

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Московский физико-технический институт
(государственный университет)
Заочная физико-техническая школа**

ХИМИЯ

**Стехиометрические законы.
Химическая связь**

Задание №2 для 11-х классов

(2015 – 2016 учебный год)



г. Долгопрудный, 2016

Составитель: Г.М. Болейко, доцент кафедры общей химии МФТИ.

Химия: задание №2 для 11-х классов (2015 – 2016 учебный год), 2015,
29 с.

Внимание! В этом году запускаются пробные факультативные задания по химии для желающих изучать дополнительно этот предмет.

Составитель:

Болейко Гелена Михайловна.

Подписано 20.03.16. Формат 60×90 1/16.

Бумага типографская. Печать офсетная.

Заочная физико-техническая школа
Московского физико-технического института
(государственного университета)
ООО «Печатный салон ШАНС»

Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Москов. обл., 141700.
ЗФТШ, тел./факс (495) 408-5145 – **заочное отделение**,
тел./факс (498) 744-6351 – **очно-заочное отделение**,
тел. (499) 755-5580 – **очное отделение**.

e-mail: zftsh@mail.mipt.ru

Наш сайт: www.school.mipt.ru

© МФТИ, ЗФТШ, 2016

Все права защищены. Воспроизведение учебно-методических материалов и материалов сайта ЗФТШ в любом виде, полностью или частично, допускается только с письменного разрешения правообладателей.

Стехиометрические законы

Между атомами элементов в составе вещества, а также между исходными, вступающими в реакцию веществами и продуктами этой реакции, существуют строгие стехиометрические соотношения. Эти соотношения подчиняются четырем важнейшим стехиометрическим* законам:

- *Закон постоянства состава (Ж. Пруст)* — качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.
- *Закон сохранения массы вещества (М.В. Ломоносов, А. Лавуазье)* — масса всех веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех веществ, образующихся в результате реакции.
- *Закон объемных отношений газов (Ж. Гей-Люссак)* — объемы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа.
- *Закон Авогадро* — в равных объемах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: *При одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем.* Чаще всего используют так называемые нормальные условия (сокращенно н. у.), т. е. давление 101325 Па и температуру 273 К (иными словами, давление 1 атм и температуру 0 °С).

При н.у. 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа V_M .

Молярный объем газа – величина, подобная молярной массе вещества, т. е. это объем или масса, отнесенные к количеству вещества. Их размерности также похожи: л/моль и г/моль.

* Стехиометрия — раздел химии, изучающий количественный состав веществ и количественные изменения веществ в химических реакциях.

$$V_M = \frac{V}{\nu} \quad M = \frac{m}{\nu}$$

Для веществ, находящихся в газовой (паровой) фазе, количество вещества можно найти по обеим формулам:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M}$$

Это соотношение связывает массу и объем газа:

$$m = \frac{M \cdot V}{V_M} \quad V = \frac{m \cdot V_M}{M}$$

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, а значит, и одинаковое количество газообразных веществ. Объемы различных газов относятся друг к другу, как их количества:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

Отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа называется плотностью первого газа по второму:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D_{1/2}$$

Зная плотность неизвестного газа по известному газу, можно найти молярную массу:

$$M_1 = M_2 \cdot D_{1/2}$$

Обычно определяют плотность газа по отношению к самому легкому газу – водороду или самому распространенному газу – воздуху. С учетом того, что $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль, а средняя молярная масса газов, составляющих воздух, $M(\text{воздуха}) = 0,7809 \cdot M(\text{N}_2) + 0,2095 \cdot M(\text{O}_2) + 0,00932 \cdot M(\text{Ar}) + 0,00032 \cdot M(\text{CO}_2) = 29$ г/моль, получаем часто используемые формулы:

$$M = 2 \cdot D_{H_2}$$

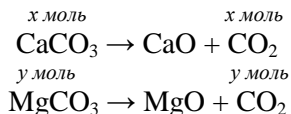
$$M = 29 \cdot D_{\text{воздуха}}$$

Определение по этим формулам молярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов (H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2), а молекулы благородных газов – из одного атома (He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn). Однако есть молекулы некоторых простых веществ, которые состоят из большого количества атомов: озона O_3 , фосфора P_4 , высоких паров серы при невысоких температурах S_8 .

Знание стехиометрических законов позволяет решать задачи с использованием уравнений химических процессов. Рассмотрим некоторые из них.

Пример 1. Смесь карбоната кальция и карбоната магния массой 46,8 г подвергли термическому разложению. При этом выделилось 11,2 л (н.у.) углекислого газа. Найти массовую долю карбоната кальция в исходной смеси.

Решение. Записываем реакции термического разложения каждого из компонентов:



Примем количество разложившегося $CaCO_3$ за x моль, тогда по стехиометрии реакции количество выделившегося CO_2 - $v'(CO_2)$ - тоже будет x моль. Примем количество разложившегося $MgCO_3$ за u моль, тогда $v''(CO_2) = u$ моль.

Выразим массы обеих солей: $m = v \cdot M$

$$m(CaCO_3) = 100x \text{ г}$$

$$m(MgCO_3) = 84u \text{ г}$$

Находим общее количество вещества выделившегося в обеих реакциях CO_2 :

$$v(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_M} = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,5 \text{ моль}$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 100x + 84u = 46,8 \\ x + u = 0,5 \end{cases}$$

Получаем: $x = 0,3$; $u = 0,2$.

То есть $\nu'(\text{CO}_2) = 0,3$ моль, $\nu(\text{CaCO}_3) = 0,3$ моль;

$$\nu''(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ моль}, \nu(\text{MgCO}_3) = 0,2 \text{ моль/}$$

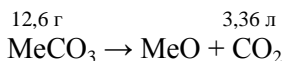
Тогда $m(\text{CaCO}_3) = 0,3 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 30 \text{ г}$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{смеси}}} = 0,641$$

Ответ: $\omega(\text{CaCO}_3) = 64,1\%$.

Пример 2. При термическом разложении 12,6 г карбоната двухвалентного металла выделилось 3,36 л углекислого газа. Определите формулу карбоната.

Решение:



$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_M} = \frac{3,36 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,15 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{MeCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0,15 \text{ моль}$$

$$M(\text{MeCO}_3) = \frac{m(\text{MeCO}_3)}{\nu(\text{MeCO}_3)} = \frac{12,6 \text{ г}}{0,15 \text{ моль}} = 84 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Me}) = M(\text{MeCO}_3) - M(\text{CO}_3^{2-}) = 84 \text{ г/моль} - 60 \text{ г/моль} = 24 \text{ г/моль}$$

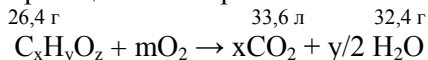
Данной молярной массе соответствует металл магний Mg.

