnCl_2$ и др.).

Молекула BCl_3



В результате гибридизации одной s - и двух p -орбиталей бора в возбужденном состоянии (sp^2 -гибридизация) образуются три гибридные q -орбитали, направленные в пространстве под углом 120° относительно друг друга.

Каждая из них перекрывается с p -орбиталью атома хлора. Образуются три равноценные σ -связи $B-Cl$, расположенные в одной плоскости под углом 120° . Несмотря на наличие трех полярных связей, молекула BCl_3 в целом неполярна (рис. 11).

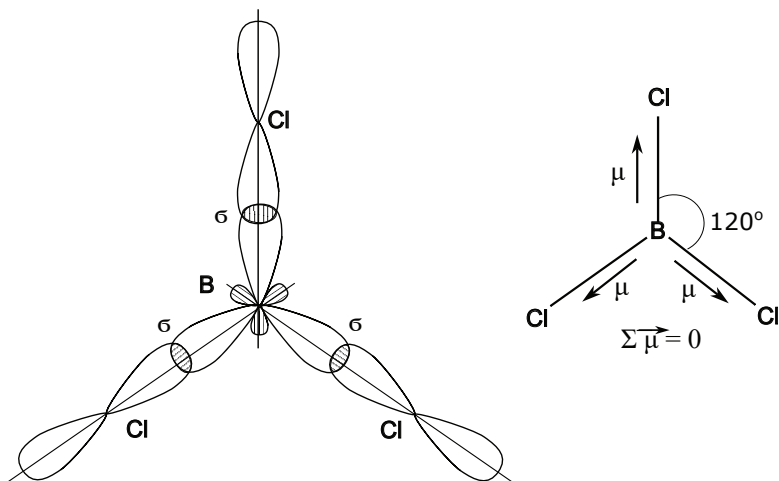
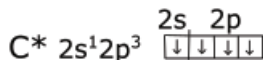
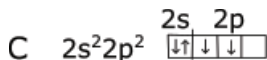


Рис. 11. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы BCl_3

sp^2 -гибридизация орбиталей центрального атома обуславливает форму плоского треугольника молекул BH_3 , BF_3 , $GaCl_3$, $InCl_3$ и др.

Молекула CH_4



Гибридизация, в которой участвуют s- и три p-орбитали атома C^* (sp^3 -гибридизация), приводит к образованию четырех гибридных орбиталей ($4q$), ориентированных в пространстве к четырем вершинам тетраэдра под углом $109,5^\circ$. Такое расположение валентных связей типично для многих соединений углерода, германия, кремния, олова: CCl_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , CBr_4 , CF_4 и др.

В молекуле CH_4 (рис. 12) четыре ковалентные σ -связи $C-H$ образованы перекрыванием q-орбиталей атома C^* с s-орбиталями атома водорода. Молекула имеет тетраэдрическую конфигурацию; валентные углы HCH равны $109,5^\circ$. Все связи полярные, но вследствие симметричного строения молекулы результирующий электрический момент диполя равен нулю, то есть молекула CH_4 неполярна.

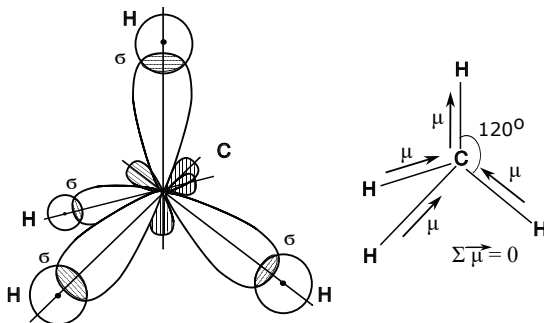
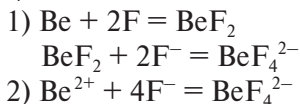


Рис. 12. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы CH_4

Аналогичную тетраэдрическую структуру имеют ионы типа AB_4 : NH_4^+ , BH_4^- , BF_4^- , BeF_4^{2-} , $ZnCl_4^{2-}$ и др.

Рассмотрим ион BeF_4^{2-} .

Можно предположить два механизма образования иона BeF_4^{2-} :



В первом случае две связи в молекуле BeF_2 образуются при участии двух орбиталей атома Be^* $\begin{array}{c} 2s \quad 2p \\ \boxed{\downarrow\downarrow} \boxed{} \boxed{} \end{array}$, имеющих непарные электроны. Две пустые орбитали участвуют в образовании ковалентных связей с ионами F^- (донорно-акцепторный механизм).

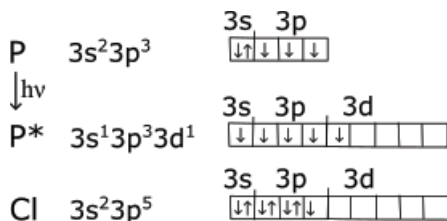
Во втором случае у иона Be^{2+} на внешнем слое четыре пустые орбитали $\begin{array}{c} 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{} \boxed{} \end{array}$. Они участвуют в образовании четырех ковалентных связей с ионами F^- по донорно-акцепторному механизму.

Таким образом, валентные схемы иона BeF_4^{2-} имеют следующий вид:



Ион имеет тетраэдрическую конфигурацию, все валентные углы равны $109,5^\circ$, что свидетельствует о sp^3 -гибридизации атомных орбиталей бериллия. Все четыре связи равноценны и неразличимы, то есть в ионе BeF_4^{2-} заряд *делокализован* (распределен) по всему комплексу.

Молекула PCl_5



Комбинация одной s-орбитали, трех p- и одной d-орбитали атома фосфора P^* приводит к sp^3d -гибридизации с образованием 5q-орбиталей. Пространственная ориентация пяти гибридных орбиталей — к вершинам тригональной бипирамиды

(рис. 13). В молекуле PCl_5 пять σ -связей, образованных перекрыванием q -орбиталей атома фосфора с p -орбиталями атома хлора. Валентные углы между связями — 120° и 90° . Все связи полярны (ЭО атома хлора больше, чем атома фосфора), но в целом молекула неполярна ($\Sigma \vec{\mu} = 0$).

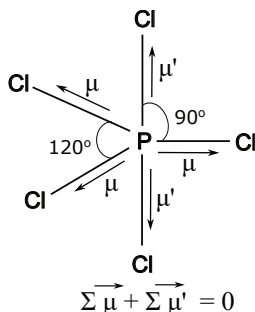
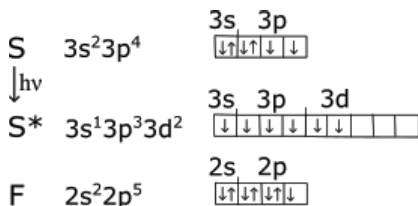
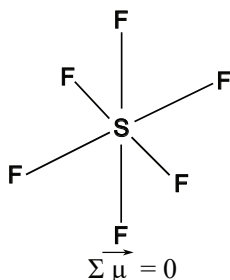


Рис. 13. Пространственная конфигурация молекулы PCl_5

Молекула SF_6



Комбинация одной s -орбитали, трех p - и двух d -орбиталей атома серы S^* приводит к sp^3d^2 -гибридизации. Шесть гибридных q -орбиталей ориентированы в пространстве к вершинам октаэдра (рис. 14). В молекуле SF_6 шесть σ -связей, образованных перекрыванием q -орбиталей атома серы с p -орбиталями атомов фтора. Все валентные углы равны 90° . Все связи полярны, но молекула в целом неполярна ($\Sigma \vec{\mu} = 0$). Аналогичную пространственную конфигурацию за счет sp^3d^2 -гибридизации центрального атома имеют ионы типа AB_6 : SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} и др.

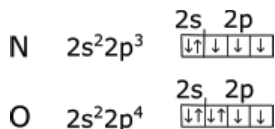
Рис. 14. Пространственная конфигурация молекулы SF_6

Итак, *форма молекулы* (направленность связей в пространстве) *определяется числом и видом валентных орбиталей центрального атома в молекуле.*

4.1.4. Влияние несвязывающей электронной пары центрального атома на строение молекул (H_2O , NH_3)

Понятие о гибридизации с привлечением теории отталкивания электронных пар позволяет уяснить некоторые особенности в структуре молекул H_2O и NH_3 .

Строение внешних электронных слоев атомов азота и кислорода:



Если считать, что ковалентные связи в молекуле NH_3 образованы за счет участия трех р-орбиталей атома азота, а в молекуле H_2O — за счет двух р-орбиталей атома кислорода, то валентные углы между связями (HNN и HOH) должны быть равны 90° . Однако в молекуле аммиака валентные углы равны $107,3^\circ$, а в молекуле воды — $104,5^\circ$. Эти значения валентных углов близ-

ки к значению валентных углов $109,5^\circ$, характерных для тетраэдрической конфигурации молекул. Это означает, что связи N—H в молекуле аммиака и O—H в молекуле воды образованы не чистыми p-орбиталями атомов азота и кислорода, а гибридными орбиталями, образованными в результате sp^3 -гибридизации (рис. 15).

Уменьшение валентного угла H—Э—H в ряду CH_4 ($109,5^\circ$) — NH_3 ($107,3^\circ$) — H_2O ($104,5^\circ$) объясняется действием сил отталкивания неподеленных электронных пар электронов на внешних атомных орбиталях.

