

5. СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Наука начинается с тех пор, как начинают измерять. Точная наука немислима без меры.

Д. И. Менделеев

5.1. Длина связи и эффективные радиусы атомов и ионов

Размеры частиц часто определяют тип кристаллической структуры, важны для понимания протекания многих химических реакций. Размер атомов, ионов, молекул определяется валентными электронами. Основа понимания этого вопроса – закономерности изменения орбитальных радиусов – изложены в подразд. 2.4. Атом не имеет границ и его размер – величина условная. Тем не менее можно характеризовать размер свободного атома орбитальным радиусом. Но практический интерес представляют обычно атомы и ионы в составе вещества (в молекуле, полимере, жидкости или твердом веществе), а не свободные. Поскольку состояния свободного и связанного атома существенно отличаются (и прежде всего их энергия), то должны отличаться и размеры.

Для связанных атомов тоже можно ввести характеризующие их размер величины. Хотя электронные облака связанных атомов могут существенно отличаться от сферических, размеры атомов принято характеризовать *эффективными (кажущимися) радиусами*.

Размеры атомов одного и того же элемента существенно зависят от того, в составе какого химического соединения, с каким типом связи находится атом. Например, для водорода половина межатомного расстояния в молекуле H_2 равна $0,74/2 = 0,37 \text{ \AA}$, а в металлическом водороде получается значение радиуса $0,46 \text{ \AA}$. Поэтому выделяют *ковалентные, ионные, металлические и вандерваальсовы радиусы*. Как правило, в концепциях эффективных радиусов межатомные расстояния (точнее, межъядерные) считают суммой радиусов двух соседних атомов, принимая атомы за несжимаемые шары. При наличии надёжных и точных экспериментальных данных о межатомных расстояниях (а такие данные уже в течение длительного времени доступны и для молекул, и для кристаллов с точностью до тысячных долей ангстрема) для определения радиуса каждого атома остаётся одна проблема – как распределить межатомное расстояние между двумя атомами. Понятно, что эта проблема может

быть решена однозначно только при введении дополнительных независимых данных или предположений.

5.1.1. Ковалентные радиусы

Наиболее очевидна ситуация с ковалентными радиусами для атомов, которые образуют неполярные двухатомные молекулы. В таких случаях ковалентный радиус составляет ровно половину межатомного расстояния. Так определены ковалентные радиусы галогенов, O, N, S и др. Ковалентный радиус углерода можно определить из межатомного расстояния в его ковалентном кристалле. Для алмаза это $1,54/2 = 0,77 \text{ \AA}$, и это значение совпадает с точностью $0,01 \text{ \AA}$ с межатомным расстоянием (или длиной связи) C–C в большинстве органических молекул*, что ещё раз подтверждает одинаковую природу связи углерода в молекулах и в алмазе. Аналогично можно определить ковалентные радиусы Si, Ge и др. Однако для C в графите радиус другой, существенно меньше – $1,42/2 = 0,71 \text{ \AA}$, что объясняется большей прочностью полуторных сопряжённых связей в графите по сравнению с σ -связями в алмазе. Точно так же различаются ковалентные радиусы O, N и вообще любых атомов, способных образовывать связи разной кратности. Собственно, этот вопрос уже упоминался при обсуждении строения молекулы азотной кислоты и нитрат-иона (см. подразд. 3.5, с. 73), но там обсуждение велось в терминах длин связей. Итак, ковалентный радиус атома существенно зависит от кратности связи, в которой он участвует. Например, для азота половина расстояния в N_2 равна $1,095/2 = 0,55 \text{ \AA}$, а половина межатомного расстояния N–N в молекуле NH_2-NH_2 составляет $1,46/2 = 0,73 \text{ \AA}$. Естественно, сравнивать ковалентные радиусы разных атомов для различной кратности связи совершенно некорректно. Столь подробный разбор элементарного вопроса оправдан тем обстоятельством, что, к сожалению, в приводимых в учебной литературе данных о ковалентных радиусах не всегда указывают, к какой кратности связи они отнесены.

В табл. 16 приведены величины ковалентных радиусов для неметаллов групп IVA–VIIA ПС.

* В тех, в которых углерод не участвует в полярных связях.

Таблица 16

Значения ковалентных радиусов (в Å)

C	0,77	N	0,73	O	0,74	F	0,71
двойн.	0,67		0,62		0,62		
тройн.	0,60		0,55				
Si	1,18	P	1,10	S	1,03	Cl	0,99
Ge	1,23	As	1,25	Se	1,16	Br	1,14
Sn	1,41	Sb	1,45	Te	1,43	I	1,33

Примечание. Для элементов 2-го периода в верхней строке – значения для одинарных, во второй – для двойных, в третьей – для тройных связей. Для остальных элементов все значения приведены для одинарных связей.

Из табл. 16 (по данным Дж. Кемпбелла, т. 1]) видно, что все основные закономерности, характерные для орбитальных радиусов – уменьшение радиуса по периоду слева направо и увеличение по подгруппе сверху вниз, выполняются и для ковалентных радиусов (естественно, сравнивать следует радиусы, отнесённые к одинаковой кратности связей).

Однако не все ковалентные радиусы, определённые делением пополам длины неполярной σ -связи, могут быть использованы как константы, не зависящие от природы соседних атомов, связанных с данным атомом в других молекулах. Прежде всего это относится к водороду. Половина межъядерного расстояния в молекуле H_2 составляет 0,37 Å, но сумма этого значения с ковалентным радиусом хлора (1,36 Å) на 0,08 Å больше экспериментального значения межъядерного расстояния в молекуле HCl. Такое же превышение наблюдается и для HF (длина связи 0,93 Å): $0,37 + 0,64 = 1,01$ Å. Отсюда можно было бы вывести значение $R_H = 0,29$ Å, однако рассмотрение других молекул даёт среднее значение ковалентного радиуса водорода 0,30 Å.

В табл. 16 фигурирует значение $R_N = 0,73$ Å, определённое из межатомного расстояния в молекуле NH_2-NH_2 , в которой атомы азота соединены неполярной связью. Но в других молекулах суммы ковалентных радиусов не совпадают с межатомными расстояниями; так, межатомное расстояние C-N в молекуле H_3C-NH_2 составляет 1,47 Å. Вычитание из последнего ковалентного радиуса углерода 0,77 Å даёт для ковалентного радиуса азота 0,70 Å. Найти объяснения этому различию можно (различие ЭО укорачивает связь C-N, а

взаимное отталкивание неподелённых пар в $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, наоборот, удлиняет), но это не так существенно.

Главное – усвоить, что ковалентный радиус – не число, а понятие. Поэтому не случайно для табл. 16 приведён источник данных. В других книгах можно найти несколько иные значения ковалентных радиусов, особенно для атомов второго периода ПС. Но не следует считать, что понятие ковалентного радиуса вообще бесполезно, оно весьма конструктивно при грамотном использовании. К сожалению, в литературе (особенно учебной) не всегда указывается, как именно получены те или иные значения ковалентных радиусов – из меж-атомных расстояний в некоторых конкретных молекулах (или кристаллах) или усреднением данных для широкого ряда молекул.

Сравним величины ковалентных и орбитальных радиусов (табл. 17).

Таблица 17

Орбитальные и ковалентные радиусы некоторых атомов (по [4])

Элемент	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S
$R_{\text{орб.}}, \text{Å}$	0,50	0,64	0,52	0,45	0,39	0,73	0,87	1,07	0,85
$R_{\text{ковал.}}, \text{Å}$	0,3	0,77	0,73	0,74	0,71	0,99	1,14	1,33	1,03

Для всех элементов (кроме H) ковалентные радиусы больше орбитальных, чего и следовало ожидать. Состояние связанных атомов в молекулах в некотором смысле похоже на возбуждённое состояние свободных атомов, по крайней мере, валентные электроны в молекулах находятся дальше от своих ядер, чем в свободных атомах в основном состоянии.