Следовательно, формула карбоната – MgCO_3 .

Ответ: MgCO_3 .

Пример 3. При сгорании органического вещества массой 26,4 г образовалось 33,6 л (н.у.) углекислого газа и 32,4 г воды. Пары этого вещества в 2 раза тяжелее пропана. При окислении этого вещества сернокислым раствором дихромата калия образуется альдегид. Найдите молекулярную формулу органического вещества и напишите структурные формулы трёх возможных изомеров.

Решение: Запишем формулу органического вещества как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ и составим уравнение реакции его сгорания:



Используя значение относительной плотности паров вещества по пропану, находим значение молярной массы вещества:

$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = M(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot D_{\text{C}_3\text{H}_8} = 44 \text{ г/моль} \cdot 2 = 88 \text{ г/моль}$$

Находим количества вещества углерода и водорода в соединении через количества вещества углекислого газа и воды:

$$\nu(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_M} = \frac{33,6 \text{ л}}{22,5 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 1,5 \text{ моль}$$

$$\nu(C) = \nu(CO_2) = 1,5 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{32,4 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1,8 \text{ моль}$$

$$\nu(H) = 2\nu(H_2O) = 3,6 \text{ моль}$$

Определяем, имеется ли в данном веществе кислород:

$$m(O) = m(C_x H_y O_z) - (m(C) + m(H)) = 26,4 - (1,5 \cdot 12 + 3,6 \cdot 1) = 4,8 \text{ г}$$

$$\nu(O) = 0,3 \text{ моль}$$

Находим соотношения количеств веществ в соединении:

$$\nu(C) : \nu(H) : \nu(O)$$

$$1,5 : 3,6 : 0,3$$

Чтобы получить целочисленные значения, разделим каждое из них на наименьшее из них:

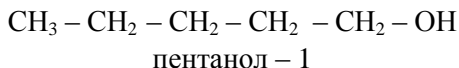
$$\frac{1,5}{0,3} : \frac{3,6}{0,3} : \frac{0,3}{0,3}, \text{ тогда}$$

5 : 12 : 1 следовательно, формула соединения $C_5H_{12}O$.

Рассчитываем молярную массу соединения и убеждаемся в том, что она совпадает с вычисленной по относительной плотности паров вещества по пропану:

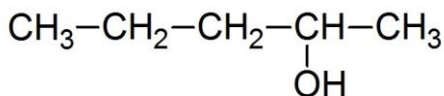
$$M(C_5H_{12}O) = 88 \text{ г/моль}$$

Таким образом, мы вывели истинную формулу соединения, которая в данном случае совпала с простейшей. Следовательно, данное вещество является первичным спиртом – $C_5H_{11}OH$:

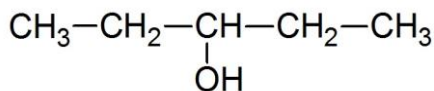


В условии задачи сказано, что при окислении данного вещества дихроматом калия получается альдегид. Следовательно, данное вещество является первичным спиртом – $C_5H_{11}OH$.

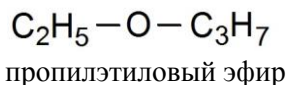
Возможные изомеры:



пентанол – 2



пентанол – 3



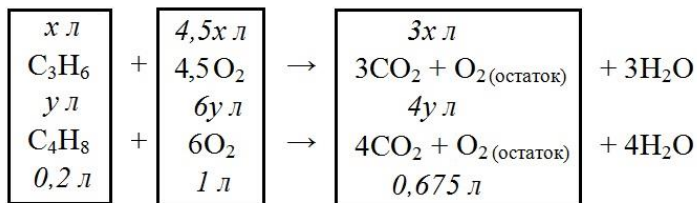
Возможны написания формул других изомеров, например, структурных.

Для решения некоторых задач требуется введение нескольких неизвестных и составление системы уравнений. Обычно это требуется в тех случаях, когда числовые данные касаются компонентов одной и той же смеси, либо раствора, либо одних и тех же уравнений реакции. В таких задачах через x и y можно обозначать массы либо количества веществ, для газовых смесей – объемы. Но следует помнить, что если компоненты смеси вступают в химические реакции, то через переменные следует обозначать именно количества вещества. Если и исходные компоненты смеси, и продукты представляют собой газы, то через переменные можно выразить их объемы, но объемы непременно должны быть приведены к одинаковым условиям.

Пример 4. Смесь пропена и бутена-2 объёмом 200 мл смешали с порцией кислорода объёмом 1 л и взорвали. После конденсации воды и приведения смеси к сходным условиям её объем составил 675 мл. Вычислите объемные доли углеводородов в исходной смеси и её плотность по азоту. Определите объемные доли компонентов в газовой смеси после реакции.

Решение:

Запишем уравнения реакций сгорания каждого из газов и выразим через переменные x и y объёмы газов:



Из условия задачи ясно, что кислород для сгорания взят в избытке, следовательно, общий объем кислорода $V_{\text{общ}}(O_2)$ складывается из кислорода, пошедшего на сгорание $V_{\text{ср}}(O_2)$, и избыточного $V_{\text{изб}}(O_2)$:

$$V_{\text{общ}}(O_2) = V_{\text{ср}}(O_2) + V_{\text{изб}}(O_2) = 1 \text{ л}$$

$$\text{При этом } V_{\text{изб}}(O_2) = V_{\text{ост}}(O_2).$$

Тогда,

$$V_{\text{изб}}(O_2) = 1 \text{ л} - 4,5x - 6y$$

$$V_{\text{ост}}(O_2) = 0,675 \text{ л} - 3x - 4y$$

$$1 \text{ л} - 4,5x - 6y = 0,675 \text{ л} - 3x - 4y$$

$$\text{Упрощаем: } 1,5x + 2y = 0,325$$

Составляем систему:

$$\begin{cases} 1,5x + 2y = 0,325, \\ x + y = 0,2. \end{cases}$$

Находим, $x = 0,15$; $y = 0,05$.

То есть, $V(C_3H_6) = 0,15$ л; $V(C_4H_8) = 0,05$ л.