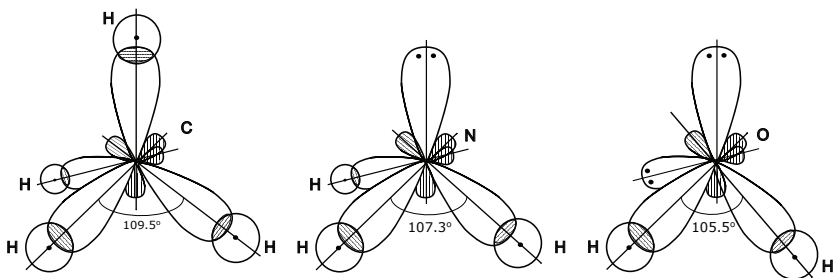


Рис. 15. Орбитальные диаграммы молекул CH_4 , NH_3 , H_2O

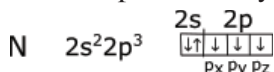
В молекуле NH_3 одна из четырех гибридных q-орбиталей заполнена парой электронов, и она отталкивает в направлении от себя три остальные орбитали связи N—H, уменьшая угол H—N—H до $107,3^\circ$. В молекуле H_2O две q-орбитали из четырех имеют пары электронов. Их влияние на орбитали связи еще сильнее и угол H—O—H уменьшается до $104,5^\circ$.

Поскольку неподеленные пары электронов в атомах азота и кислорода находятся на гибридных орбиталях, отчетливо ориентированных в пространстве, молекулы NH_3 и H_2O являются хорошими донорами электронных пар.

4.2. Кратность связи. Пи-связь

До сих пор рассматривались молекулы с одинарными связями, т. е. молекулы лишь с σ -связями, однако значительно более разнообразны молекулы и комплексные ионы, кратность связи в которых больше единицы. Повышение кратности связи обязано наложению на σ -связь π -связей.

Рассмотрим молекулу N_2 .



Каждый из двух атомов азота имеет три p-орбитали, содержащие неспаренные электроны. Р-орбитали ориентированы в пространстве под углом 90° друг другу (p_x , p_y , p_z). В молекуле азота образуется три ковалентные связи по обменному механизму. Одна из них σ -связь — образуется путем перекрывания двух p-орбиталей, лежащих вдоль одной оси, например, p_x - p_x .

При образовании двух других ковалентных связей перекрывание p-орбиталей происходит по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (рис. 16). Такая ковалентная связь называется π -связью. π -связь образуется при перекрывании симметричных орбиталей p-p, p-d и d-d, например:

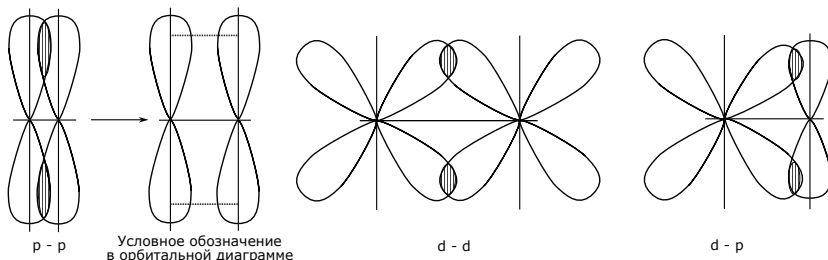


Рис. 16. Перекрывание симметричных орбиталей

В орбитальных диаграммах каждая π -связь условно обозначается линиями, соединяющими негибридные орбитали.

π -связь не может быть образована s -орбиталями и гибридными p -орбиталями.

Таким образом, в молекуле N_2 атомы азота соединяются тремя ковалентными связями: одной σ - и двумя π -связями (рис. 17).

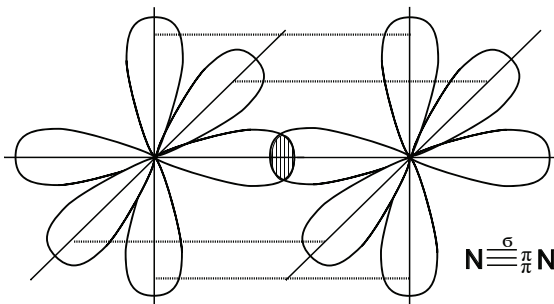


Рис. 17. Орбитальная диаграмма и валентная схема N_2

Число связей, образованных между двумя атомами, называется *кратностью* (порядком) связи. В молекуле N_2 имеет место трехкратная ковалентная связь. В кратных связях всегда только одна σ -связь, остальные — π -связи.

С увеличением кратности связи уменьшается длина связи и увеличивается энергия. π -связь слабее σ -связи, так как области повышенной электронной плотности при образовании π -связи лежат дальше от ядер, чем при образовании σ -связи. Вследствие этого энергия, например, двойной связи увеличивается не в два раза, а меньше, по сравнению с энергией одинарной связи.

Молекула C_2H_4

В молекуле этилена C_2H_4 (рис. 18) между атомами углерода двухкратная связь (σ - и π -) и четыре одинарные σ -связи $C-H$. Таким образом, каждый атом углерода образует три σ - и одну π -связь. Для формирования π -связи атом C^* $\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow} \end{array}$ предостав-

ляет одну р-орбиталь. Другие три орбитали (одна s- и две р-) участвуют в процессе sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом 120° и участвуют в образовании σ -связей.

σ -связь C—C формируется за счет перекрывания q-орбиталей атомов углерода; σ -связи C—H — за счет перекрывания q-орбитали атома углерода и s-орбитали атома водорода. Все связи C—H в молекуле этилена лежат в одной плоскости под углами 120° . Перпендикулярно этой плоскости расположены «гантели» р-орбиталей, которые при перекрывании образуют π -связь.

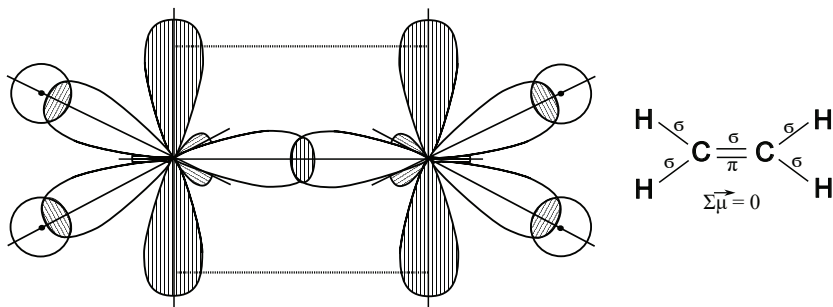


Рис. 18. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы C_2H_4

Связь C=C неполярная ($\mu = 0$), связи C—H полярные (ЭО атома углерода больше, чем ЭО атома водорода), но в целом молекула C_2H_4 неполярна ($\Sigma\mu = 0$).

В молекуле ацетилена C_2H_2 (рис 19) трехкратная ковалентная связь $C\equiv C$ и две одинарные связи C—H. Каждый атом углерода образует, таким образом, четыре ковалентные связи: две σ - и две π -связи. Для формирования двух π -связей атом углерода C^* $\begin{smallmatrix} 2s & 2p \\ \downarrow\downarrow & \downarrow\downarrow\downarrow \end{smallmatrix}$ предоставляет две чистые р-орбитали. Комбинация еще одной р- и s-орбитали приводит к sp -гибридизации и образованию двух гибридных орбиталей, расположенных под углом 180° .

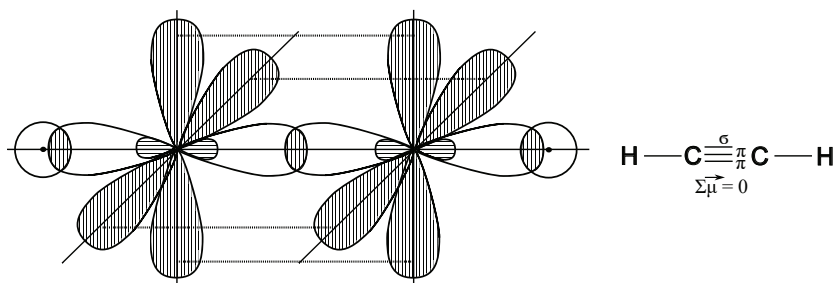


Рис. 19. Орбитальная диаграмма и валентная схема молекулы C_2H_2

σ -связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ образованы гибридными орбиталями атомов углерода, расположенными на прямой, соединяющей ядра атомов, поэтому молекула C_2H_2 линейная.

Две «гантели» p-орбиталей каждого атома углерода расположены в двух перпендикулярных плоскостях. Их взаимодействие боковыми областями приводит к образованию двух π -связей.

4.3. Насыщаемость ковалентной связи.

Валентные возможности атомов.

Степени окисления элементов

Характерной особенностью ковалентной связи является ее *насыщаемость*, так как число валентных орбиталей у атома ограничено, и одна орбиталь может принимать участие в образовании только одной химической связи. Вследствие насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц с определенной структурой. Способность атома данного элемента образовывать определенное число химических связей есть *валентность*. В представлении метода валентных связей значение *валентности* (*ковалентности*) соответствует числу валентных орбиталей, принимающих уча-

стие в образовании ковалентных связей за счет непарных электронов и донорно-акцепторного взаимодействия.

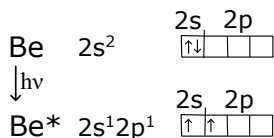
Рассмотрим валентные возможности элемента 1-го периода — водорода.

$\text{H } 1s^1 \uparrow\downarrow$ — одна ковалентная связь по обменному механизму, $B = 1$;

$\text{H}^+ 1s^0 \square$ — одна ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму (акцептор), $B = 1$;

$\text{H}^- 1s^2 \uparrow\downarrow$ — одна ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму (донор), $B = 1$.