5.1.2. Ионные радиусы

Поскольку при н. у. затруднительно наблюдать молекулы с ионными связями и в то же время известно большое количество соединений, образующих ионные кристаллы, то, когда речь идёт об ионных радиусах, это почти всегда радиусы ионов в кристаллах. Межъядерные расстояния в кристаллах измеряют при помощи дифракции рентгеновских лучей с начала XX в., сейчас это точный и рутинный метод, имеется огромное количество достоверных данных. Но при определении ионных радиусов возникает та же проблема, что и для

ковалентных: как разделить межъядерное расстояние между соседними катионом и анионом?

Поэтому приходится использовать как минимум для одного иона независимые, обычно вычисленные значения ионных радиусов. Допущения, лежащие в основе этих вычислений, как правило, достаточно обоснованы. Так, в популярной системе ионных радиусов Полинга используются значения $R_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ и $R_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$.

Таблица 18

Ионные радиусы, в \AA

Ион	Г	П	Ш	Ион	Г	П	Ш
Cs^+	1,67	1,69	1,81	Rb^+	1,48	1,48	1,66
Ca^{2+}	0,94	0,99	1,14	Sr^{2+}	1,10	1,13	1,32
Ba^{2+}	1,29	1,35	1,49	Zn^{2+}	0,69	0,74	0,88
Al^{3+}	0,45	0,50	0,67	Br^-	1,96	1,95	1,82
Fe^{2+}	0,76	0,75	0,92	Cl^-	1,81	1,81	1,67
Fe^{3+}	0,53	–	0,79	F^-	1,33	1,36	1,19
K^+	1,33	1,33	1,52	H^-	1,54	2,08	–
La^{3+}	1,04	1,15	1,17	I^-	2,19	2,16	2,06
Li^+	0,68	0,60	0,90	O^{2-}	1,45	1,40	1,26
Mg^{2+}	0,65	0,65	0,86	S^{2-}	1,90	1,84	1,70
Na^+	0,98	0,95	1,16	Se^{2-}	2,02	1,98	1,84
Pb^{2+}	1,17	1,21	1,33	Te^{2-}	2,22	2,21	2,07

Примечание. Значения ионных радиусов по Гольшмидту (Г) и Полингу (П) – из Коттона Ф., Уилкинсона Дж., Современная неорганическая химия; по Шеннону-Прюитту (Ш) – из учебника М. Х. Карапетьянца, С. И. Дракина.

Систем (шкал) эффективных радиусов, включая ионные, известно довольно большое количество. Эти шкалы отличаются некоторыми исходными допущениями. Длительное время в кристаллохимии и геохимии были популярны шкалы Гольшмидта и Полинга. Известны шкалы Бокия, Ингольда, Мелвин-Хьюза, Слейтера и другие. В последнее время получила распространение шкала, предложенная физиками Шенноном и Прюиттом (1969), в которой границей между ионами считается точка минимума электронной плотности на линии, соединяющей центры ионов. В табл. 18 приведены значения ряда ионных радиусов по трём различным шкалам.

При использовании эффективных ионных радиусов следует понимать условность этих величин. Так, при сравнении радиусов в рядах, естественно, корректно использовать значения радиусов по какой-либо одной шкале, совершенно неправильно сравнивать величины, взятые для разных ионов из различных шкал.

Эффективные радиусы зависят от координационного числа, в том числе по чисто геометрическим причинам. Приведённые в табл. 18 данные относятся к кристаллической структуре типа NaCl, т. е. с КЧ = 6. Из-за геометрии для определения радиусов ионов с КЧ 12, 8 и 4 их нужно умножить на 1,12, 1,03 и 0,94 соответственно. При этом следует иметь в виду, что даже для одного и того же соединения (при полиморфном переходе) реальное изменение межатомного расстояния будет включать, кроме геометрического вклада, изменение, связанное с изменением собственно природы связи, т. е. «химический вклад». Естественно, опять возникает проблема разделения этого вклада на катион и анион. Но эти изменения обычно незначительны (если сохраняется ионная связь).

Основные закономерности изменения радиусов по ПС, обсуждённые в подразд. 2.4 для орбитальных и выше для ковалентных радиусов, справедливы и для ионных. Но конкретные значения эффективных ионных радиусов, как видно из табл. 18, могут существенно отличаться. Следует обратить внимание, что по более поздней и, вероятно, более реалистической системе Шеннона–Прюита радиусы катионов, как правило, больше, а анионов – меньше их традиционных значений (хотя изоэлектронные катионы всё равно значительно «меньше» анионов).

Размер ионов определяется силой притяжения внешних электронов к ядру, при этом эффективный заряд ядра меньше истинного из-за экранирования (см. п. 2.2.2). Поэтому орбитальные радиусы катионов меньше, а анионов – больше, чем нейтральных атомов, из которых они образовались. В табл. 19 сравниваются орбитальные радиусы нейтральных атомов и ионов с эффективными ионными радиусами по Гольдшмидту (из учебника Я. Угая). Отличие в орбитальных радиусах между атомом и ионом значительно больше для катионов, чем для анионов, так как для приведённых в таблице атомов при образовании катионов удаляются все электроны внешнего слоя, и число слоёв уменьшается на один. Такая ситуация характер-

на и для многих других (хотя и не всех) распространённых катионов. При образовании, например, аниона F^- число электронных слоёв не меняется и радиус почти не возрастает.

Таблица 19

Сравнение орбитальных и эффективных радиусов

Элемент	Li			Na	Na ⁺			Rb	Rb ⁺			F	F ⁻		
	орб.	орб.	эфф		орб.	орб.	эфф		орб.	орб.	эфф		орб.	орб.	эфф
R, Å	1,57	0,19	0,68	1,80	0,28	0,98	2,29	0,73	1,48	0,39	0,40	1,33			

Хотя сравнение двух условных величин, орбитальных и эффективных радиусов, условно вдвойне, интересно отметить, что эффективные ионные радиусы (независимо от используемой шкалы) в несколько раз превышают орбитальные радиусы ионов. Состояние частиц в реальных ионных кристаллах существенно отличается от свободных невзаимодействующих ионов, что понятно: в кристаллах каждый ион окружён и взаимодействует с шестью–восемью (минимум с четырьмя) противоположными ионами. Свободные двухзарядные (и тем более многозарядные) анионы вообще не существуют, состояние многозарядных анионов будет обсуждено в подразд. 5.2.

В ряду изоэлектронных частиц эффективные ионные радиусы будут уменьшаться с увеличением положительного заряда иона ($R_{Mg^{2+}} < R_{Na^+} < R_{F^-}$ и т. п.), как и орбитальные радиусы (разумеется, сравнение корректно в пределах одной и той же шкалы).

Радиусы ионов, имеющих электронные конфигурации благородных газов, существенно больше, чем у ионов, имеющих во внешнем слое d- или f-электроны. Например, радиус (по шкале Гольдшмидта) K^+ равен 1,33 Å, а Cu^+ из того же 4-го периода – 0,96 Å; для Ca^{2+} и Cu^{2+} различие составляет 0,99 и 0,72 Å, для Rb^+ и Ag^+ 1,47 и 1,13 Å соответственно и т. п. Причина состоит в том, что при переходе от s- и p-элементов к d-элементам существенно возрастает заряд ядра при сохранении количества электронных слоёв и притяжение электронов ядром усиливается. Этот эффект называется *d-сжатием*; наиболее ярко он проявляется для f-элементов, для которых называется *лантаноидным сжатием*: ионный радиус уменьшается по семейству лантаноидов от 1,15 для Ce^{3+} до 1,00 Å для Lu^{3+} (шкала Шеннона–Прюита). Как уже упоминалось в под-

разд. 4.2, уменьшение радиуса приводит к большему поляризующему действию и меньшей поляризуемости. Однако ионы с 18-электронной оболочкой (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ и др.) имеют большую поляризуемость по сравнению с ионами, имеющими благородногазовые оболочки. И если в кристаллах с благородногазовыми оболочками (NaF , $MgCl_2$ и др.) поляризация в основном односторонняя (поляризуются анионы под действием катионов), то для 18-электронных появляется дополнительный поляризационный эффект за счёт поляризации катионов анионами, что приводит к усилению их взаимодействия, упрочнению связи, уменьшению межатомных расстояний. Например, ионный радиус Ag^+ по Шеннону–Прюитту равен 1,29 Å, что сопоставимо с 1,16 и 1,52 Å для Na^+ и K^+ соответственно. Но за счёт дополнительного поляризационного эффекта межатомные расстояния в $AgCl$ (2,77 Å) меньше, чем даже в $NaCl$ (2,81 Å). (Стоит заметить, что этому эффекту можно дать объяснение и с несколько иной позиции – увеличения ковалентного вклада в связь для $AgCl$, но по большому счёту это одно и то же.)