Таким образом, состав исходной смеси:

$$\varphi(C_3H_6) = \frac{0,15}{0,2} = 0,75; \quad \varphi(C_4H_8) = 0,25.$$

Рассчитаем плотность исходной газовой смеси по азоту:

$$D_{N_2}(\text{исх. смеси}) = \frac{m_{\text{смеси}}}{m_{N_2}}, \text{ если } V(\text{смеси}) = V(N_2).$$

$$m(C_3H_6) = \nu \cdot M = \frac{0,15 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} \cdot 42 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,2813 \text{ г}$$

$$m(C_4H_8) = \nu \cdot M = \frac{0,05 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} \cdot 56 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,1250 \text{ г}$$

$$m(\text{исх. смеси}) = 0,2813 + 0,1250 = 0,4063 \text{ г}$$

Найдем массу азота такого же объема (0,2 л):

$$m(N_2) = \nu \cdot M = \frac{0,2 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} \cdot 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,2500 \text{ г}$$

$$D_{N_2}(\text{исх. смеси}) = \frac{0,2813}{0,2500} = 1,12.$$

Определяем состав газовой смеси после реакции:

$$V_{\text{общ}}(CO_2) = 3x + 4y = 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,05 = 0,65 \text{ л}$$

$$V_{\text{ост}}(O_2) = 0,675 \text{ л} - 0,65 \text{ л} = 0,025 \text{ л}$$

$$\varphi(CO_2) = 0,963; \varphi(O_2) = 0,037.$$

Ответ: 1) состав исходной смеси: $\varphi(C_3H_6) = 0,75$; $\varphi(C_4H_8) = 0,25$;

2) $D_{N_2}(\text{исх. смеси}) = 1,12$; 3) состав газовой смеси после реакции:

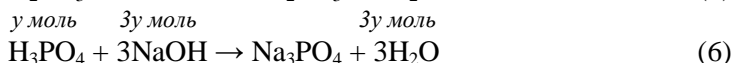
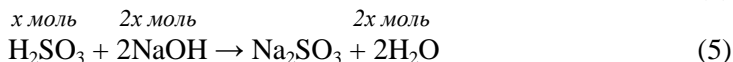
$$\varphi(CO_2) = 0,963; \varphi(O_2) = 0,037.$$

Пример 5. Смесь серы и фосфора сожгли в избытке кислорода, и продукты сгорания растворили в 100 г воды. На полную нейтрализацию полученного раствора пошло 97,9 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 40% и плотностью 1,43 г/мл. Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси, если известно, что массовая доля воды в растворе после нейтрализации составила 70%.

Решение: 1) Рассчитаем массу раствора и количество вещества гидроксида натрия, обозначим за x и y количества вещества серы и фосфора, и запишем уравнения происходящих процессов с указанием количеств реагирующих и образующихся веществ:

$$m(p - \text{ра}NaOH) = 97,9 \cdot 1,43 = 140 \text{ г}$$

$$\nu(NaOH) = \frac{140 \cdot 0,4}{40} = 1,4 \text{ моль}$$



2) Выразим через x и u массу конечного раствора и массу воды в нем. Составим систему уравнений и найдем x и u :

$$\begin{aligned} m(\text{конечного раствора}) &= m(\text{SO}_2) + m(\text{P}_2\text{O}_5) + m(\text{воды}) + \\ &+ m(\text{р-ра NaOH}) = 64x + 142 \cdot 0,5u + 100 + 140 = \\ &= 64x + 71u + 240 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{воды в конечном растворе}) &= 100 - m(\text{воды израсходованной в ре-} \\ &\text{акциях 3 и 4}) + m(\text{воды в растворе щелочи}) + m(\text{воды, выделившейся в} \\ &\text{реакциях 5 и 6}) = 100 - (x + 1,5u) \cdot 18 + 140 \cdot 0,6 + (2x + 3u) \cdot 18 = \\ &= 18x + 27u + 184 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{воды в конечном растворе}) &= \omega \cdot m(\text{конечного раствора}) \\ 18x + 27u + 184 &= 0,709 \cdot (64x + 71u + 240) \\ 18x + 27u + 184 &= 45,376x + 50,339u + 170,16 \\ 27,376x + 23,339u &= 13,84 \end{aligned}$$

Второе уравнение составляем на количество вещества прореагировавшей щелочи:

$$\begin{cases} 2x + 3u = 1,4 \\ 2x + 3u = 1,4, \\ 27,376x + 23,339u = 13,84. \end{cases}$$

Решаем систему уравнений и получаем: $x = 0,25$; $u = 0,3$.

Находим массы и массовые доли веществ в исходной смеси:

$$\begin{aligned} m(\text{S}) &= 0,25 \cdot 32 = 8 \text{ г} \\ m(\text{P}) &= 0,3 \cdot 31 = 9,3 \text{ г} \\ m(\text{смеси}) &= 17,3 \text{ г} \\ \omega(\text{S}) &= 46,24\%; \quad \omega(\text{P}) = 53,76\% \end{aligned}$$

Ответ: $\omega(\text{S}) = 46,24\%$; $\omega(\text{P}) = 53,76\%$.

Задачи для самостоятельного решения:

1. При обработке 11,65 г смеси железа и цинка избытком соляной кислоты выделилось 4,48 л (н. у.) газа. Вычислите массовую долю железа в смеси.

2. При добавлении избытка серной кислоты к раствору, содержащему 4,16 г хлорида двухвалентного металла, выпал осадок массой 4,66 г. Какой металл образовал данный хлорид?

3. В смеси оксида и карбоната неизвестного двухвалентного металла, массовая доля углерода составляет 2,89%, а кислорода – 14,12%. Определите металл.

4. При сгорании органического вещества массой 8,8 г образовался углекислый газ объемом 8,96 л (н. у.) и воды массой 7,2 г. Пары этого вещества в два раза тяжелее углекислого газа. При взаимодействии данного вещества с водным раствором гидроксида калия образуется предельный одноатомный спирт. Выведите молекулярную формулу данного вещества и составьте структурные формулы всех, соответствующих условию задачи, изомеров.

5*. При сгорании смеси двух органических соединений образуется только CO_2 и H_2O . Общая масса продуктов сгорания равна 24 г, а массовая доля углерода в ней составляет 15%. Установите качественный и количественный состав исходной смеси, если известно, что массовая доля водорода в ней составляет 15%.

6. К смеси циклопропана и циклобутана объемом 40 мл добавили кислород объемом 250 мл и смесь взорвали. После конденсации паров воды и приведения полученной газовой смеси к исходным условиям её объем составил 180 мл. Вычислите объемные и массовые доли компонентов в исходной газовой смеси (все объемы приведены к одинаковым условиям). Рассчитайте плотность исходной смеси по метану.

Химическая связь

Изучение природы химической связи между частицами вещества в соединении — одна из основных задач химии. Не зная природу взаимодействия атомов в веществе, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, состав, строение и реакционную способность.

Совокупность химически связанных атомов (например, молекула, кристалл) представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. Химическая связь осуществляется за счет электростатического взаимодействия электронов и ядер атомов.