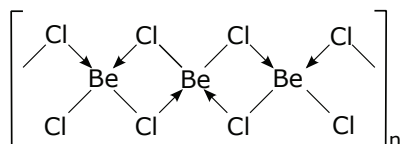
Таким образом, в любом состоянии атом водорода одновалентен ($B=1$). У элементов 2-го периода во внешнем слое четыре орбитали, следовательно, максимальная валентность элементов 2-го периода (при условии участия всех четырех орбиталей в образовании ковалентных связей) равна четырем.



Поскольку у атома Be имеются энергетически близкие свободные 2p-орбитали, при возбуждении атом может приобрести новую электронную конфигурацию Be^* . В таком состоянии валентные возможности атома бериллия соответствуют двум ковалентным связям по обменному механизму и двум — по донорно-акцепторному механизму в качестве акцептора электронных пар, то есть $B = 4$.

В молекуле BeCl_2 (такие отдельные молекулы существуют только в парах) атом бериллия реализует только две ковалентные возможности (Cl-Be-Cl) и валентность бериллия равна двум ($B = 2$).

В твердом состоянии хлорид бериллия существует в виде полимера $(\text{BeCl}_2)_n$, в котором отдельные молекулы BeCl_2 соединены дополнительными ковалентными связями по донорно-акцепторному механизму:

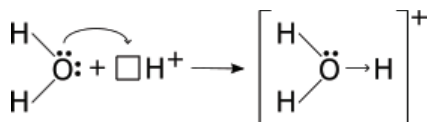


Валентность бериллия в этом соединении максимально возможная, $V = 4$.

В молекуле аммиака $\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ валентность азота $V = 3$. В ионе аммония $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$ валентность азота максимальна, $V = 4$.

В молекуле воды валентность кислорода $V = 2$.

Если у атома кислорода окажется благоприятное соседство — атом со свободной ячейкой (акцептор), то кислород может проявить свою донорскую функцию. Например, в ионе оксония H_3O^+ , валентность кислорода $V = 3$:



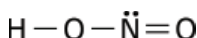
Максимальная валентность кислорода $V = 4$ проявляется

при образовании кристаллической структуры льда $\left[\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} : \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \right]$.

Но кислород сильно электроотрицательный элемент и донорная функция для него мало характерна. Чаше он является акцептором электронной пары $\text{O}^* \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$:

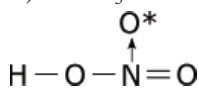
Рассмотрим молекулы:

а) HNO_2



Валентность азота $V = 3$

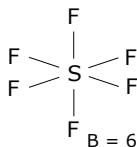
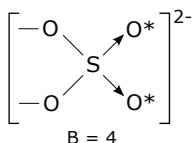
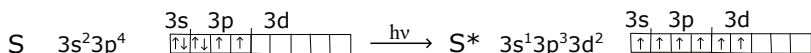
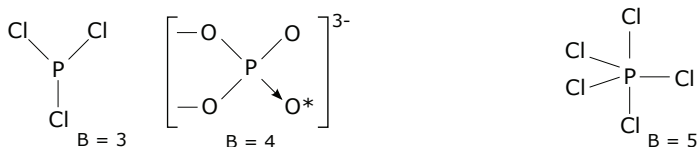
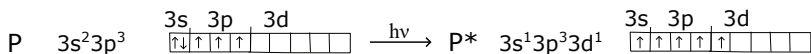
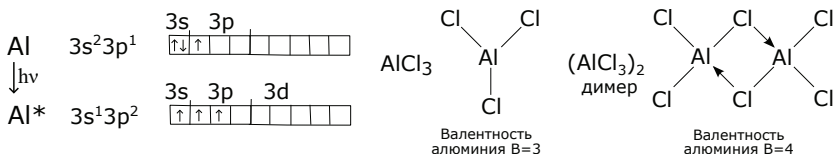
б) HNO_3



Валентность азота $V = 4$

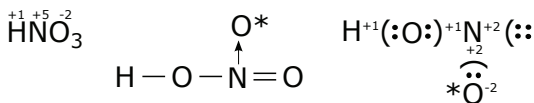
Таким образом, все элементы 2-го периода Периодической системы элементов могут проявить максимальную валентность $V = 4$, и в этом случае атом оказывается в окружении октета электронов. Заметим, что максимальная валентность реализуется, как правило, в конденсированном состоянии (Ж и Т).

У элементов 3-го периода валентных орбиталей девять: одна s -, три p - и пять d -орбиталей. Но в реальных молекулах максимально возможная валентность $V = 9$ не достигается.



Степень окисления элемента. Под степенью окисления понимают условный электрический заряд (положительный или отрицательный), который получил бы атом, если бы каждая общая пара электронов, связующая его с другими атомами, полностью переместилась к более ЭО атому.

Пример:



При определении степени окисления элемента в соединениях полезно придерживаться следующих правил:

- 1) сумма степеней окисления атомов в молекуле равно нулю, а в ионе — его электрическому заряду;
- 2) степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю;
- 3) в соединении фтор всегда проявляет отрицательную степень окисления -1 ;
- 4) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 (кроме OF_2 , H_2O_2 и др. пероксидных соединений);
- 5) степень окисления водорода чаще $+1$ и реже -1 (гидриды металлов KH , CaH_2 и др.);
- 6) максимальная положительная степень окисления элемента, как правило, численно совпадает с номером его группы в Периодической системе. Исключение составляют: F , O , He , Ne , Ar и инертные газы, Fe и элементы подгрупп Co , Ni , Cu , а также благородные металлы.

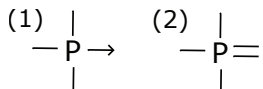
5. Строение сложных молекул

5.1. Правила составления структурных формул (валентных схем)

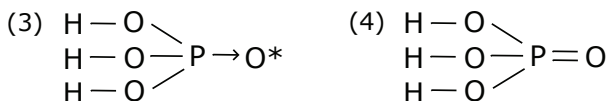
1. Рассмотреть валентные возможности всех атомов, входящих в молекулу, в невозбужденном состоянии. Оценить сколько ковалентных связей по обменному и донорно-акцепторному механизму может образовывать каждый атом.

2. Учесть, что каждый атом стремится максимально реализовать свои валентные возможности и окружить себя октетом электронов, что является энергетически наиболее выгодным состоянием.

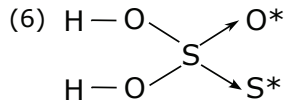
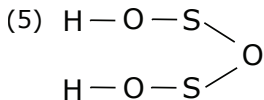
Например, из двух возможных состояний фосфора (1) и (2) более выгодным является состояние (1), при котором фосфор приобретает 8-электронную структуру внешнего слоя, тогда как в случае (2) — 10-электронная структура:



Таким образом, из двух возможных формул фосфорной кислоты H_3PO_4 (3) и (4) правильной является формула (3):



3. При составлении схем учитывать свойства соединений. Например, тиосерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно было бы приписать формулы (5) и (6):



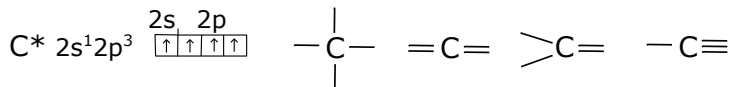
Химические свойства тиосерной кислоты свидетельствуют о том, что атомы серы в молекуле неравноценны. Так, это вещество является неустойчивым и разлагается по схеме $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$, что соответствует структурной формуле (6).

4. В молекулах оксидов атомы кислорода и атомы элемента, образующего оксид, чередуются. Например, составление валентной схемы оксида Cl_2O_7 следует начинать с записи цепочек атомов O Cl O Cl O (без указания пока связей и других атомов кислорода).

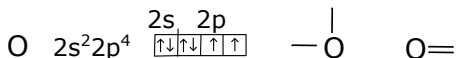
Атомы кислорода могут быть соединены непосредственно друг с другом в количестве не более двух: $-\text{O}-\text{O}-$. Это так называемая пероксидная группировка, которая входит в состав пероксидных соединений ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$).

5. В кислородных кислотах водород соединяется с кислотообразующим элементов через кислород. Например, при составлении валентной схемы кислоты HNO_3 следует записать $\text{H}-\text{O}-\text{N}...$ и т. д.

6. Атом углерода практически во всех соединениях образует четыре ковалентные связи:



7. Атом кислорода в нормальном состоянии образует чаще всего две ковалентные связи по обменному механизму:

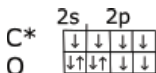


В возбужденном состоянии атом кислорода является акцептором электронной пары, т. е. участвует в образовании одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



5.2. Оксиды неметаллов

Молекула CO_2



Атом углерода образует четыре ковалентные связи по обменному механизму (две σ - и две π -связи). В образовании π -связей участвуют две р-орбитали атома углерода, расположенные под углом 90° (рис. 20). σ -связи образуются двумя гибридными sp -орбиталями, которые формируются в результате sp -гибридизации и располагаются в пространстве под углом 180° . У атомов кислорода в образовании связей участвуют по две р-орбитали с непарными электронами.