Ещё раз напомним, что в реальных веществах не существует одноатомных ионов с зарядом более чем 3 ед. СГСЕ; все приводимые в литературе значения их радиусов – вычисленные. Например, эффективный радиус хлора (+7) в $KClO_4$ близок к значению ковалентного радиуса (0,99 по большинству шкал) и гораздо больше ионного ($R_{Cl^{7+}} = 0,26$ Å по Бокию, 0,49 Å по Ингольду).

Не существует в веществах и свободного протона H^+ , поляризующее действие которого из-за сверхмалых размеров было бы огромным. Поэтому протон всегда локализуется на какой-либо молекуле – например, на воде, образуя многоатомный ион H_3O^+ «нормальных» размеров.

5.1.3. Металлические радиусы

Само по себе определение металлических радиусов не представляет проблем – достаточно измерить межъядерное расстояние в соответствующем металле и поделить пополам. В табл. 20 приведены некоторые металлические радиусы (из-за одинакового алгоритма определения ковалентных и металлических радиусов последние в некоторых источниках фигурируют как ковалентные).

Для правильного использования металлических радиусов, как и ионных, следует учитывать КЧ. Относящиеся к КЧ = 12 данные табл. 20 (и любые другие) для применения к атомам с КЧ 8, 6 и 4 следует умножить на 0,97, 0,96 и 0,88 соответственно.

Таблица 20

Значения металлических радиусов (в Å)

Элемент	Li	Na	K	Cs	Mg	Al	Fe	Pb	La	
R	металлич.	1,55	1,89	2,36	2,68	1,60	1,43	1,26	1,75	1,87
	ионный	0,60	0,95	1,33	1,69	0,65	0,50	0,75*	1,21	1,15

* Для Fe²⁺.

Примечание. Ионные радиусы – по Полингу, по данным М. Х. Карапетьянца, С. И. Дракина.

Для металлических радиусов, как и для орбитальных, ковалентных и ионных, наблюдается уменьшение по периоду и увеличение по подгруппе. При этом увеличение радиуса при переходе в побочных подгруппах от элемента 4-го периода к 5-му существенное ($R_{Zr}/R_{Ti} = 1,60/1,46 = 1,10$), а при переходе от 5-го периода к 6-му незначительное (а иногда происходит даже некоторое уменьшение радиуса; например, $R_{Zr}/R_{Hf} = 1,60/1,59 = 0,99$). Внутри семейства лантаноидов также отмечается (с некоторыми отклонениями) уменьшение радиуса (от 1,83 Å для Ce до 1,74 Å для Lu). Это проявление описанного выше в 5.1.2 d- и лантаноидного сжатия, которое характерно не только для ионных, но и для орбитальных и металлических радиусов.

Металлические радиусы (в отличие от ковалентных и ионных) близки к соответствующим орбитальным. По сравнению с соответствующими эффективными радиусами катионов металлические значительно больше. Ковалентные радиусы щелочных металлов (половина межатомного расстояния в молекулах M₂, имеющих в небольших количествах в парах этих металлов) имеют промежуточные между металлическими и ионными значения (Li – 1,23 Å, Cs – 2,35 Å).

Как и ионные, металлические радиусы меняются при изменении структуры. Так, для различных полиморфных модификаций железа R = 1,26 Å (γ-Fe, КЧ = 12) или R = 1,24 Å (α-Fe, КЧ = 8).

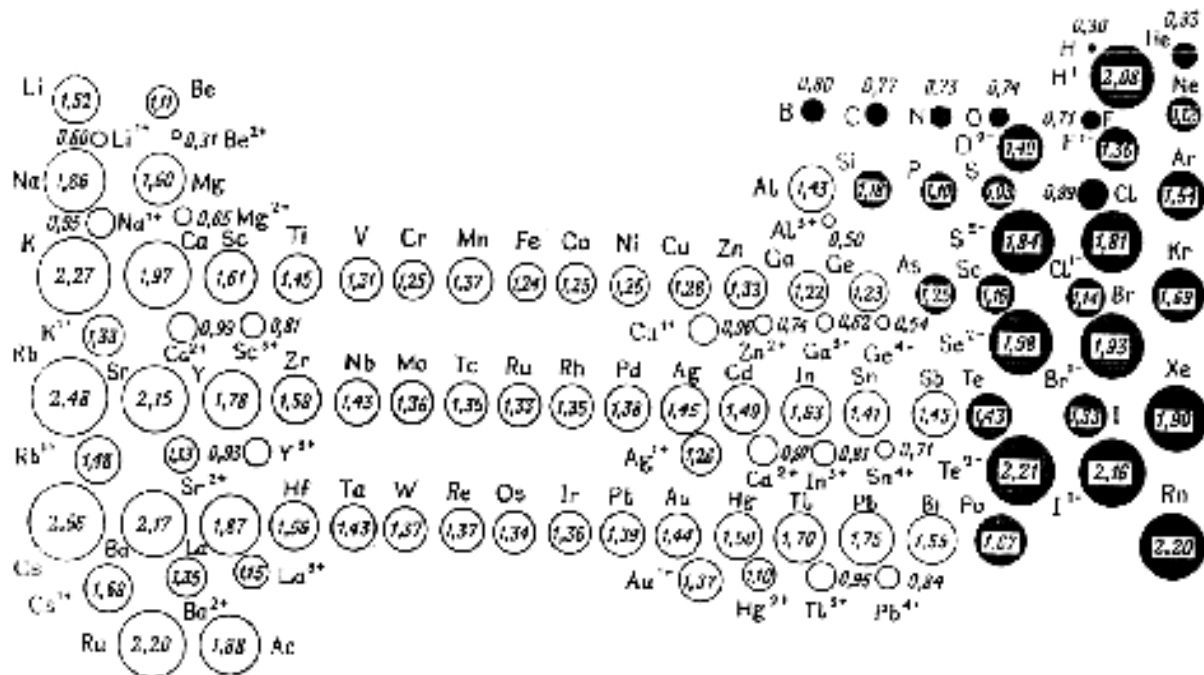


Рис. 42. Эффективные радиусы атомов и ионов. Радиусы кружков в масштабе соответствуют эффективным радиусам.

Белые кружки относятся к металлам, чёрные – к неметаллам

5.1.4. Вандерваальсовы радиусы

Вандерваальсовы радиусы можно определить, если измерить в кристалле расстояния между атомами, когда не существует никакой химической связи между ними. Иначе говоря, атомы принадлежат разным молекулам, которые связаны только вандерваальсовым взаимодействием. Поскольку для разных соединений расстояния между атомами (например, O и O; или N и O и т. п.) могут сильно отличаться, логично принять за вандерваальсовый радиус величину, относящуюся к наименьшему возможному расстоянию (но без химической связи).