Современные методы исследования позволяют экспериментально определить пространственное расположение в веществе атомных ядер. Данному пространственному размещению атомных ядер отвечает определенное распределение электронной плотности. Выяснить, как распределяется электронная плотность, по сути дела, и означает описать химическую связь в веществе.

В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. В "чистом" виде перечисленные типы связи проявляются редко. В большинстве соединений имеет место наложение разных типов связи.

Важнейшей характеристикой химической связи является энергия, определяющая ее прочность. Мерой прочности связи может служить количество энергии, затрачиваемое на ее разрыв. Для двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации молекул на атомы. Так, энергия диссоциации $E_{\text{дис}}$, а следовательно, и энергия связи $E_{\text{св}}$ в молекуле H_2 составляют 435 кДж/моль. В молекуле фтора F_2 она равна 159 кДж/моль, а в молекуле азота N_2 — 940 кДж/моль.

Энергия связи напрямую коррелирует с длиной связи. Длина связи — это межъядерное расстояние между химически связанными атомами. Она зависит от радиуса образующих связь атомов и от кратности самой связи.

Угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра химически связанных атомов, называют валентным.

Длины и энергии связи, валентные углы, а также экспериментально определяемые магнитные, оптические, электрические и другие свойства веществ непосредственно зависят от характера распределения электронной плотности

Химическая связь в основном осуществляется так называемыми валентными электронами. У s - и p -элементов валентными являются электроны s - и p -орбиталей внешнего слоя, у d -элементов — электроны s -орбиталей внешнего слоя и d -орбиталей предвнешнего слоя, а у f -элементов электроны s -орбиталей внешнего слоя и f -орбиталей предпредвнешнего слоя.

Основные виды химической связи

Взаимодействие валентных (наименее прочно связанных с ядром) электронов атомов приводит к образованию химических связей, т. е. к объединению атомов в молекулу. Образование молекулы из атомов возможно лишь тогда, когда оно приводит к выигрышу энергии; молекулярное состояние должно обладать меньшей энергией, чем атомное состояние, и, следовательно, быть устойчивее. Таким наиболее устойчивым является состояние атома, когда число электронов на внешнем электронном уровне максимальное, которое он может вместить; такой уровень называется *завершенным* и характеризуется наибольшей прочностью. Таковы электронные конфигурации атомов благородных газов. Значит, образование химической связи должно приводить к завершению внешнего электронного уровня атомов.

Это взаимодействие валентных электронов, приводящее к образованию химической связи, может осуществляться по-разному. Различают три основных вида химических связей: *ковалентную, ионную и металлическую*.

Рассмотрим механизм возникновения ковалентной связи на примере образования молекулы водорода:

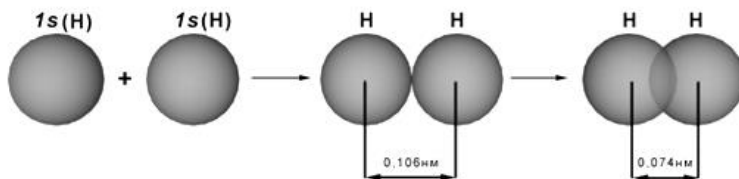


Рис. 1 Образование молекулы водорода

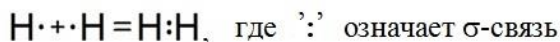
Реакция сопровождается высвобождением большого количества тепла, значит, она энергетически выгодна.

Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным 1s-электроном. При сближении атомов до определенного расстояния происходит частичное перекрывание их электронных облаков (орбиталей).

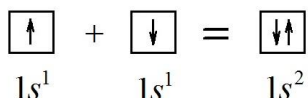
Обычно наибольшее перекрывание электронных облаков осуществляется вдоль линии, соединяющей ядра двух атомов. *Ковалентная связь, которая образуется при перекрывании орбиталей вдоль линии, связывающей центры соединяющихся атомов, называется σ -связью*.

Химическую связь можно изобразить:

1) в виде точек, обозначающих электроны и поставленных у химического знака элемента:

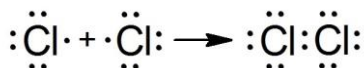


2) с помощью квантовых ячеек (орбиталей), как размещение двух электронов с противоположными спинами в одной молекулярной квантовой ячейке:



3) часто, особенно в органической химии, ковалентную связь изображают чёрточкой, которая символизирует пару электронов: Н–Н.

Ковалентная связь в молекуле хлора также осуществляется с помощью двух общих электронов или электронной пары:



В каждом атоме хлора 7 валентных электронов, из них 6 в виде неподелённых пар, а 1 – неспаренный электрон. Образование химической связи происходит именно за счёт неспаренных электронов каждого атома хлора. Они связываются в общую пару (или неподелённую пару) электронов. Если считать, что общая пара принадлежит обоим атомам, то каждый из них становится обладателем 8 электронов, т.е. приобретает устойчивую конфигурацию благородного газа. Поэтому ясно, что молекула хлора энергетически выгоднее, чем отдельные атомы.

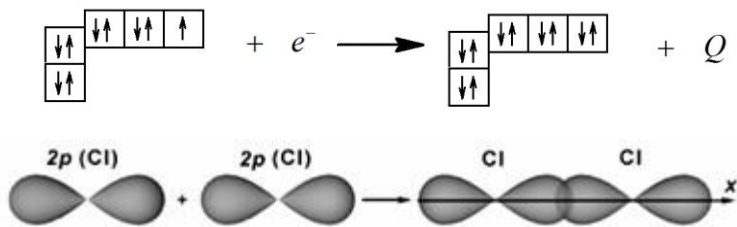
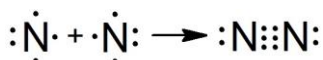


Рис. 2 Образование молекулы хлора

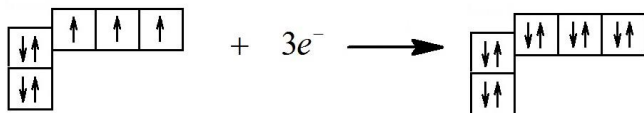
Это также σ -связь, но она образована перекрыванием p -электронных орбиталей по оси x .

Если в реагирующих атомах имеется 2 или 3 неспаренных электрона, то могут образоваться не 1, а 2 или 3 связи, т.е. общих электронных пары. Если между атомами возникла одна ковалентная связь, то она называется одинарной, если две – двойной, если три – тройной. Они обозначаются соответственно = или ≡ штрихами.