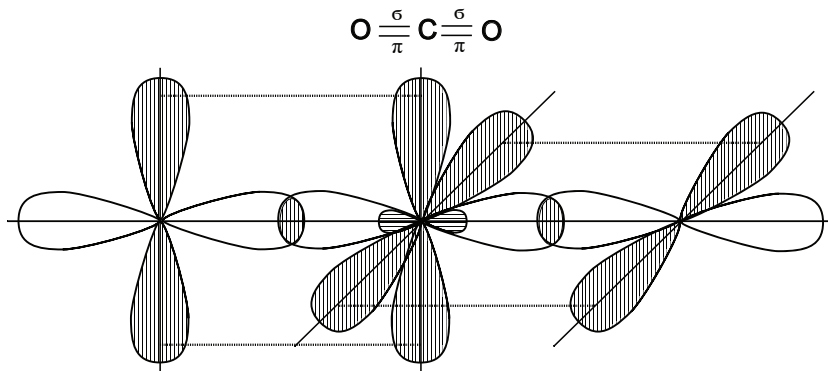
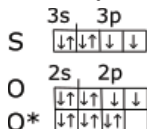


Рис. 20. Валентная схема и орбитальная диаграмма молекулы CO_2

Молекула CO_2 имеет симметричное линейное строение, поэтому, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ и имеют сильно полярный характер, вследствие взаимной компенсации их моментов диполя молекула в целом неполярна ($\sum \vec{\mu} = 0$).

Молекулы SO_2 и SO_3



В атоме серы два неpaired электрона, за счет которых образуется двойная связь с одним атомом кислорода. Второй атом кислорода в молекуле SO_2 может присоединиться только за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомом O^* — акцептором. Согласно экспериментальным данным валентный угол $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ равен $119,5^\circ$, что свидетельствует о sp^3 -гибридизации центрального атома серы. Таким образом, атом серы предоставляет p-орбиталь на образование π -связи и две гибридные орбитали на образование двух σ -связей (рис. 21). Третья гибридная орбиталь атома серы, заполненная парой электронов, в образовании связей (в молекуле SO_2) не участвует, но отталкивает в направлении от себя орбитали связи, уменьшая угол до $119,5^\circ$.

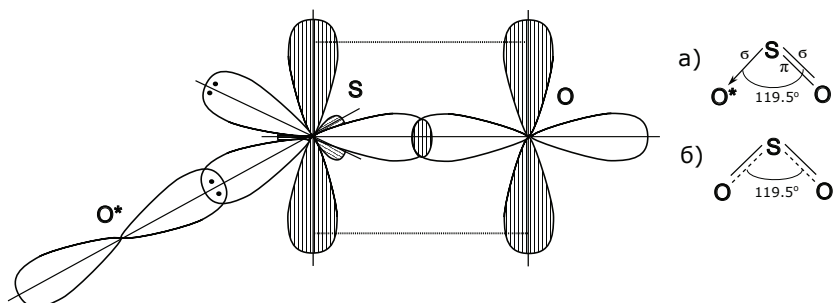


Рис. 21. Валентные схемы и орбитальная диаграмма молекулы SO_2

Валентная формула молекулы SO_2 удобна для построения орбитальной диаграммы. Недостатком ее является локализация π -связи и обусловленная этим кажущаяся неравноценность связей $\text{S}-\text{O}$ и $\text{S}=\text{O}$, что противоречит данным эксперимента. Поскольку в молекуле SO_2 все связи равноценны, то свойства молекулы лучше передает структурная формула с делокализованной π -связью, которая обозначается пунктиром.

Делокализация π -связи означает, что связывающее электронное π -облако может связывать более двух атомных центров (ядер).

Молекула SO_3 (рис. 22) имеет плоскотреугольное строение, валентные углы $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ по 120° , все связи равноценны.

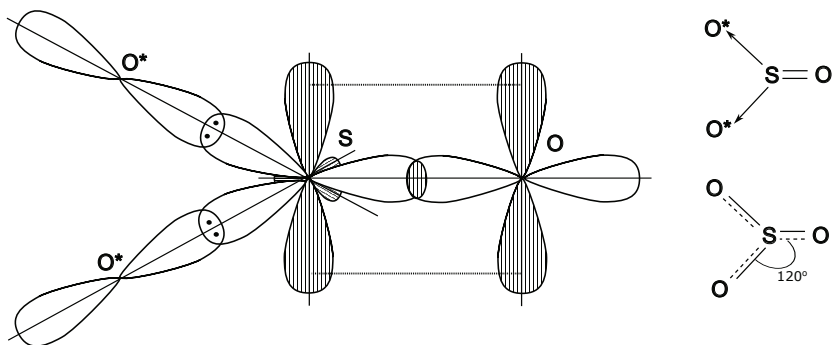


Рис. 22. Валентные схемы и орбитальная диаграмма SO_3

Молекула NO_2 , N_2O_4

	2s	2p
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
O*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

В молекуле NO_2 атом азота связан с одним атомом кислорода двойной ковалентной связью, образованной по обменному механизму. Второй атом кислорода может присоединиться только за счет донорно-акцепторного взаимодействия (рис. 23).

Таким образом, после образования ковалентных связей у атома азота остается один непарный электрон, то есть молекула NO_2 является *радикалом*. При благоприятном соседстве атом азота за счет непарного электрона может образовать еще одну ковалентную связь по обменному механизму. Например, возможно попарное объединение молекул NO_2 с образованием димера N_2O_4 .

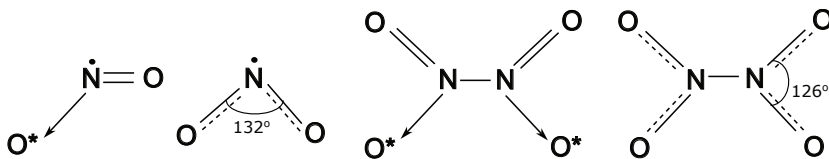


Рис. 23. Валентные схемы молекул NO_2 и N_2O_4

Принимая во внимание экспериментальные значения валентных углов $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ (132° и 126°), можно предположить, что орбитали атома азота участвуют в sp^2 -гибридизации. Отличие валентных углов от 120° объясняется взаимным отталкиванием электронных плоскостей химических связей.

Орбитальные диаграммы молекул NO_2 и SO_2 аналогичны. Орбитальная диаграмма молекулы N_2O_4 приведена на рис. 24.

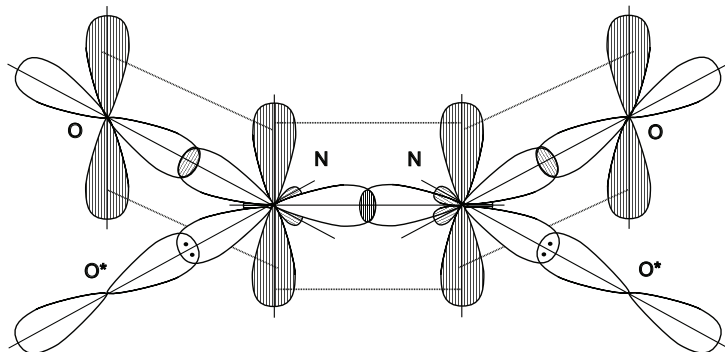


Рис. 24. Орбитальная диаграмма молекулы N_2O_4

Молекула N_2O_5

Вначале записываем цепочку атомов $O-N-O-N-O...$ Принимая во внимание валентные возможности элементов, оцениваем характер связи между этими атомами. Центральный атом кислорода образует две ковалентные связи по обменному механизму с двумя соседними атомами азота. Крайние атомы кислорода присоединяются к атомам азота двойными связями, образованными по обменному механизму. Таким образом цепочка приобретает вид: $O=\ddot{N}-O-\ddot{N}=O$. За счет неподеленной электронной пары каждый атом азота образует ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму с атомом O^* (рис. 25).

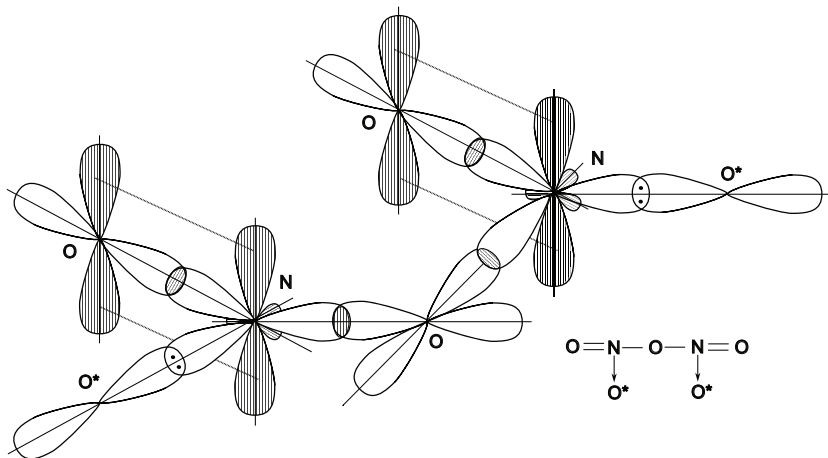
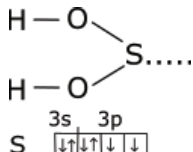


Рис. 25. Валентная схема и орбитальная диаграмма молекулы N_2O_5

Валентный угол $N-O-N$ равен 90° , а все валентные углы $O-N-O$ равны 120° . Пространственная конфигурация молекулы N_2O_5 плоская — два треугольника, соединённые вершинами через атом кислорода.

5.3. Кислородсодержащие кислоты. Соли

Молекула H_2SO_4



Атомы водорода присоединяются к атому серы через кислород, поэтому валентную схему начинаем с двух цепочек.

Далее рассматриваем валентные возможности атома серы. Указанные на схеме две ковалентные связи атом серы образует за счет двух орбиталей с непарными электронами (по обменному механизму). За счет орбиталей с неподеленными парами электронов атом серы может участвовать в образовании еще двух ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму с атомами O^* -акцепторами (рис. 26).