Простейший случай – кристаллы благородных газов, группа VIIA ПС. В этом случае, как для определения металлических радиусов, достаточно поделить пополам экспериментально измеренное межатомное расстояние. Например, для Kr $R_{\text{вдв}} = 2,00 \text{ \AA}$, что примерно совпадает с величиной ионного радиуса изоэлектронной частицы – Kr^- ($1,95 \text{ \AA}$ по Полингу). Для самого брома (и других элементов группы VIIA) наименьшее расстояние в кристалле между несвязанными (принадлежащими разным соседним молекулам) атомами равно $1,95 \text{ \AA}$ (при ковалентном радиусе Br $1,14 \text{ \AA}$).

В случае кристаллов, образованных молекулами с постоянными дипольными моментами, ориентационное и индукционное взаимодействие вносит свой, зависящий от величин дипольных моментов и поляризуемости вклад в связывание молекул. Соответственно и наименьшие расстояния между одними и теми же несвязанными атомами для разных соединений (и даже полиморфных модификаций) отличаются. Возникает уже обсуждённая выше при рассмотрении ковалентных и ионных радиусов проблема разделения межатомного расстояния на два радиуса со всеми сопутствующими осложнениями и способами их преодоления. В итоге оказалось возможным получить набор вандерваальсовых радиусов, вычисленный Полингом, который хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 21, по данным Ф. Коттона, Дж. Уилкинсона, Современная неорганическая химия).

Естественно, что величины вандерваальсовых радиусов существенно больше соответствующих ковалентных.

При рассмотрении органических соединений в конденсированных фазах вводят эффективные радиусы групп атомов. Так, эффективный вандерваальсовый радиус метильной группы ($-\text{CH}_3$) равен $2,0 \text{ \AA}$, половина толщины бензольного кольца $1,85 \text{ \AA}$.

Таблица 21

Вандерваальсовы радиусы атомов некоторых неметаллов

Элемент	H	N	P	O	S	Se	F	Cl	I
$R_{\text{вдв}}, \text{ \AA}$	1,2	1,5	1,9	1,40	1,85	2,00	1,35	1,80	2,15

На рис. 41 для наглядности приведены в масштабе эффективные радиусы атомов и ионов большинства элементов. Понятно, что сравнивать их следует с учётом того, что для металлов (кружки не заштрихованы) приведены металлические радиусы, для благородных газов – вандерваальсовы, а для остальных неметаллических элементов – ковалентные, относящиеся к одинарным связям. Для ионных радиусов использована шкала Полинга.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое *орбитальные* и *эффективные радиусы*?
2. В чем отличие между радиусом дробинки и атома или иона?
3. В каких случаях ковалентный радиус равен половине длины связи, в каких нет?
4. Почему ковалентный радиус не является константой? От каких факторов он зависит?
5. Предскажите изменение ковалентного радиуса в рядах S-Se-Te-Po и Si-P-S-Cl.
6. Предскажите изменение орбитального радиуса в ряду $\text{F}^+ - \text{F} - \text{F}^-$.
7. Предскажите изменение эффективного ионного радиуса в ряду $\text{F}^- - \text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^3$.
8. Предскажите изменение эффективного ионного радиуса в ряду $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$.
9. Предскажите, какие металлические радиусы отличаются в большей степени – $R_{\text{Ca}}/R_{\text{Mg}}$ или $R_{\text{Ra}}/R_{\text{Ba}}$?
10. Почему для металлических элементов не приводят значений вандерваальсовых радиусов?
11. Сравните ковалентный и вандерваальсовый радиус атома.

5.2. Эффективные заряды атомов

При образовании химической связи происходит перераспределение электронной плотности, и в случае полярной связи атомы оказываются электрически заряженными. Эти заряды называют эффективными. Они характеризуют разницу между числом электронов, принадлежащих свободному и связанному атому. Так как при образовании связи электроны обобществляются и принципиально принадлежат обоим связанным атомам, при разделении зарядов по атомам возникают примерно те же проблемы, что и при разделении межатомного расстояния.

В настоящее время имеются различные расчётные и экспериментальные методы определения эффективных зарядов атомов, в частности полученные рентгеноспектральным методом. При этом данные разных источников могут отличаться на 0,1–0,3. Таким образом, эффективные заряды (как и эффективные радиусы) нельзя рассматривать в качестве некоей абсолютной меры электрического заряда атомов в веществе. Всё же они позволяют глубже понять строение веществ и природу связи в них. Только в предельном случае ионной связи эффективные заряды могут быть равны степеням окисления, в любых реальных веществах они меньше (по модулю).

В табл. 22 приведены значения эффективных зарядов δ (по Базанову) для некоторых галогенидов щелочных металлов – типичных ионных кристаллов.

Таблица 22

Эффективные заряды в некоторых ионных кристаллах

Вещество	CsF	CsCl	NaF	NaCl	LiF	LiCl	LiI
$\Delta ЭО$	3,3	2,3	3,1	2,1	3,0	2,0	1,5
δ	0,88	0,87	0,94	0,74	0,83	0,72	0,55

Примечание. $\Delta ЭО$ – разность электроотрицательностей

Для этих кристаллов *степень ионности связи* довольно высока, более 70 % (кроме LiI), причём, по другим данным, она ещё выше. Самым ионным соединением оказывается не имеющей наибольшую $\Delta ЭО$ CsF, а фторид натрия. Это связано с большим ионным радиусом Cs, из-за чего расстояния катион–анион в CsF больше, чем в

NaF, и соответствующим различием в поляризующем действии катионов. И всё же даже в самом ионном из всех кристалле, фториде натрия, эффективные заряды не превышают 98–99 % (по самым высоким оценкам).

Ещё более выражен ковалентный вклад в химическую связь в остальных ионных кристаллах – оксидах, сульфидах, гетеродесмических кристаллах. Табл. 23 демонстрирует постепенный переход от ионной связи к практически неполярной ковалентной для высших оксидов элементов 3-го периода ПС.

Таблица 23

Эффективные заряды атомов в оксидах (по Н. С. Ахметову)

Оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
ΔЭО	2,6	2,3	2,0	1,7	1,4	1,0	0,5
δ _O	0,81–	0,42–	0,31–	0,23–	0,13–	0,06–	0,01–
δ _э	0,41+	0,42+	0,47+	0,46+	0,33+	0,18+	0,04+
% ионности	41	21	16	12	6,5	3	0,3
Темп. плавл., °С	1132	2825	2053	1728*	422	62	–90

* Для одной из кристаллических модификаций.

Даже в оксидах щелочных металлов не существует ионов O²⁻, эффективный заряд кислорода не превышает 1 (0,9 в самом ионном из оксидов – Cs₂O), а степень ионности связи – 50 %. Тем не менее, несмотря на большой ковалентный вклад, оксиды натрия, магния, алюминия (скорее по совокупности других свойств, чем по зарядам атомов – слабой выраженности направленности связи; например, MgO имеет структуру типа NaCl, с КЧ = 6 и др.) классифицируют как ионно-ковалентные.

Хотя, по другим данным (см. Угай Я. Общая химия), эффективный заряд кремния существенно выше и достигает в диоксиде +0,99, совокупность свойств, о которых говорилось в подразд. 4.1, позволяет классифицировать SiO₂ как типично ковалентное соединение.

Оксиды серы и хлора – типичные молекулярные соединения, образуют непрочные молекулярные кристаллы (что видно по приведённым низким температурам плавления и кипения). P₂O₅ имеет промежуточный, ковалентно-молекулярный тип связи.

Если даже для O величина эффективного заряда не превышает 1, то для менее электроотрицательной S в сульфидах она ещё меньше, а ковалентный вклад больше. Исследования эффективных зарядов показывают отсутствие в природе многозарядных одноатомных анионов, о чём уже говорилось выше. Однако, по некоторым данным, многозарядные катионы существуют. По данным учебника Н. С. Ахметова, эффективный заряд хрома в CrCl_2 (степень окисления +2) равен +1,9. В то же время в CrCl_3 (степень окисления +3) он равен +1,3, а в K_2CrO_4 (степень окисления +6) только +0,2. Для марганца (VII) в KMnO_4 эффективный заряд равен 0,3 (~ 4 % от степени окисления), и т. п.