Но хотя обозначение их одинаково, они отличаются по своим свойствам от одинарной σ -связи. Чтобы пояснить разницу, рассмотрим образование тройной связи в молекуле азота N_2 . В ней атомы имеют три общие пары электронов:



Они образованы неспаренными p -электронами двух атомов азота:



Орбитали $2p$ -электронов расположены взаимно перпендикулярно, т.е. по осям x , y и z . Если перекрывание по оси x ведет к образованию σ -связи (перекрывание вдоль линии, связывающей центры атомов), то перекрывание по осям y и z происходит по обе стороны линии, связывающей центры соединяющихся атомов. Такая ковалентная связь, возникающая при перекрывании орбиталей по обе стороны линии, связывающей центры соединяющихся атомов, называется π -связью.

Очевидно, что взаимное перекрывание орбиталей в случае π -связи меньше, чем в случае σ -связи, поэтому π -связь всегда менее прочная, чем σ -связь. Но в сумме три связи ($\sigma_x + \pi_y + \pi_z$) придают молекуле N_2 большую прочность, поэтому молекула азота при нормальных условиях неактивна.

Таким образом, если имеется одинарная связь, то это обязательно σ -связь; если имеется двойная или тройная связь, то одна из составляющих ее связей обязательно σ -связь (как более прочная она формируется первая и разрушается последняя), а остальные - π -связи. И σ -, и π -связи – это разновидности ковалентной связи.

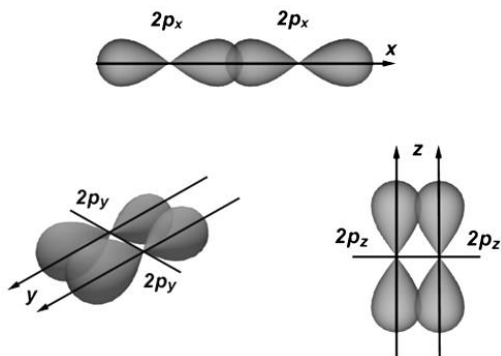


Рис. 3 Образование σ - и π -связей в молекуле азота

В общем случае *ковалентной* называется химическая связь, осуществляемая электронными парами.

Различают *неполярную* и *полярную ковалентную связь*. Все рассмотренные выше молекулы образованы атомами одного и того же элемента, при этом двухэлектронное облако связи распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов, и электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам. Такая связь называется *неполярной ковалентной связью*.

Иной случай реализуется, если связь образуют два атома различных элементов с отличающимися величинами относительной электроотрицательности, например, HCl , H_2O , H_2S , NH_3 и др. В этом случае электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью. Такой вид связи называется *полярной ковалентной связью*.

Например, полярная ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов водорода и хлора.

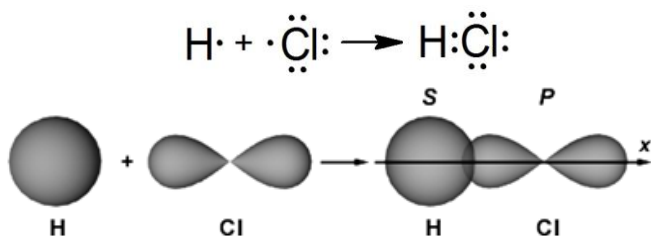


Рис. 4 Образование полярной ковалентной связи $\text{H}-\text{Cl}$.

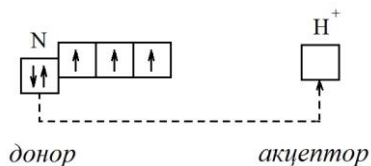
Электронная пара смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность хлора ($x=3$) больше, чем у водорода ($x=2,1$).

У молекул, содержащих неполярную связь, связующее облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов, и ядра в равной степени тянут его к себе. Электрический момент диполя таких молекул (H_2 , F_2 , Cl_2 и др.) равен нулю. Молекулы, содержащие полярную связь, образованы связующим электронным облаком, смещенным в сторону атома с большей относительной электроотрицательностью.

Описанные выше примеры образования ковалентной связи относятся к **обменному механизму**, когда каждый из соединяющихся в молекулу атомов предоставляет по электрону. Однако образование ковалентной связи может происходить и по **донорно-акцепторному механизму**. В этом случае химическая связь возникает за счёт двухэлектронного облака одного атома (спаренных электронов) и свободной орбитали другого атома. Атом, предоставляющий неподелённую пару, называется **донором**, а атом, принимающий ее (т.е. предоставляющий свободную орбиталь) – **акцептором**.

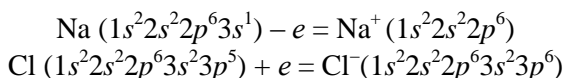
Механизм образования ковалентной связи за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется донорно-акцепторным; образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной или координационной связью.

Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона NH_4^+ . В молекуле аммиака атом азота имеет неподелённую пару электронов; у иона водорода свободна $1s$ -орбиталь. При образовании катиона аммония двухэлектронное облако азота становится общим для атомов N и H, т.е. оно превращается в молекулярное электронное облако. Таким образом, возникает четвертая ковалентная связь:



Положительный заряд иона водорода становится общим (он рассредоточен между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподеленная электронная пара), принадлежавшее азоту, становится общим с водородом. По своим свойствам четвертая N–H связь в ионе NH_4^+ ничем не отличается от остальных трех. Поэтому донорно-акцепторная связь – это не особый вид связи, а лишь особый механизм (способ) образования ковалентной связи.

Еще один тип связи – *ионная связь* – возникает, когда взаимодействуют электронные облака атомов, чьи относительные электроотрицательности резко отличаются. В этом случае общая электронная пара настолько смещена к одному из атомов, что практически переходит в его владение. При этом он образует отрицательно заряженный анион, а атом, отдавший электрон – катион. Например, атомы натрия и хлора резко отличаются по электроотрицательности ($x = 0,9$ и $x = 3$ соответственно), поэтому атом хлора очень сильно притягивает электрон, стремясь завершить свой внешний электронный уровень, а атом натрия охотно его отдает, поскольку ему для получения устойчивой конфигурации внешнего слоя удобнее отдать единственный валентный электрон:



Электронная оболочка атома натрия превратилась в устойчивую оболочку атома неона, а оболочка хлора – в устойчивую оболочку другого инертного газа – аргона. Между ионами Na^+ и Cl^- , несущими разноименные заряды, возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl .

Химическая связь между ионами, возникающая в результате их электростатического притяжения, называется ионной связью.

Ионные соединения образуют атомы элементов, резко отличающихся по электроотрицательности, например, атомы элементов главных подгрупп I и II групп с элементами главных подгрупп VI и VII групп.