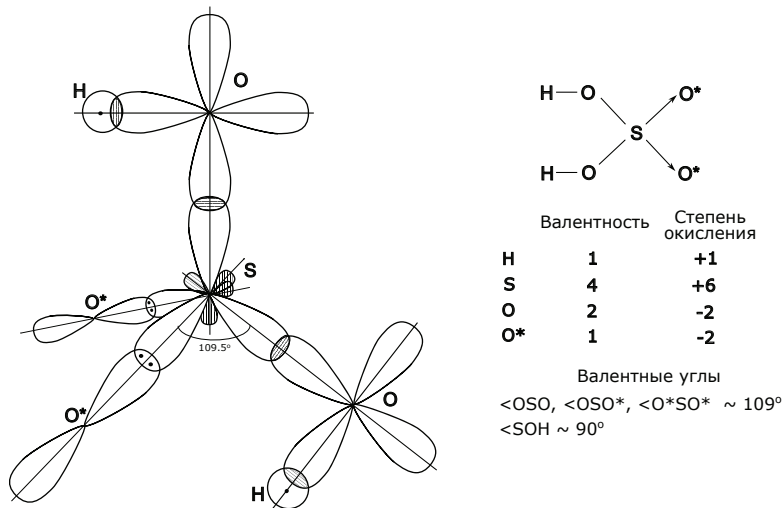
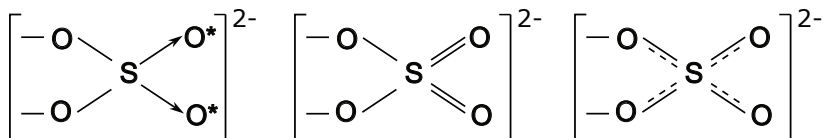


Рис. 26. Валентная схема и орбитальная диаграмма молекулы H_2SO_4

Атом серы находится в окружении октета электронов, что является энергетически выгодной структурой. В результате sp^3 -гибридизации атомных орбиталей серы образуется четыре p -орбитали, располагающиеся в пространстве под углом $109,5^\circ$.

Ион SO_4^{2-} имеет тетраэдрическое строение, все связи S—O равноценны и неразличимы, отрицательный заряд делокализован по всему комплексу. Валентные схемы иона SO_4^{2-} имеют вид:

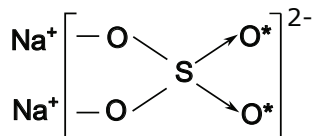


Делокализация π -связей

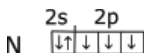
Аналогичное тетраэдрическое строение имеют ионы PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , ClO_4^- .

Соль Na_2SO_4

Большинство солей относится к соединениям с преимущественно ионным характером химических связей между катионами металла и анионами кислотного остатка. Весь кристалл сульфата натрия состоит из большого числа ионов Na^+ и SO_4^{2-} : $Na^+_{2n} (SO_4^{2-})_n$. Связь между катионами Na^+ и анионами SO_4^{2-} ионная. Отдельных молекул Na_2SO_4 выделить в кристаллической структуре невозможно. Это запись условная, она показывает, что в кристаллической решетке сульфата натрия на каждые два иона Na^+ приходится по стехиометрии один ион SO_4^{2-} :



Молекула HNO_3



Три ковалентные связи по обменному механизму и одна по донорно-акцепторному механизму (рис. 27).

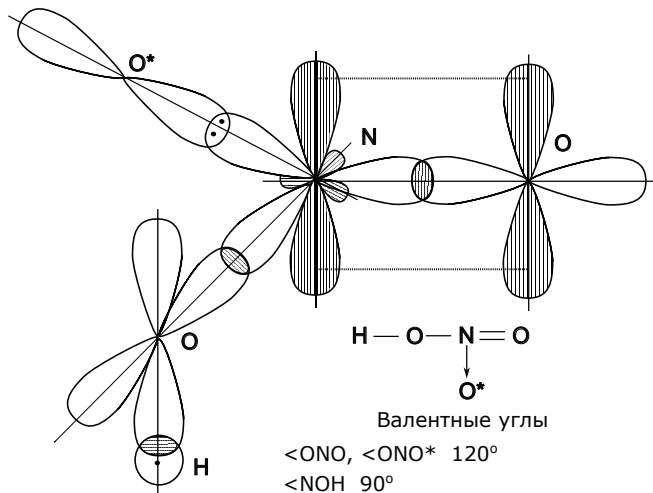


Рис. 27. Валентная схема и орбитальная диаграмма молекулы HNO_3

Ион NO_3^- имеет плоскотреугольное строение, все связи N—O равноценны, отрицательный заряд делокализован по всему комплексу.

Валентные схема иона NO_3^- имеют вид:



Аналогичное строение имеют ионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} .

Молекула $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Учитывая, что атомы водорода присоединяются к атомам серы через кислород, а атомы кислорода чередуются с атомами серы, записываем часть валентной схемы: $\text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{H}$.

Рассматривая валентные возможности атома серы в нормальном состоянии, переходим к заключению об образовании каждым атомом серы еще двух ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму с атомами кислорода — акцептора O^* (рис. 28):

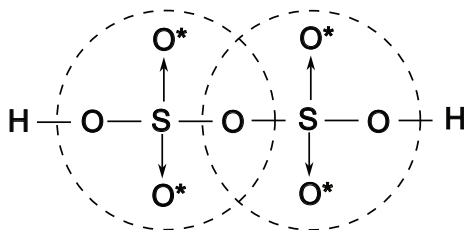


Рис. 28. Валентная схема молекулы $H_2S_2O_7$

В результате sp^3 -гибридизации орбиталей атома серы образуются четыре q -орбитали, которые направлены в пространстве под углами $109,5^\circ$ (тетраэдрическая конфигурация). Таким образом, молекула $H_2S_2O_7$ пространственно представляет собой два тетраэдра SO_4 , имеющих общую вершину (рис. 29).

Метод валентных связей во многих случаях позволяет правильно объяснять и предсказать углы между связями и структуру молекулы и, наоборот, по известным углам судить о состоянии орбиталей, связывающих атомы, но как и в любой научной теории, есть ряд фактов, которые не объясняются при помощи метода валентных связей. Вот некоторые из них.

Метод ВС, построенный на идее образования электронных пар, малоэффективен при рассмотрении молекул с нечетным числом электронов. Так, например, метод ВС не может объяснить существование молекулярного иона H_2^+ , в котором связь осуществляется одним электроном и обладает большой прочностью (ее энергия превышает энергию диссоциации молекул галогенов G_2). Неспаренные электроны содержатся также в свободных радикалах: $(C_6H_5)_3C$, H_3C , H_2N , CN и др. Они обладают

высокой реакционной способностью, и протекание ряда реакций невозможно без их участия.

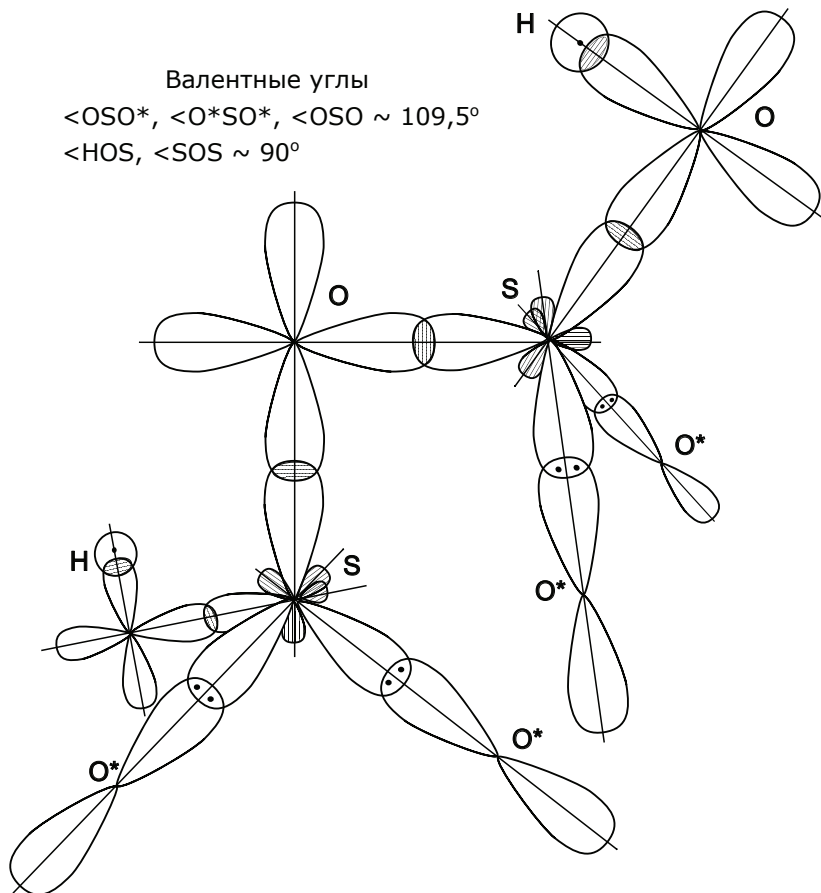


Рис. 29. Орбитальная диаграмма молекулы $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Метод ВС не дает объяснения факту упрочнения связи при отрыве электрона от некоторых молекул, например, от молекулы F_2 или O_2 .

С помощью метода ВС нельзя объяснить парамагнитные свойства молекул O_2 и B_2 . Собственный магнитный момент (парамагнетизм) молекул обусловлен наличием неспаренных электронов, то есть они должны быть диамагнитны.

С помощью метода ВС невозможно объяснить крайне малую энергию связи в молекулах Be_2 , Mg_2 , Ca_2 и др. той же подгруппы (окончательно не решен даже вопрос об их существовании).