На рис. 43 на примере молекулы HCl в масштабе наглядно представлено распределение электронной плотности. Межатомное расстояние $1,27 \text{ \AA}$ распределено здесь на ковалентные радиусы как $R_{\text{H}} = 0,28$ и $R_{\text{Cl}} = 0,99 \text{ \AA}$. Укорочение межатомного расстояния вследствие образования ковалентной связи (по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов) составляет $1,7 \text{ \AA}$ – это очень большая величина

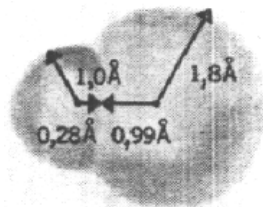


Рис. 43. Электронная плотность для молекулы HCl (по [6])

для мира атомов и молекул. Иначе можно сказать, что электронные оболочки H и Cl перекрываются на $\sim 1,7 \text{ \AA}$ – чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

Можно было бы предположить, что условная граница полусфер электронной плотности, противоположных области связывания, будет расположена на расстояниях, равных ван-дер-ваальсовым радиусам атомов, т. е. $1,2$ и $1,8 \text{ \AA}$. Однако реально эти расстояния несколько (в сумме на $0,2 \text{ \AA}$ короче) – $1,0$ и $1,8 \text{ \AA}$ для H и Cl соответственно. Объяснение в том, что эффективные заряды H и Cl равны $+0,2$ и $-0,2$, молекула представляет собой диполь. Вследствие поляризации её размеры сокращаются и радиусы атомов (в «несвязанной» части молекулы) оказываются меньше ван-дер-ваальсовых.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое *эффективный заряд атома*?
2. Может ли эффективный заряд превышать (по модулю) степень окисления атома?

3. Что такое *степень ионности связи*?
4. Как связаны разность электроотрицательностей и степень ионности связи?
5. Может ли Ti в CaTiO_3 иметь эффективный заряд +4? Ca иметь эффективный заряд +2? O иметь эффективный заряд -2?
6. Исходя из того, что предельный эффективный заряд кислорода в оксидах равен ~ -1 , оцените эффективные заряды катионов и степень ионности связи в оксидах разного состава: M_2O , MO, M_2O_3 .
7. Предскажите изменение характера связи в ряду высших фторидов элементов 3-го периода, от NaF до SF_6 .

5.3. Валентность

В общем валентность характеризует способность атомов элемента образовывать соединения, содержащие определённый состав (определённые соотношения количества разных элементов в соединении). Часто в литературе под этим термином понимается ковалентность. И всё же использование такого широкого понятия (или скорее даже концепции) при обсуждении конкретных вопросов неудобно. В настоящем пособии выделены несколько конкретных аспектов валентности, напомним их для сопоставления и обобщения: *ковалентность; степень окисления; координационное число; стерическое число*. Наиболее важны три первых, но и СЧ полезно при анализе геометрии многоатомных частиц. В табл. 24 проведено сопоставление этих четырёх понятий для некоторых соединений – как молекулярных, так и кристаллических с различным типом связи.

Понятие ковалентности применимо только к атомам, образующим ковалентные связи, и поэтому неприменимо к ионным и металлическим кристаллам. При применении этого понятия к частицам с сопряжёнными связями (HNO_3 , MnO_4^- и т. п.) возникают некоторые проблемы, которые можно решить при помощи резонансных структур (3.5) либо приписывания некоторым атомам заряда. В этом случае для MnO_4^- либо минус на одном из атомов O, тогда его ковалентность 1, остальных 2, марганца 7 (как в табл. 24), либо минус на марганце (что менее реалистично), тогда ковалентность Mn^- равна 8, каждого O – 2. При любом рассмотрении СЧ ЦА марганца равно

$4 + 0 = 4$ и предсказывается тетраэдрическая геометрия иона, что подтверждается экспериментально.

Таблица 24

Различные аспекты валентности

Соединение (частица)	Степени окисления	Ковалентности	КЧ	СЧ ЦА
Cl ₂	0	1	1	– (нет ЦА)
HCl	+1; –1	1; 1	1; 1	– (нет ЦА)
ClF	+1; –1	1; 1	1; 1	– (нет ЦА)
NaCl _(кр.)	+1; –1	Нет	6; 6	Нет
NaN _(кр.)	+1; –1	Нет	6; 6	Нет
CH ₄	–4; +1	4; 1	4; 1	4
C ₂ H ₂	–1; +1	4; 1	2; 1	2
(CH ₂) _n (полиэтилен)	–2; +1	4; 1	4; 1	4
C _(алмаз)	0	4	4	4
C _(графит)	0	3	3	4
γ-Fe	0	Нет	12	Нет
NH ₃	–3; +1	3; 1	3; 1	4
NH ₄ ⁺	–3; +1	4 (N ⁺); 1	4; 1	4
HNO ₃	+1; +5; –2	1; 4 (N ⁺); 2 (O); 1 (O [–])	1; 3 (N); 2 (O _{мост.}); 1 (O _{конц.});	3 (N); 2 (O)
H ₂ O ₂	+1; –1	1; 2	1; 2	4
CaCO ₃ (кальцит)	+2; +4; –2	4 (C); 2 (O); у Са нет	6 (Са, по O); 3 (C, по O); 3 (O - 2 Са и 1 C);	3 (C)
FeS ₂ (пирит)	+2; –1	2 (только у S)	6 (Fe, по S); 1 (S, по S) или 3 (S, 1 S и 2 Fe)	– (нет ЦА)
MnO ₄ [–]	+7; –2	7; 2 и 1 (O)	4; 1	4
(SiO ₃) _n ^{2n–}	+4; –2	4; 2	4; 2	4
Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	+2; +3; +4; –2	4 (Si); 2 (O); у Be и Al нет	4 (Si и Be); 6 (Al); 2 (O);	4 (Si);

Степень окисления – универсальное понятие, применимо к любым веществам. Для атомов в простых веществах равна 0. В бинарных соединениях атому с большей ЭО приписывается отрицатель-

ное, с меньшей – положительное значение степени окисления. Степень окисления водорода в большинстве соединений +1 (кроме бинарных и некоторых других соединений H с менее электроотрицательными, чем он сам, металлами). Степень окисления кислорода –2, кроме фторидов (+2 в OF₂ и +1 в O₂F₂) и соединений, в которых имеются связи O–O (например, H₂O₂) – у участвующих в этих связях атомов O степень окисления –1.

Поскольку это понятие формальное, то вполне допустимо и даже иногда удобно приписывать атомам дробные значения степеней окисления, например при уравнивании окислительно-восстановительных реакций. Так, в оксиде железа Fe₃O₄ реально имеется железо в различных состояниях: Fe(II)O·Fe(III)₂O₃, но при уравнивании реакций вполне можно считать степень окисления Fe(+8/3). В содержащем связь O–O K₂S₂O₈ степени окисления K(+1), S(+6), шести атомов O(–2), двух (–1), но можно для уравнивания формально приписать сере степень окисления +7, оставив за всеми кислородами –2.

Понятие координационного числа также применимо к атомам или ионам в любых веществах или частицах. Это число ближайших к атому соседних атомов (в химии часто говорят – число атомов в первой координационной сфере). Так как энергия связи растёт с уменьшением межатомного расстояния, КЧ показывает число атомов, непосредственно связанных с выделенным атомом. Не обязательно все ближайшие соседи находятся на точно одинаковом расстоянии; например, в кристалле CuSO₄·5H₂O на кратчайшем расстоянии от меди находятся четыре атома O из координирующих медь молекул воды и на несколько большем – ещё два O из сульфат-ионов. В данном случае считают КЧ_{Cu} = 6 или 4 + 2. В некоторых случаях для немолекулярных веществ определение КЧ может оказаться неоднозначным. Так, для структуры пирита формально КЧ_S = 1, так как ближайший к сере атом один – вторая сера из дисульфид-иона. Но в табл. 24 мы привели КЧ_S = 3 = 1 + 2, учитывая и ближайшие к сере атомы Fe, так как они координируются только серой, и было бы нелогично учитывать координацию железа серой и не учесть координацию серы железом (хотя всё это условно).