Таким образом, между механизмами возникновения ковалентной и ионной связей нет принципиального различия. Они различаются лишь степенью поляризации (смещения) общих электронных пар. *Поэтому можно рассматривать ионную связь как предельный случай полярной ковалентной связи.*

Вместе с тем надо помнить о важных отличиях ионной связи от ковалентной. Ионная связь характеризуется *ненаправленностью* в пространстве (каждый ион может притягивать ион противоположного знака по любому направлению) и *ненасыщаемостью* (взаимодействие ионов не устраняет способность притягивать или отталкивать другие ионы). Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионные соединения в твердом состоянии представляют собой *ионную кристаллическую решетку*, в которой каждый ион взаимодействует не с одним, а

со многими ионами противоположного знака; например, в решетке хлорида натрия катион натрия окружен шестью хлорид-анионами и наоборот. Связи между ионами многочисленны и прочны, поэтому вещества с ионной решеткой тугоплавки, малолетучи и обладают сравнительно высокой твердостью. При плавлении ионных кристаллов прочность связи между ионами уменьшается, и расплавы их проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, хорошо растворяются в воде и других полярных растворителях.

В то же время ковалентная связь отличается *насыщаемостью* (т. е. способностью атомов образовывать ограниченное количество ковалентных связей, определяемое числом неспаренных электронов) и *направленностью* (определенной пространственной структурой молекул, которой мы коснемся ниже).

Твердые вещества, состоящие из молекул (полярных и неполярных), образуют **молекулярные кристаллические решетки**. Молекулы в таких решетках соединены сравнительно слабыми межмолекулярными силами, поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость, низкие температуры плавления, они плохо растворимы в воде, а их растворы почти не проводят электрический ток. Число неорганических веществ с молекулярной кристаллической решеткой невелико: лед, твердый оксид углерода (IV) («сухой лед»), твердые галогеноводороды и простые вещества, но зато большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

Если же в узлах решетки располагаются атомы, соединенные прочными ковалентными связями, то такие вещества имеют высокие температуры плавления, прочность и твердость, они практически нерастворимы в жидкостях.

Характерный пример вещества с *атомной кристаллической решеткой* – алмаз; она характерна также для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Особый тип решетки в твердом состоянии образуют металлы. В узлах такой металлической кристаллической решетки находятся катионы металлов, а между ними – отрицательно заряженный «электронный газ». Атомы металлов в решетке упакованы так тесно, что валентные орбитали соседних атомов перекрываются, и электроны получают возможность свободно перемещаться из орбиталей одного атома в орбитали других атомов, осуществляя связь между всеми атомами данного

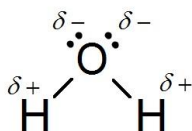
кристалла металла. Лишенные валентных электронов, атомы превращаются в катионы, а электроны, осуществляющие связь, перемещаются по всему кристаллу металла и становятся общими. Такой *тип химической связи, которая осуществляется электронами, принадлежащими всем атомам одновременно, называется металлической связью*. Металлическая связь характерна для металлов в твердом и жидком состоянии.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку и в её основе лежит обобществление валентных электронов. Однако при ковалентной связи эти электроны находятся вблизи соединенных атомов и прочно с ними связаны, тогда как при металлической связи электроны свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической – пластичны, т.е. без разрушения изменяют форму, прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку. Наличие свободных электронов придает кристаллам металлов непрозрачность, высокую электрическую проводимость, теплопроводность.

Иногда в соединениях мы встречаемся с особой формой химической связи – так называемой *водородной связью*. Она менее прочна, чем уже рассмотренные виды, и может считаться дополнительной связью к уже существующим ковалентным. *Водородная связь возникает между атомом водорода в соединении и сильно электроотрицательным элементом с малыми размерами – фтором, кислородом, азотом, реже хлором и серой*. Водородную связь обозначают точками ..., подчеркивая тем самым ее сравнительную слабость (примерно в 15 – 20 раз слабее ковалентной).

Водородная связь весьма распространена и играет важную роль при ассоциации молекул, в процессах кристаллизации, растворения, образования кристаллогидратов, электролитической диссоциации и других важных физико-химических процессах.

Молекула воды может образовывать четыре водородные связи, так как имеет два атома водорода и две несвязывающие электронные пары:



Эта способность обуславливает строение и свойства воды и льда.

Вода является жидкостью, хотя более тяжелый сероводород – полный электронный аналог воды – газ. Молекулы воды образуют между собой водородные связи, что увеличивает плотность вещества в жидком состоянии и его температуру кипения. Между молекулами сероводорода подобных связей не возникает из-за большого радиуса и сравнительно малой электроотрицательности атома серы.

При замерзании количество водородных связей между молекулами воды становится максимальным. Строго ориентируясь относительно друг друга, они образуют правильные шестиугольники. Образованные ими каналы заполнены воздухом, поэтому плотность льда меньше плотности воды.

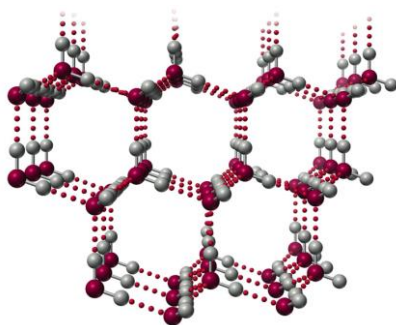
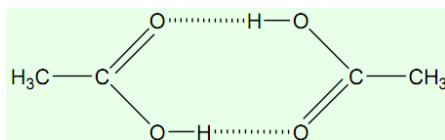
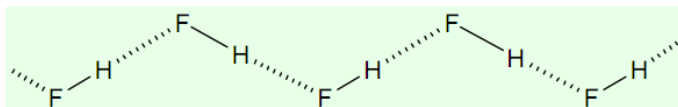


Рис. 5 Образование водородных связей между молекулами воды в кристалле льда.

Водородная связь приводит к образованию димеров муравьиной и уксусной кислот, устойчивых в газообразном и жидком состоянии:



Благодаря водородной связи фтороводород HF в обычных условиях существует в жидком состоянии ($t_{\text{кип}} = 19,5^{\circ}\text{C}$), а плавиковая кислота диссоциирует с образованием как фторид-аниона F^- , так и гидродифторид-аниона HF_2^- .



Важную роль играют водородные связи в химии процессов жизнедеятельности, поскольку они распространены в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений

Пространственная структура молекул

Одним из важнейших свойств ковалентной связи является ее *направленность*. Она определяет пространственную структуру молекул. Если в молекуле имеется больше одной ковалентной связи, то двухэлектронные облака связей вступают во взаимодействие друг с другом. Представляя собой заряды одного знака, они отталкиваются друг от друга, стремясь занять такое положение в пространстве, когда их взаимное отталкивание будет минимальным. Если в первом приближении считать отталкивание всех облаков одинаковым, то в зависимости от числа взаимодействующих облаков (связей) наиболее выгодным расположением будет:

- для 2 облаков – линейное расположение,
- для 3 облаков – плоский треугольник,
- для 4 облаков – тетраэдр,
- для 5 облаков – тригональная бипирамида,
- для 6 облаков – октаэдр.