6. Металлы. Положение в Периодической системе. Физические свойства

В состав металлов входят s-элементы (кроме H, He), все d- и f-элементы, а также некоторые p-элементы. Например, Al, Ga, In, Tl, Pb, Sn, Bi, Po. Все металлы имеют свои отличительные физические свойства, которые обусловлены особенностями строения металлов и особого способа связи. В узлах металлической кристаллической решетки $\oplus$ ионы, связь между которыми осуществляют делокализованные валентные электроны («электронный газ»). Для всех металлов характерно наличие электропроводности, теплопроводности и ковкости. При этом смещение слоев друг относительно друга до определенного предела не приводит к разрушению кристаллической решетки.

Электропроводность уменьшается с повышением температуры и увеличивается при понижении температуры. Цвет металлических кристаллов — серый (за исключением Au, Cu). Кристаллы непрозрачные, свободные электроны частично поглощают падающий свет, большую часть — отражают (что обуславливает металлический блеск).

Изменение температуры плавления в °C

Группа	IA	IIA	IIIB	IVB	VIB	VIIIB	VIIIB
Элемент	Li	Be	Zn	Ti	Cr	Fe	Ni
Температура, °C	280	1287	420	1668	1890	1534	1455

Большинство металлов имеют высокие температуры плавления, однако низкие температуры плавления у Hg ($-390\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ga ($+30\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также у щелочных металлов.

В зависимости от поведения металлов в магнитном поле различают металлы:

а) *диамагнетики* — оказывают большее сопротивление магнитным силовым линиям, чем вакуум, выталкиваются из магнитного поля, ориентируются перпендикулярно линиям магнитного поля (Be, Zn, Cu, Hg, Au, Cd, Zr, Ga, Pb и др.);

б) *парамагнетики* — хорошо проводят магнитные силовые линии, втягиваются в магнитное поле, ориентируются вдоль силовых линий (щелочные и щелочноземельные металлы, большинство d-, f-элементов);

в) *ферромагнетики* — это парамагнетики, которые сохраняют намагниченность и после ликвидации поля (Fe, Co, Ni, Gd, Dy, сплав Sm—Co). Ферромагнетизм — это свойство особых кристаллических структур (наличие доменов). Ферромагнитные свойства сохраняются лишь до определенной критической температуры (точка Кюри).

Парамагнетизм связан с наличием «холостых» электронов у «остова» атома после образования металлической связи. Магнитные поля электронов не скомпенсированы и вещество имеет собственный магнитный момент.

Химические свойства

Атомы большинства металлов имеют на внешнем слое всего 1 или 2 электрона (s_1, s_2), которые сравнительно легко «отдают» при химическом взаимодействии. Поэтому все металлы — типичные восстановители; имеют малые значения потенциала ионизации и малое сродство к электрону по сравнению с неметаллами, т. е. характеризуются малыми значениями электроотрицательности. Если атомы металлов отдают электроны, то они превращаются в положительно заряженные ионы:



Восстановительную активность металлов можно оценить по значению потенциала ионизации или стандартного окислительно-восстановительного потенциала E^0 (Me/Meⁿ⁺) (см. стандартный ряд напряжений металлов). Чем меньше эти величины, тем активнее металл. Последняя оценка справедлива для ионных реакций в водных растворах.

Степени окисления

Максимальная степень окисления соответствует номеру группы элемента (кроме элементов VIIIБ и IА групп). Металлы р-элементов IVA, VA групп и большинство d-, f-элементов имеют несколько степеней окисления.

В табл. 2 приведены степени окисления некоторых распространенных элементов.

Таблица 2

Степени окисления элементов

Элемент	Степень окисления ($\oplus$ — наиболее устойчивая)						
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sn, Pb		$\oplus$		+			
Bi			$\oplus$	+	+		
Sc			$\oplus$				
Ti		+	+	$\oplus$			
V		+	+	$\oplus$	$\oplus$		
Cr		+	$\oplus$			+	
Mn		$\oplus$		+		+	+
Fe, Co, Ni		$\oplus$	+				
Cu	+	$\oplus$					
Ag	$\oplus$	+					
Au	+		$\oplus$				
Zn		$\oplus$					

Взаимодействие с неметаллами

При взаимодействии металлов с кислородом образуются оксиды Me_xO_y.

При взаимодействии с галогенами — галогениды (AlJ_3 , TiJ_4 , ZrJ_4 , UF_6 и др.).

При взаимодействии с углеродом — карбиды: MeC (Ti , Nb , W , V , Ta) и Me_2C (Nb , V , Ta) — по твердости подобны алмазу, температура плавления более 3000°C ; Me_3C (Fe_3C — цементит, входит в состав углеродистых сталей) и другие карбиды.

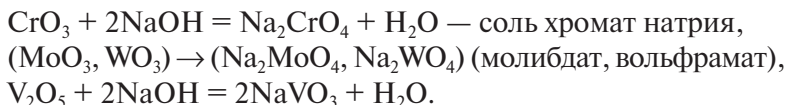
При взаимодействии с азотом — нитриды: MeN (Ti , V , Nb , Ta) — химически устойчивы, нерастворимы в царской водке, температуры плавления выше 2500°C , придают металлам твердость, но и хрупкость.

При взаимодействии с серой — сульфиды, например MoS_2 — смазочный материал для поверхностей скольжения при больших нагрузках и повышенных температурах.

Оксиды

Большинство оксидов в воде нерастворимы. Среди оксидов металлов есть основные, амфотерные и кислотные. Кислотный характер оксидов нарастает с увеличением степени окисления металла, например: $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7$ или $\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$. Характер изменения оксидов от основного к кислотному через амфотерный. Если степень окисления металла +5 и выше, то его оксид имеет кислотный характер, например, V_2O_5 , CrO_3 (растворим в воде), MoO_3 , WO_3 , MnO_3 , Mn_2O_7 .

Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями или основными оксидами с образованием солей соответствующих кислот:



Если степень окисления металла в оксиде +1...+4, то оксиды имеют основной или амфотерный характер.

Амфотерные оксиды: (+2) — BeO , ZnO , PbO , SnO , (+3) — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , (+4) — SnO_2 , PbO_2 , MnO_2 , VO_2 , TiO_2 .

Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами (кислотными оксидами), так и с основаниями (основными оксидами):

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, соль — хлорид алюминия,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \text{ раствор} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, соль — тетрагидроксоалюминат натрия,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \text{ крист., сплавление} = 2\text{NaAlO}_2$, соль — алюминат натрия.

Получение оксидов

Непосредственное взаимодействие металла с кислородом (окисление, горение). Компактные металлы окисляются медленно, порошок металла или стружка — горят.

$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ — магниевая вспышка, ультрафиолетовая область спектра.

$\text{Zr} + 2\text{O}_2 = \text{ZrO}_2$.

Косвенный путь — прокаливание гидроксидов или солей легко разлагающихся кислот: карбонатов, оксалатов.

Гидроксиды

Все гидроксиды (кроме щелочных металлов и Sr, Ba) труднорастворимы в воде. Их можно получить в растворе по реакциям обмена между растворами соли металла и основания (щелочь или раствор аммиака):

$\text{Me}^{n+} + n\text{OH}^- = \text{Me}(\text{OH})_n \downarrow$

Все гидроксиды растворимы в кислотах:

$\text{Me}(\text{OH})_n + n\text{H}^+ = \text{Me}^{n+} + n\text{H}_2\text{O}$.

Амфотерные гидроксиды $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяются в растворах щелочей.

Другие амфотерные гидроксиды взаимодействуют со щелочами при сплавлении:

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Окислительно-восстановительные свойства металлов и их соединений

В свободном состоянии все металлы — типичные восстановители. Соединения металлов в высших степенях окисления проявляют только окислительные свойства: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , NaBiO_3 и др.

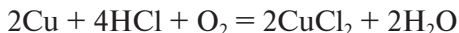
Соединения металлов с промежуточными степенями окисления могут проявлять восстановительные свойства, окисляясь до более высоких степеней окисления, или окислительные свойства, восстанавливаясь до более низких степеней окисления (вплоть до нулевой): $\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$.

О силе окислительной или восстановительной способности металлов или их соединений судят по значению окислительно-восстановительного потенциала.

Взаимодействие металлов с кислотами

Неокисляющие (слабоокисляющие) кислоты HCl , H_2SO_4 разбавленная, H_3PO_4 , уксусная и др. взаимодействуют только с активными металлами, для которых $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0) < E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$, при этом выделяется H_2 : $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$.

Малоактивные металлы растворяются в указанных кислотах в присутствии окислителей (O_2 , H_2O_2):

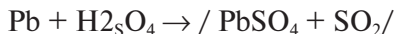
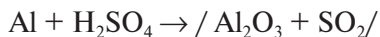
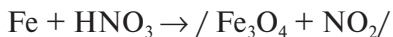


Окисляющие кислоты H_2SO_4 конц., HNO_3 (любой концентрации) окисляют металлы при растворении за счет S (+6) и N (+5), поэтому водород практически не выделяется. Продукты восстановления серы и азота зависят от активности металла и концентрации кислот. Схемы реакций выглядят следующим образом:



Пассивация металлов

Многие металлы при взаимодействии с концентрированными кислотами при комнатной температуре покрываются пленками оксидов (при действии азотной и серной кислот) или труднорастворимых солей (при действии серной, фосфорной, плавиковой кислот). Растворение металлов замедляется вплоть до полного прекращения реакции:



Повышение температуры способствует разрушению оксидных пленок и металлы начинают растворяться.