Стерическое число применимо только к атомам, образующим ковалентные связи, и полезно для рассмотрения геометрии частиц.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определения понятиям: *степень окисления*; *ковалентность*; *координационное число*; *стерическое число*.
2. Определите ковалентность, степень окисления и КЧ для: H_2S ; H_2S_2 ; H_2SO_3 ; $\text{KCl}_{\text{кр.}}$ (структура типа NaCl); ClO_3^- ; $\text{Si}_{\text{кр.}}$; $\text{SiO}_2_{\text{(кр.)}}$; $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
3. Приведите примеры соединений, для которых значения ковалентности и степеней окисления совпадают и для которых не совпадают. В каких случаях они не совпадают?
4. В каких случаях значения КЧ и СЧ совпадают, в каких нет? Приведите примеры.
5. Приведите примеры трёх соединений, в которых Н находится в трёх различных степенях окисления; О – в четырёх.

5.4. Энергия связи

Величина энергии – важнейшая характеристика связи, определяющая устойчивость веществ к нагреву, освещению, механическим воздействиям, реакциям с другими веществами*. Существуют различные методы экспериментального (главным образом спектроскопия и измерение тепловых эффектов реакций) и расчётного определения энергий связи.

Понятие энергия связи уже было введено в подразд. 3.1 для двухатомных молекул. Обобщим его на многоатомные частицы и обсудим некоторые закономерности, влияющие на величину энергии связи.

Прежде всего, для ковалентной связи величина энергии возрастает (а длина уменьшается) с увеличением кратности – это уже обсуждено выше в пп. 3.5, 5.1. Поэтому наиболее прочные двухатом-

* Вместе с этим нельзя абсолютизировать величину энергии связей (точнее, изменения энергии при превращении); определённую роль играет изменение энтропии, которая здесь не рассматривается. Наиболее устойчивое состояние достигается не при минимуме энергии, а при минимуме термодинамических потенциалов. Для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, – это минимум энергии Гиббса $G = E - TS + pV$, где E – внутренняя энергия, S – энтропия, p – давление, V – объём.

ные молекулы – это те, которые имеют тройную связь N₂ и CO (942 и 1070 кДж/моль соответственно).

Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрывания (взаимного проникновения) АО взаимодействующих атомов (так называемого интеграла перекрывания, возрастающего с увеличением $\psi_1\psi_2$. По этой причине с увеличением размера электронных облаков АО (и соответственно с уменьшением степени перекрывания) энергия ковалентной связи падает. Поэтому прочность π -связей ниже, чем σ -связей.

Поэтому же уменьшается энергия связи с увеличением радиуса атомов (и орбитального, и ковалентного) в рядах однопериодных молекул – от H₂ к K₂ (s-s-перекрывание), от Cl₂ к I₂ (p-p- перекрывание), от HF к HI (s-p- перекрывание) (табл. 25). Особенно заметно уменьшается с увеличением эффективного размера атомов π -перекрывание, наибольшее для малых атомов 2-го периода. Из-за этого, а также потому, что для атомов 3-го и последующих периодов имеется отсутствующий для 2-го периода вклад в связь дативного взаимодействия (рассмотренного в подразд 3.3, с. 66), большие атомы менее склонны к образованию π -связей.

Таблица 25

Энергии связи двухатомных молекул в газе (Н. Н. Павлов)

Молекула	H ₂	Li ₂	Na ₂	K ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	HF	HCl	HBr	HI
E _{св.} , кДж/моль	435	107	71	50	159	242	192	150	560	426	364	293

В табл. 25 исключением из указанной выше закономерности кажется F₂. Дело в том, что у F, в отличие от остальных галогенов, нет d-АО и отсутствует дативное взаимодействие.

Увеличение полярности (при прочих равных условиях) часто приводит к увеличению энергии связи. Так, для молекулы KCl с ионной связью энергия связи равна 423 кДж/моль, тогда как для неполярных K₂ и Cl₂ 50 и 242 кДж/моль соответственно.

Энергия гетеролитического разрыва связи (на ионы) всегда выше, чем гомолитического (на атомы). Последний процесс (на примере HCl) можно представить как сумму трёх процессов – гомолитической диссоциации (1), отрыва электрона от первого атома (2) и его присоединения ко второму (3):

- (1) $\text{HCl} = \text{H} + \text{Cl} + E_{\text{д}}$;
- (2) $\text{H} = \text{H}^+ + e + I(\text{H})$;
- (3) $\text{Cl} + e = \text{Cl}^- + E_{\text{е}}(\text{Cl})$.

Поэтому и энергия гетеролитического разрыва связи равна сумме энергий процессов (1)–(3) (закон Гесса): $E = E_{\text{д}} + I(\text{H}) + E_{\text{е}}(\text{Cl}) = 426 + 1312 - 349 = 1389$ кДж/моль, что для HCl примерно в 3 раза больше, чем для гомолитического разрыва.. Самое большое по величине сродство к электрону как раз у хлора (349 кДж/моль); самый малый потенциал ионизации (для Cs) равен 375 кДж/моль. Следовательно, для любой двухатомной молекулы энергия гетеролитического разрыва связи будет больше, чем гомолитического*.

При переходе к двухатомным частицам понятие энергии связи теряет однозначность. Например, можно измерить энергии последовательного отрыва атомов водорода от молекулы аммиака:

- (1) $\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H} + E_1$;
- (2) $\text{NH}_2 = \text{NH} + \text{H} + E_2$;
- (3) $\text{NH} = \text{N} + \text{H} + E_3$.

Эти энергии последовательно понижаются: $E_1 = 438$, $E_2 = 384$, $E_3 = 351$ кДж/моль, что в сумме даёт 1197 кДж/моль на три связи. Поскольку все атомы H в аммиаке эквивалентны, то и связи одинаковы. Логично приписать энергии связи N–H в молекуле NH₃ среднее значение – 399 кДж/моль. Ситуация усложняется, если связи в частице неэквивалентны. Проблему решают так же, как и для ковалентных радиусов: определяют и усредняют значения энергии связи в однотипных соединениях (например, усреднённая энергия связи C–H в алканах равна 420, C–C-связи 360 кДж/моль и т. п.). Конечно, энергия связи C–H, например, в CH₃Cl несколько отличается от её энергии в CH₄, но эти отличия обычно не очень значительные.

Для кристаллов введено аналогичное энергии связи понятие **энергии кристаллической решётки**. Это энергия, выделяющаяся при процессе образования кристалла из его структурных составляющих – удалённых на бесконечное расстояние невзаимодействующих атомов (для ковалентных и металлических кристаллов), ионов или молекул для ионных и молекулярных соответственно.

* Речь идёт о газофазном процессе; энергетика диссоциативного растворения другая из-за взаимодействия с частицами растворителя.

Наиболее важен случай ионных решёток. Для них (на примере KCl) энергия решётки – это энергия процесса $K^+_{(газ)} + Cl_{(газ)} = KCl_{(крист.)}$ (или энергия, затрачиваемая при обратном процессе).

Как уже обсуждалось в п. 4.1.2, эта энергия для ионных кристаллов сопоставима, а для кристаллов из многозарядных ионов выше типичных энергий ковалентной связи (например, для CaF_2 , LiF, NaF, KCl и CsI 2610, 1030, 905, 795 и 602 кДж/моль соответственно). Энергия решётки молекулярных кристаллов на 2–3 порядка ниже (15, 10, 1,0, 0,1 кДж/моль для He , CH_4 , H_2 , Ne соответственно). Энергия решётки льда (кристалл с водородными связями) промежуточная – 50 кДж/моль. Энергия решётки металлических кристаллов отличается примерно на порядок – от 78 кДж/моль для самого типичного металла цезия до 500 кДж/моль для ванадия, имеющего промежуточный, ковалентно-металлический характер связи.