Это наиболее распространенные геометрические формы многоатомных молекул:

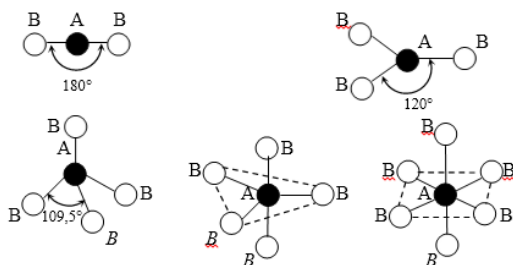
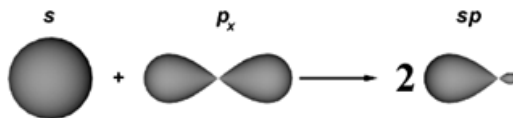


Рис. 6 Пространственные структуры многоатомных молекул

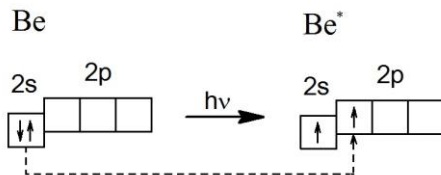
Углы, образованные линиями связей в многоатомной молекуле, называются валентными углами.

Часто в образовании связей участвуют различные электроны, например, s и p -электроны. Казалось бы, образующиеся связи тоже должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что все связи одинаковы. Теоретическое обоснование этого факта было предложено Слейтером и Полингом, которые ввели понятие *гибридизации атомных орбиталей*. Они показали, что при участии в образовании связей нескольких различных орбиталей, незначительно отличающихся по энергии, можно заменить их тем же количеством одинаковых орбиталей, называемых *гибридными*. При этом орбитали смешиваются и выравниваются по энергии. Изменяется и первоначальная форма электронных облаков: гибридные орбитали асимметричны и сильно вытянуты по одну сторону от ядра:

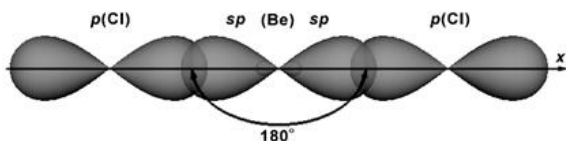


Если гибридизуются две орбитали – одна s и одна p – тип гибридизации так и называется: sp -гибридизация. Он реализуется, например, в молекуле BeCl_2 .

В этом соединении атому бериллия нужно образовать две связи с атомами хлора. Он переходит в возбужденное состояние и его электронная пара, находящаяся на $2s$ орбитали, распаривается:



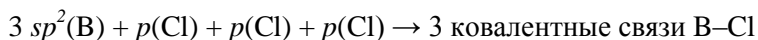
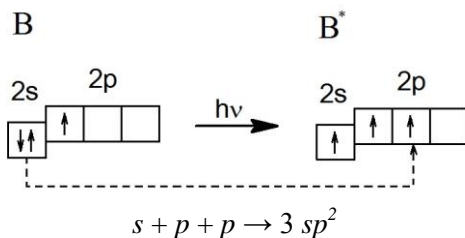
Орбитали, занятые валентными электронами, гибридизуются по типу sp -гибридизации, в результате чего изменяется их первоначальная форма, они становятся одинаковыми как по форме, так и по энергии, и в таком состоянии способны образовывать более прочные связи за счет наиболее полного перекрывания с p -орбиталями атомов хлора:



Таким образом, геометрия этой молекулы – линейная, валентный угол связи 180° .

Однако нужно отметить, что для данного соединения употреблять термин «молекула» можно только тогда, когда хлорид бериллия находится в газообразном состоянии.

Рассмотрим пример sp^2 -гибридизации. При образовании молекулы хлорида бора BCl_3 в результате возбуждения $2s$ -электронов атома бора три орбитали смешиваются (гибридизируются) с образованием трех одинаковых sp^2 -гибридных орбиталей, которые и образуют три связи с валентными электронами трех атомов хлора:



Поскольку три гибридные sp^2 -орбитали расположены под углом 120° друг к другу в одной плоскости, то образующаяся молекула BCl_3 имеет вид плоского равностороннего треугольника с атомом В в центре. Угол между связями составляет 120° , все атомы лежат в одной плоскости:

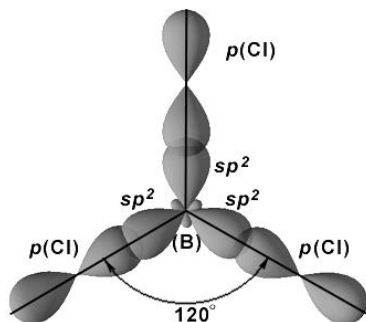


Рис. 7 Ковалентные связи в молекуле хлорида бора BCl_3 .

Четыре sp^3 -гибридных облака определяют тетраэдрическое строение молекулы с валентными углами $109,5^\circ$. Например, в молекуле метана CH_4 :

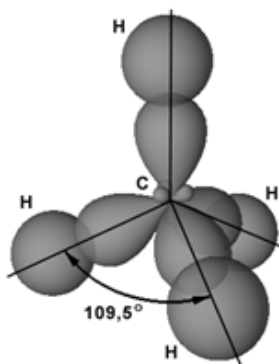


Рис. 8 Ковалентные связи в молекуле метана

Существуют и другие виды гибридизации, в частности, с участием d -электронов. Например, sp^3d -гибридизация приводит к структуре тригональной бипирамиды, а sp^3d^2 -гибридизация формирует октаэдрическую структуру молекулы.

Строение электронных оболочек атомов, молекул и химические свойства веществ.

Для химической характеристики вещества наиболее важны его кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Они напрямую связаны со строением молекулы.

Способность молекулы вступать в кислотно-основные реакции, т. е. проявлять свойства кислоты или основания, также зависит от полярности связи. Например, если рассматривать вещества, образующие связи R–O–H, можно проследить влияние заместителя R на свойства группы O–H. По мере роста полярности связи R–O в ряду N–O, Zn–O, Na–O прочность ее ослабевает, поэтому усиливаются основные свойства и снижаются кислотные свойства соединений; сравните: O₂NOH (сильная азотная кислота, так как связь N–O менее полярна, чем H–O) – Zn(OH)₂ (это амфотерное соединение, поскольку связи O–H и Zn–O близки по полярности) – NaOH (сильное основание, так как связь Na–O полярнее, чем связь O–H).