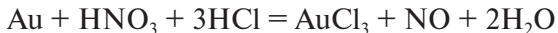
Растворение малоактивных металлов в смесях кислот

Малоактивные металлы Au, Pt, Ag, платиноиды (Ru, Rh, Pd, Os, Ir), W, Mo, Nb, Ta, Zr, Ti растворяют в смесях кислот: ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) или ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$).

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном отношении 1:3 называется «царской водкой»:



Молекулярный хлор и особенно атомарный хлор — являются сильными окислителями:

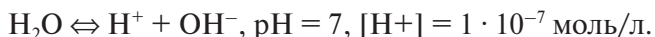


В смеси азотной и плавиковой кислот присутствует сильный окислитель (HNO_3) и комплексообразующий агент (HF). Образование комплексных соединений способствует растворению металлов.

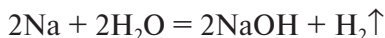
Zr (или Ti, Nb, Ta, W) + HNO_3 + $\text{HF} \rightarrow / \text{NO}, \text{H}_2\text{ZrF}_6, \text{H}_2\text{TaF}_7, \text{H}_2\text{WF}_8$ — фторидные комплексы/.

Взаимодействие металлов с водой, щелочами (в присутствии кислорода и без него).

Действие воды на металлы зависит от активности металла, температуры, наличия растворенного кислорода и прочности защитной пленки оксидов на поверхности металла:



В этих условиях электродный потенциал реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,414$ вольт. Следовательно, ионы водорода воды могут окислять металлы с $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < -0,414$ вольт.

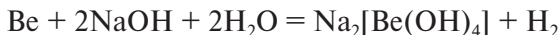


(аналогично реагируют Ca, Zn порошок, Ti порошок и др.).

Труднорастворимые гидроксиды на поверхности металла тормозят процесс растворения металла (пассивация). Растворение гидроксидной пленки способствует растворению металла. Например, магний хорошо растворяется в присутствии хлорида аммония: $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; растворению цинка способствует добавление щелочи, которая растворяет амфотерный гидроксид цинка.

Очень активные металлы Be, Al нерастворимы в воде даже при нагревании, поскольку защищены очень прочными пленками оксидов (беспористыми, плотно сцепленными с поверхностью металла). Оксидные пленки можно удалить: а) механической зачисткой поверхности; б) обработкой поверхности металла раствором соли ртути; в) добавлением раствора щелочи, который растворяет амфотерные оксиды и гидроксиды:





Действие воды усиливается, если в ней растворен газообразный кислород. Тогда в воде могут растворяться даже малоактивные металлы:

$2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ — коррозия медной посуды во влажном воздухе;

$\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (черная пленка);

$2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — коррозия бронзы.

Взаимодействие металлов с растворами солей:

$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$,

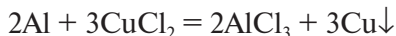
$\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = -0,44$ вольт,

$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$, $E^0 = +0,34$ вольт,

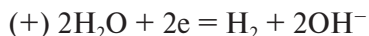
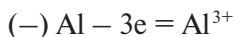
$E_{\text{окислителя}} > E_{\text{восстановителя}}$, реакция идет,

$\text{Al} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$ реакция не идет, хотя алюминий более активный восстановитель, чем железо.

Реакции мешает пленка оксида алюминия на поверхности металла. Разрушению оксидной пленки способствуют ионы Cl^- . Известно, что хлорид-ионы способствуют разрушению оксидной пленки и активируют процесс растворения металлов в целом:



Появление менее активного металла Cu на поверхности алюминия способствует дальнейшему интенсивному растворению алюминия за счет гальванокоррозии:



Процесс травления медной платы раствором хлорида железа (III):

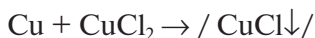
Cu + FeCl₃ реакция идет двумя путями → CuCl₂ + FeCl₂ или образованием CuCl↓ + FeCl₂:

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ вольт,}$$

$$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ вольт,}$$

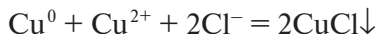
$$E^0 (\text{CuCl}\downarrow/\text{Cu}) = +0,54 \text{ вольт.}$$

Согласно потенциалам, оба процесса возможны. Образование осадка CuCl тормозит процесс растворения меди. Добавление хлорид-ионов в виде HCl или NaCl способствует растворению осадка хлорида меди (I): CuCl↓ + HCl = H [CuCl₂].



$$\text{Cu} - e + \text{Cl}^- = \text{CuCl}\downarrow, E^0 = +0,137 \text{ вольт}$$

$$\text{Cu}^{2+} + e + \text{Cl}^- = \text{CuCl}\downarrow, E^0 = +0,54 \text{ вольт}$$



Методы получения металлов. Нахождение в природе

Самые распространенные металлы — алюминий — массовая доля 7,5% и железо — 4,8%. Самый редкий — радий — 2 · 10^{−10}%. В свободном состоянии встречаются только малоактивные металлы — Au, Pt, платиноиды Os, Ir, Rh, очень редко — Cu, Hg, Ag.

В основном металлы находятся в природе в окисленном состоянии, в виде различных соединений.

Оксиды: Fe₂O₃ — гематит, Fe₃O₄ — магнетит, TiO₂ — рутил, Al₂O₃ — корунд, Al₂O₃ · nH₂O — боксит, MnO₂ — пиролюзит, Cu₂O — куприт, FeO · TiO₂ или [FeTiO₃] — ильменит, FeO · Cr₂O₃ или [Fe (CrO₂)₂] — хромистый железняк, 3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂ — берилл.

Сульфиды: FeS_2 — пирит, MoS_2 — молибденит (молибденновый блеск), другие блески — PbS , MnS , Cu_2S , Ag_2S , цинковая обманка ZnS , киноварь HgS , сульфидные полиметаллические медно-никелевые руды, содержащие Ag , Au , Pt -металлы.

Галогениды: NaCl — каменная соль, KCl — сильвин, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит, CaF_2 — флюорит.

Карбонаты: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — малахит, MgCO_3 — магнезит, CaCO_3 — кальцит (мел, известняк, мрамор), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ — доломит.

Сульфаты: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс.

Фосфаты: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ — апатит.

Силикаты: ZrSiO_4 — циркон, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ — берилл (изумруды, голубые аквамарины).

Вольфраматы, ниобаты, танталаты: CaWO_4 — шеелит.

Рудами называются скопления металлосодержащих минералов, входящих в состав горных пород. Поскольку находящиеся в составе руд металлические элементы окислены, получение металлов может быть осуществлено посредством восстановления.

Примеси пустой породы затрудняют процессы восстановления, поэтому металлические руды предварительно обогащают — очищают от пустой породы.

Сульфидные руды приводят в оксидные соединения металлов путем окислительного обжига.

Для разделения элементов, входящих в состав полиметаллических руд, используют метод хлорирования. Хлориды различных металлов, благодаря разной летучести, могут быть легко отделены друг от друга и от непрохлорированной части руды. Хлориды металлов затем легко восстанавливаются (чаще всего активными металлами) до свободных металлов.

Способы восстановления

Электрохимическое восстановление из растворов солей или расплавов солей и оксидов.

Металл выделяется на катоде (!).

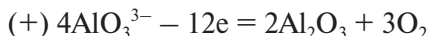
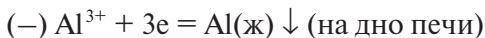
Электролизом растворов получают металлы, имеющие потенциалы $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) > -1$ вольт (Zn, Cu, Ni, Co и др.). Этот метод чаще используется для очистки указанных металлов.

Электролизом расплавов получают щелочные, щелочноземельные металлы, например, Be, Al, Zr, Nb, Ta, Mo, W, V.

Рассмотри получение алюминия. Электролиз расплава глинозема (Al_2O_3) в криолите ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$). Смесь имеет более низкую температуру плавления, чем отдельные компоненты.



Содержание Al_2O_3 в смеси 8–10 % по массе, температура плавления смеси $\sim 900^\circ\text{C}$:



Получение бериллия и магния. Электролиз расплавов $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$. На катоде осаждается металл, на аноде выделяется хлор.

Химическое восстановление активными восстановителями при высоких температурах:

А) водородом H_2 (получение Mo, W);

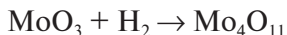
Б) углеродом или оксидом углерода (II) — карботермическое восстановление (получение Fe, W, Mo, Cu, Zn, Pb, Sn);

В) активными металлами (Na, Ca, Mg, Al) — металлотермическое восстановление (получение Ti, Zr, Cr, V, Mn, Nb, Ta, U, Th).

Рассмотрим примеры получения следующих металлов.

Получение молибдена, вольфрама.

Для этого проводится восстановление оксидов MoO_3 , WO_3 водородом. Реакция идет через ряд промежуточных стадий:



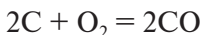


Суммарная реакция: $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$;

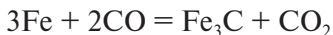
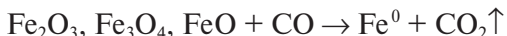
Получение железа рассмотрим ниже.

Карботермическое восстановление оксидов

Железо можно восстановить в доменных печах коксом. Продуктом сухой перегонки каменного угля и есть кокс. Доменное восстановление очень сложно и требует много времени. В нем выделяют несколько стадий, которые соответствуют высоте шахты доменной печи. Железо из оксидов получается благодаря оксиду углерода (II), получаемому в результате взаимодействия кислорода, который поступает в доменную печь с коксом:



Оксид углерода (II) при высокой температуре последовательно взаимодействует с оксидами железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO и даже с конечным продуктом восстановления — элементарным железом:



Образующийся карбид железа Fe_3C (цементит) растворяется в жидком железе. В результате доменного процесса получается или передельный чугун с повышенным содержанием C, Mn, Si, используемый для производства стали, или литейный чугун для машиностроительных деталей, станин станков и т. п.