Рассмотрим теперь химическую связь в терминах сил, действующих на связанные частицы (атомы или ионы).

Для определённости рассмотрим сближение пары разноимённых ионов. Их притяжение описывается законом Кулона (сила $F_{пр} = q_1q_2/r^2$, энергия притяжения $E_{пр} = -C/r$, где q_1 и q_2 – заряды, C – некоторая константа). При сближении ионов сила и энергия притяжения растут. Однако (при достаточно малых расстояниях) возникает сила отталкивания, складывающаяся из отталкивания электронных оболочек и ядер (рис. 44). Сила отталкивания растёт с уменьшением r сильнее, чем падает сила притяжения (она хорошо аппроксимируется функцией $F_{отт} = C'/r^n$, где $n > 2$), поэтому на кривой расстояние – потенциальная энергия существует минимум. Этому минимуму соответствуют равновесная длина связи $l_{св}$ *

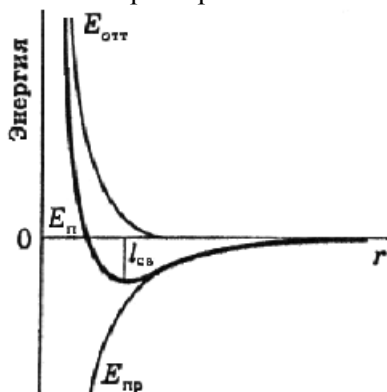


Рис. 44. Полная потенциальная энергия $E_{п}$ как функция расстояния между частицами r

* Реально атомы испытывают колебания, амплитуда которых примерно 0,01 Å или ~ 1 % от $l_{св}$.

по оси r и энергия связи по ординате. За ноль энергии обычно принимают энергию находящихся на бесконечном расстоянии невзаимодействующих частиц, поэтому энергия связи всегда отрицательна.

Качественно вид кривой не меняется и для взаимодействия связанных ковалентной связью атомов, и для вандерваальсового взаимодействия молекул. Конечно, функциональные зависимости сил и энергий притяжения для них другие. Для вандерваальсового взаимодействия хорошо подходит выражение $E_{\Sigma} = E_{\text{пр}} + E_{\text{отт}} = -C/r^6 + B/r^{12}$ (так называемый потенциал Леннарда–Джонса). К сожалению, и экспериментальное, и особенно расчётное определение вида функциональной зависимости силы (и соответственно энергии) взаимодействия для ковалентной связи представляет пока (в общем) нерешённую задачу.

Вопросы для самопроверки

1. Предскажите изменение энергии связи C–N в ряду H_3CNH_2 , H_2CNH , HCNH .
2. Предскажите изменение энергии связи в ряду O_2 , S_2 , Se_2 .
3. Предскажите изменение энергии связи в ряду одинарных связей C–C, C–N, C–O.
4. Почему устойчивость соединений уменьшается в ряду CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 ?
5. Почему в газообразном состоянии азот представлен очень устойчивыми двухатомными молекулами, а для его аналога фосфора характерны тетраэдрические молекулы P_4 ?
6. Почему CO_2 при н. у. – газ, а его аналог SiO_2 – кристалл с высокой температурой плавления?
7. Почему энергия гетеролитического разрыва связи для двухатомной молекулы всегда больше, чем для гомолитического?
8. Будут ли одинаковы энергии последовательного отрыва атомов H от молекулы C_2H_6 ?
9. Почему энергия решётки падает в ряду от LiCl к CsCl ?
10. Почему энергия решётки растёт в ряду NaF , MgF_2 , AlF_3 ?
11. Почему энергия решётки растёт в ряду от He к Rn?

5.5. Химическая связь и Периодическая система элементов

Рассмотрим закономерности строения и свойств некоторых простых веществ и простейших соединений, определяемые электронным строением их атомов. Атомы благородных газов (группа VIIIA) имеют полностью заполненные электронные оболочки (октет) и не имеют неспаренных электронов в основном состоянии для образования ковалентных связей. Так как их атомы самые малые (в своём периоде), их потенциалы ионизации – самые большие (особенно для He, Ne и Ar), то и энергия возбуждения электронов (на уровень с большим n) требует больших затрат энергии. Поэтому соединения He, Ne и Ar не получены, известны только ковалентные соединения Xe и Kr.

Благородные газы могут конденсироваться только благодаря дисперсионному диполь-дипольному взаимодействию, которое тем сильнее, чем больше поляризуемость, увеличивающаяся с размером атомов. Температуры их плавления и кипения возрастают сверху вниз от -272 и -269 для He до -71 и -62 °C для Rn, энергии решётки от $0,1$ до 19 кДж/моль. Связь ненаправленная, ненасыщенная – структуры плотноупакованные, КЧ = 12 (см. рис. 32, с. 101).

Элементы группы VIIA – галогены, с максимальной ковалентностью 7 (кроме F), степенью окисления от -1 до $+7$ (кроме F), могут образовывать оксиды до $\text{Э}_2\text{O}_7$, соединения с водородом ЭН, фториды до ЭF_7 .

Для группы VIIA наличие одного неспаренного электрона в основном состоянии атома (ns^2np^5) обуславливает возможность образования атомами галогенов одной σ -связи и, следовательно, двухатомной молекулы. Энергии связи приведены в табл. 25, с. 156, их изменение обсуждено в подразд. 5.4.

Незавершённость электронной оболочки, которой не хватает до октета одного электрона, обуславливает склонность галогенов к образованию однозарядных анионов; величины их сродства к электрону наибольшие (по модулю; для хлора $E_e = -349$ кДж/моль).

Связь между молекулами вандерваальсовая и, как и для подгруппы VIIA, по рассмотренной выше причине возрастают энергии решётки и как следствие $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ галогенов сверху вниз по ПС от -259 и -253 для F_2 до $+244$ и $+309$ °C для At_2 . Здесь I_2 (кристалличе-

ская структура показана на рис. 31, с. 101) и особенно At_2 следует рассматривать как кристаллы с промежуточным характером связи – молекулярно-ковалентные. Образование молекулярных кристаллов приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле по сравнению с газообразным состоянием: возникновение вандерваальсовых связей ослабляет ковалентные. Для тяжёлых галогенов за счёт увеличения поляризуемости прочность межмолекулярной связи больше, чем для лёгких. Поэтому относительное ослабление внутримолекулярной связи в кристаллах для них также больше, что приводит к большему относительному увеличению межатомного расстояния в молекуле (по сравнению с газообразным состоянием) в At_2 и I_2 . Соответственно и относительное (по сравнению с ожидаемым из суммы вандерваальсовых радиусов) уменьшение расстояния между атомами разных молекул возрастает от F_2 к At_2 .

Элементы подгруппы VIA – кислород и халькогены, с максимальной ковалентностью 6 (кроме O), степенью окисления от -2 до $+6$ (кроме O), образуют оксиды до $ЭO_3$, соединения с водородом $ЭH_2$, фториды до $ЭF_6$. Склонны к образованию в твёрдых соединениях анионов $Э^{2-}$ (прежде всего O и S), но эффективные заряды на них не бывают меньше -1 (см. подразд. 5.2).

Маленький кислород образует прочную двухатомную молекулу с π -связью. Если бы кислород существовал в виде атома, а не двухатомной молекулы, всё на Земле выглядело бы иначе: вследствие большой реакционной способности кислород окислил бы многие вещества, например железную руду, Fe_3O_4 – до Fe_2O_3 и т. д. (правда, наблюдать эту любопытную картину было бы некому, так как сам наблюдатель сгорел бы в реакционноспособном атомарном кислороде). Но так как для реакций окисления требуется разрыв прочной двойной связи $O=O$, это может обычно происходить только при нагреве до ~ 1000 К. Прочная связь внутри молекул и её малые размеры определяют низкие $T_{пл.}$ и $T_{кип.}$ для O_2 (газ при н. у.).