Наряду с полярностью связи реакционная способность зависит и от ее длины. Так, если рассмотреть однотипные соединения R–H, где R – атом галогена, то в ряду HF – HCl – HBr – HI растет размер атома галогена и ослабляется его связь с атомом водорода, что проявляется в усилении кислотных свойств, т.е. способности отщеплять катион водорода H⁺ при диссоциации в водном растворе.

Окислительно-восстановительная способность молекул, т. е. склонность их вступать в реакции, связанные с изменением степени окисления, также зависит от состояния атомов, образующих молекулы. Атомы, имеющие недостаток электронов (т.е. находящиеся в высшей положительной степени окисления), стремятся их приобрести, поэтому они будут проявлять окислительные свойства. Атомы, имеющие избыток электронов (т.е. находящиеся в низшей отрицательной степени окисления), стремятся их отдать, поэтому они будут проявлять восстановительные свойства.

В зависимости от степени окисления входящих в соединение атомов будет изменяться заполнение их электронных оболочек. Поэтому в разных степенях окисления один и тот же атом может проявлять свойства окислителя или восстановителя. Например, марганец в степени окисления +7 является сильным окислителем, а в степени окисления 0 – восстановителем.

Геометрия молекул также оказывает влияние на реакционную способность отдельных атомов или групп атомов. Ее учет необходим при рассмотрении свойств сложных молекул, в которых определенные группы атомов могут затруднять приближение реагирующих молекул к атомам, расположенным ближе к центру молекулы.

Таким образом, строение электронной оболочки атома предопределяет возможность образования им химических связей и свойства этих связей, т. е. химические свойства образовавшегося соединения. Но строение электронной оболочки зависит от положения атома в периодической таблице элементов. Поэтому между положением элемента в периодической системе и химическими свойствами его соединений прослеживается четкая связь.

Положение элемента в периодической системе (номер группы и периода) позволяет оценить число валентных электронов, способных принимать участие в образовании химических связей. Степень завершенности внешнего энергетического уровня позволяет предсказать склонность атома к присоединению или отдаче электронов. Таким образом, возможно предвидеть как максимальную валентность данного элемента, так и наиболее характерные степени окисления его в соединениях и, следовательно, характерные формулы соединений. Анализ степени ионности образующихся связей с другими элементами позволяет *предсказывать химическое поведение этих соединений.*

Возьмём для примера элемент №15 – фосфор и попытаемся предсказать свойства его соединений исходя из его положения в периодической системе. Этот элемент находится в главной подгруппе V группы и в 3 периоде. Конфигурация внешнего электронного слоя $3s^23p^3$, т. е. фосфор имеет 5 валентных электронов. Число недостающих до завершения внешнего уровня электронов (3) меньше, чем число электронов, которые необходимо отдать, чтобы освободить внешний уровень (5). Поэтому атом фосфора будет охотнее принимать недостающие электроны, т. е. проявлять окислительную способность (неметаллические свойства).

Наиболее устойчивыми будут соединения со степенью окисления фосфора -3 , в которых атом фосфора, приняв 3 электрона от партнеров по связям, завершит свой внешний уровень. Отрицательные степени окисления будут иметь соединения фосфора с менее электроотрицательными элементами: водородом и металлами. В степени окисления (-3) фосфор образует летучее водородное соединение формулы PH_3 , которая характерна для элементов главной подгруппы V группы. Разница электроотрицательностей фосфора и водорода невелика, поэтому в этом соединении будут слабополярные ковалентные связи, для которых нехарактерен разрыв с отщеплением катиона H^+ , т. е. водные растворы этого соединения не будут проявлять свойства кислоты.

В то же время при взаимодействии фосфора с более электроотрицательными элементами (галогенами, кислородом) он будет отдавать свои валентные электроны, приобретая положительные степени окисления. Фосфор имеет возможность распарить свои 2 s -электрона, поскольку на 3 энергетическом уровне есть свободные орбитали d -подуровня. Возбужденный атом фосфора имеет 5 неспаренных электронов и может образовать 5 ковалентных связей с более электроотрицательными атомами, т.е. его максимальная валентность равна 5. Наиболее устойчивыми будут соединения в степенях окисления $+3$ и $+5$; они образуются при отдаче 3 p -электронов или всех 5 валентных электронов. В положительных степенях окисления фосфор будет образовывать оксиды P_2O_3 и P_2O_5 . С водой эти оксиды дают соединения H_3PO_3 и H_3PO_4 . Поскольку разница относительных электроотрицательностей O и H больше, чем O и P, то связь O–H более полярна, чем связь O–P, поэтому она будет разрываться легче с образованием катиона H^+ . Значит, эти соединения будут проявлять свойства кислот, а следовательно, и сами оксиды будут кислотными оксидами.

Ввиду того, что фосфор занимает промежуточное положение между ярко выраженными металлами и неметаллами в ряду значений относительной электроотрицательности, для него нехарактерно образование ионных связей; связи его в соединениях неполярные или слабополярные ковалентные. На основании рассмотрения конкретных молекул можно определить их пространственную структуру.

Контрольные вопросы (часть II)

1. Составьте уравнения химических реакций между веществами, назовите образующийся продукт и укажите, какой в нем тип связи:



2. Используя ряд электроотрицательности атомов:

Si	H	P	C	S	Br	Cl	N	O	F
1,8	2,1	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,1	3,6	4,1

составьте формулы возможных соединений между:

а) фтором и бромом, б) фосфором и фтором, в) серой и углеродом.

Расставьте степени окисления элементов, назовите соединения.

3. В каком из перечисленных соединений связь наиболее прочная:

а) HI или HBr, б) H₂O или H₂S? Почему?

4. Охарактеризуйте химическую связь в молекулах CO, N₂ и C₂H₂? В чём особенность связи в молекуле CO?

5. Определите тип гибридизации и пространственную конфигурацию следующих молекул: C₂H₆, C₂H₂, C₂H₄.

6. Между какими молекулами существует явно выраженная водородная связь: NH₃, AsH₃, HF, HI, H₂O, H₂S, C₂H₅OH?

7. Предскажите свойства элемента №13 и его соединений, исходя из положения в ПСХЭ им. Менделеева. В качестве образца используйте разобранный в тексте пример.

8. Какие из приведенных ниже соединений являются ионными, а какие ковалентными (неполярными, полярными): NaF, NH₃, LiH, H₂, CO, CH₄?

9. Йод — твердое вещество с низкой температурой плавления, нерастворимое в воде. Хлорид натрия — твердое вещество с высокой температурой плавления, растворимое в воде. Объясните различие в свойствах этих веществ.