Металлотермическое восстановление:

Ti, Zr: $\text{TiCl}_4 (\text{г}) + 2\text{Mg} (\text{ж}) = \text{Ti} (\text{губка}) + 2\text{MgCl}_2 (\text{ж})$ — магнийтермия,

Cr, V, Mn: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминотермия,

Nb, Ta: $\text{K}_2\text{TaF}_7 + 5\text{Na} = \text{Ta} + 5\text{NaF} + 2\text{KF}$ — натриетермия.

Металлы как конструкционные материалы

Главным металлом в конструкционных изделиях является железо. В процессе получения стали из перепельного чугуна, используются следующие методы: а) конверторный (с помощью продувки расплавленного чугуна воздухом или кислородом); б) мартеновский; в) электроплавка. В двух последних случаях для окисления углерода в расплавленном чугуне используется добавление в него железной руды или скрапа (железный лом). Углеродистые стали применяют в машиностроении, транспорте, строительстве.

В качестве массовых технических материалов выпускаются специальные упрочненные низколегированные стали с содержанием Cr, Mn, Ni и Si.

Изделия из специальных сталей, которые имеют определенные свойства (механическая прочность, пластичность, свариваемость и т. д.), обладают большим количеством легирующих компонентов. Изделия, в которых содержание Mn составляет более 12 %, а Cr — 15–18 %, обладают высокой твердостью. Металлы, входящие в состав инструментальных сталей: V, Mo, W. В состав нержавеющей сталей обязательно входят Cr и Ni. Не только для промышленной сферы, но и в сфере энергетики используются различные виды магнитных и сплавов (трансформаторное железо), а также немагнитные стали, сплавы с большим электрическим сопротивлением и сплавы, которые имеют особенности теплового расширения.

Легкие конструкционные металлы — Be, Mg, Al, Ti.

Такие виды промышленности, как судостроение и автомобилестроение, авиастроение и космические технологии требуют материалы с низкой плотностью, но высокой удельной прочностью и пластичностью.

Металлы, которые входят в состав большинства легких металлов, обладают высокой химической активностью, поэтому их используют в качестве конструкционных материалов. В этот список входят четыре металла: Be, Mg, Al, Ti, а также сплавы

на их основе. Дополнительно некоторые легкие металлы (Li, Na, Ca и Sc) могут быть использованы в качестве присадок.

Магний применяется как активный восстановитель при получении металлов из солей в процессе металлотермического способа их получения.

У магния есть способность к корродированию во влажном воздухе, поэтому в чистом виде он не применяется как конструкционный материал. В качестве сплавов используются только Mg–Al–Zn, Mg–Mn и Mg–Zn–Zr. Из-за необходимости защиты от коррозии детали из этих сплавов оксидируют или лакируют. В сплаве Mg–Al (4 %) содержится 4 % Al, 0,7 % Mn и 3 % Zn. Он устойчив к воздействию морской воды, щелочей и плавиковой кислоты.

Бериллий и алюминий не растворяются в воде при нагревании, но способны растворяться в щелочных растворах. Алюминий на холоде пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами (концентрированную азотную кислоту перевозят в алюминиевых цистернах).

Бериллий не уступает по прочности легированной стали, а в коррозионной стойкости он даже превосходит ее. Бериллиевые бронзы, содержащие до 2,5 % бериллия, являются важными сплавами. Они не уступают по своим характеристикам пружинным сталям и не имеют магнитных свойств. В сплавах с никелем, содержащих до 4 % бериллия, можно найти свойства, сравнимые с высококачественной нержавеющей сталью.

В области атомной энергетики бериллий используется в качестве замедлителя нейтронов. Благодаря тому, что пластинки бериллия прозрачны для рентгеновского излучения, они используются в рентгеновских трубках в качестве защитных окон.

Чистый алюминий, в силу его высокой электропроводности и пластичности применяется как ценный электротехнический материал при изготовлении кабелей, обмоток роторов электродвигателей с высокой скоростью вращения, а также тонкой

фольги для изготовления конденсаторов. Также он применяется в металлургии как восстановитель других металлов.

Различают деформируемые и литейные алюминиевые сплавы. Деформируемые сплавы имеют высокую степень пластичности и механической прочности, например, дюралюминий, в состав которого входят добавки Cu, Mg, Mn, Si, Fe. Тем не менее, их коррозионная стойкость невелика. Алюминий, который является литейным сплавом, используется для изготовления фасонных отливок. Из-за содержания в литейных сплавах до 10 % магния, они обладают высокой коррозионной стойкостью. Популярность материалов, которые содержат в себе спеченный алюминиевый порошок, объясняется их высокой жаропрочностью.

Титан является сочетанием сравнительно небольшой плотности, высокой механической и термической прочности, коррозионной стойкости в агрессивных средах. Однако, высокая активность при высоких температурах создает проблемы в процессе термической обработки (особенно плавки) титана. TiO_2 — основа титановых белил, обладающих высокой степенью белезны, устойчивых к изменению температуры, нетоксичных.

Использование других металлов в технике

Ванадий, ниобий, тантал

Принято называть ванадий «автомобильным» металлом. Для изготовления деталей из сплавов, которые содержат ванадий, используется прочность «на растяжение». Это позволяет изготавливать валы, шестерни и тормозные колодки.

Ниобий и тантал обладают высокой коррозионной стойкостью, что позволяет им быть благородными металлами. Тантал является очень пластичным материалом, его возможно прокатать в тончайшую пленку, которая напоминает золото. В области медицины тантал применяется для восстановления поврежденных участков костной ткани. Вследствие своего сродства

с живыми костными тканями тантал не вызывает никаких болезненных ощущений.

Хром, молибден, вольфрам

Эти металлы используются в качестве легирующих компонентов для сталей и сплавов цветных металлов. Они способствуют созданию нержавеющей свойств, прочности, износостойкости и жаропрочности.

Для получения металлокерамических пластинок для режущего инструмента, которые имеют практически такую же твердость, как алмазы, используется карбид вольфрама WC. В качестве материала для изготовления пластинок используется карбид вольфрама в виде тонкого кристаллического порошка, который распределён в кобальте. Также для изготовления твердосплавного инструмента используют электродуговую наплавку карбидов вольфрама, молибдена и хрома.

Оксид хрома Cr_2O_3 используют как материал для шлифования и полирования стальных изделий.

Цирконий, гафний

Применяют цирконий и его сплавы в качестве конструкционного материала для создания ядерных реакторов и химического машиностроения.

Цирконий и гафний имеют очень мало общего. Гафний не является самостоятельным минералом, а только сопутствует цирконию. При использовании циркония в ядерных реакторах недопустимо присутствие гафния, поскольку последний поглощает нейтроны в тысячу раз больше, чем цирконий. Гафний необходимо тщательно отделять от циркония.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Составьте электронные формулы для элементов VIIA группы. Приведите примеры электронных формул ионов в низшей степени окисления каждого из анализируемых элементов.

2. Объясните, что такое электроотрицательность, и как она изменяется в Периодической системе химических элементов в периодах и в группах.

3. Определите типы химических связей в следующих веществах: H_2S , H_2SO_4 , K_2SO_4 , N_2O_4 , HNO_3 , N_2 , H_2O_2 .

4. Нарисуйте структурные формулы следующих веществ: H_2 , N_2 , H_2S , H_2SO_3 , CO_2 , SO_2 , SO_3 .

5. Какие способы получения металлов вам известны? В чем заключается их различие?

6. Что такое гибридизация? Какие типы гибридизации вам известны?

7. Как определяется геометрическая форма молекулы?

Список рекомендуемой литературы

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — Москва : Высшая школа, 2009. — 743 с. — ISBN 5-06-003363-S.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 752 с. — ISBN 978-5-8114-4698-8.
3. Бабков, А. В. Общая, неорганическая и органическая химия : учебное пособие / А. В. Бабков, В. А. Попков. — Москва : МИА, 2015. — 568 с. — ISBN 978-5-9704-2978-5.
4. Барагузина, В. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомолова, Е. В. Федоренко. — Москва : ИЦ РИОР, 2013. — 272 с. — ISBN 978-5-9704-2978-5.
5. Богомолова, И. В. Неорганическая химия: учебное пособие / И. В. Богомолова. — Москва : Альфа-М, 2014. — 336 с. — ISBN 978-5-98281-187-5.
6. Денисов, В. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / В. В. Денисов, И. А. Денисова, В. М. Таланов; под ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. — Рн/Д : Феникс, 2018. — 573 с. — ISBN 978-5-222-20674-4.
7. Егоров, В. В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: учебник / В. В. Егоров, Н. И. Воробьева, И. Г. Сильвестрова. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 144 с. — ISBN 978-5-8114-1602-8.

8. Иванов, В. Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В. Г. Иванов, О. Н. Гева. — Москва : Инфра-М, 2016. — 320 с. — ISBN 978-5-905554-60-5.

9. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — Москва : Ленанд, 2018. — 600 с. — ISBN 978-5-9710-5443-6.

10. Князев, Д. А. Неорганическая химия : учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — Люберцы : Юрайт, 2014. — 607 с. — ISBN 978-5-9916-3090-0.

Учебное издание

Васильева Наталья Леонидовна,
Жилин Александр Сергеевич,
Ребрин Олег Иринархович

**ОБЩАЯ
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

Редактор С. А. Курмышкина
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 28.12.2024. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 5,1.
Уч.-изд. л. 4,1. Тираж 30 экз. Заказ 55.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620062, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