Большие атомы серы тоже образуют молекулы S_2 , но с гораздо меньшей энергией связи (и тем более – Se и Te), для них характернее циклические молекулы типа S_8 (это не плоские восьмиугольники, $СЧ_S = 4$ и валентные углы – тетраэдрические) или полимерные цепочки. Возникновение ковалентных взаимодействий (в отличие от O, для которого они ограничиваются молекулой O_2) приводит к то-

му, что энергия решётки и $T_{пл}$ возрастают, сера при н. у. твёрдая (решётки в основном молекулярные для всех модификаций). Далее вниз по подгруппе происходит постепенный переход от молекулярной решётки для O и S к атомной (ковалентно-металлической) для Po, показанный в табл. 26.

Любопытно строение Po – единственный пример простого вещества с простой кубической решеткой (каждый атом имеет шесть ближайших соседей, как в NaCl) – совпадает значение максимально возможной ковалентности и возможность для её реализации в пространстве. Хотя конечно же связь в полонии нельзя считать чисто ковалентной – это ковалентно-металлический кристалл.

Таблица 26

Изменение межатомных расстояний для простых веществ группы VIA

Вещество	Расстояние между атомами, Å		
	внутри молекул	между молекулами	разность
S	2,10	3,30	1,20
Se	2,32	3,46	1,14
Te	2,86	3,74	0,88
Po	3,34	3,34	0

Примерно такая же ситуация в группе VA – это элементы с максимальной ковалентностью 5 (кроме N), степенью окисления от -3 до $+5$, оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, $\text{Э}_2\text{O}_5$, соединения с водородом ЭH_3 , фториды до ЭF_5 . В отличие от групп VIIA и VIA, образование ионов Э^{3-} не характерно даже для азота. Маленький азот образует прочную молекулу N_2 с тройной связью, газообразен при н. у., чего не наблюдается для фосфора и остальных элементов. Для них, так же как и для группы VIA, наблюдается переход от молекулярной решётки у P к атомной у Bi.

IVA – элементы с максимальной ковалентностью 4, степенью окисления от -4 до $+4$, оксиды ЭO , ЭO_2 , соединения с водородом ЭH_4 . Ионные соединения не характерны. Структура алмаза представлена на рис. 28, с. 92 и обсуждена в п. 4.1.1, как и структура кварца. Кристаллические решётки Si, Ge, Sn (серого) изоструктурны алмазу. Характер связи с увеличением эффективного размера атома постепенно меняется с ковалентного на металлический (в белом

олове и свинце) – ширина запрещённой зоны равна 5,7, 1,1, 0,7, 0,1, 0 для алмаза, Si, Ge, Sn (серого) и Sn (белого) соответственно.

IA – щелочные металлы, ковалентность 1, степень окисления +1, образуют оксиды Э₂O, гидриды ЭH, фториды ЭF; IIA – щелочноземельные металлы, валентность 2, степень окисления +2, образуют оксиды ЭO, гидриды ЭH₂, фториды ЭF₂; IIIA – металлы с максимальной валентностью 3, оксиды Э₂O₃, гидриды ЭH₃, фториды ЭF₃. Для элементов подгрупп IA–IIIA характерно стремление отдать свои электроны либо более электроотрицательным элементам, образуя с ними соответствующие ионные соединения (оксиды, галогениды), либо обобществляя их с образованием металлической связи в простых веществах, которые оказываются металлами. Катионы Э⁺, Э²⁺ и Э³⁺ соответственно имеют устойчивую благородно-газовую электронную конфигурацию. Образование ковалентных соединений для них малохарактерно.

Закономерным образом меняются не только свойства простых веществ, но и соединений.

Важнейший пример такого закономерного изменения химических свойств – кислотно-основные свойства высших оксидов и соответствующих гидроксидов (кислородных кислот). Рассмотрим их на примере оксидов элементов 3-го периода: Na₂O – основной, образует гидроксид NaOH, являющийся сильным основанием. Гидроксид магния – тоже основание, но все-таки не щелочь (могло бы быть сильным основанием, если бы не было труднорастворимым веществом); Al(OH)₃ – соединение амфотерное, реагирует и с кислотами, и со щелочами. Оксид кремния SiO₂ образует хотя и очень слабую, но все же кислоту – кремниевую. Остальные оксиды (P₂O₅, SO₃, Cl₂O₇), безусловно, кислотные. Фосфорная кислота уже средней силы, серная – сильная, хлорная – самая сильная.

Такое усиление кислотных и ослабление основных свойств наблюдается (хотя и не во всех случаях так ярко) и для других периодов и объясняется закономерным изменением энергии (и полярностей) связей Э–O и O–H во фрагменте Э–O–H. Для преобладания кислотных свойств необходим процесс Э–O–H → Э–O⁻ + H⁺ (1), для основных Э–O–H → Э⁺ + O–H⁻ (2). При малой электроотрицательности Э по сравнению с H (металлы Na, Mg) электронная пара связи Э–O значительно смещена к кислороду, что способствует второму

процессу, так как уже в исходном соединении на Э имеется частичный положительный заряд (хотя и связь О–Н тоже поляризована со смещением электронов к кислороду). Эффективные заряды для рассматриваемых оксидов приведены в табл. 23 на с. 150. При увеличении электроотрицательности Э связь Э–О становится менее полярной. Когда полярности связей Э–О и О–Н примерно одинаковы, для соответствующего гидроксида характерны диссоциация как по кислотному, так и по основному типу, т. е. он амфотерен. Если электроотрицательность Э сравнима со значением для О, связь О–Н становится более полярной, чем связь Э–О, и преобладает первый процесс – диссоциация по кислотному типу.

Отметим, что амфотерные соединения никогда не сочетают сильные кислотные и основные свойства, те и другие у них всегда выражены слабо (это понятно из рассмотренной модели химических связей). Амфотерны гидроксиды со средними значениями электроотрицательности атома Э, поэтому связь Э–О у них не может быть сильно поляризованной и не может быть сильно выраженными основных свойств. В то же время на О, например, в $\text{Al}(\text{OH})_3$ все же имеется избыточная электронная плотность от алюминия по сравнению с HClO_4 и в результате этого связь О–Н в нем поляризована меньше и кислотные свойства проявляются несравненно слабее, чем для хлорной кислоты.

Следует заметить, что представленное объяснение изменения кислотно-основных свойств только полярностью связи носит упрощённый характер, так как в реальности для них важную роль играют процессы взаимодействия с растворителем – молекулами воды. Но мы привели его, так как оно в целом верно предаёт закономерности изменения кислотно-основных свойств по ПС.

Внимательный читатель наверняка обратил внимание на то, что в пособии о химической связи подробно разобраны её виды, свойства, но нет её определения. Остаётся надеяться, что такому читателю ясно, что краткого определения химической связи и не может быть – это не понятие, а концепция, которую и постарался изложить автор.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. *Карапетьяну М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2002.

Дополнительный

3. *Общая химия / под ред. Е. М. Соколовской.* М.: Изд-во МГУ, 1989.
4. *Угай Я. О.* Общая химия. М.: Высш. шк., 1984.
5. *Он же.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2000.
6. *Кемпбелл Дж.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1–3.
7. *Дикерсон Р. и др.* Основные законы химии / *Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт.* М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2.
8. *Хаускрофт К. Е., Констебл Э. К.* Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.
9. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
10. *Они же.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1.
11. *Поллинг Л., Поллинг П.* Химия. М.: Мир, 1978.
12. *Поллинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974.
13. *Неницеску К.* Общая химия. М.: Мир, 1968.
14. *Браун Т., Лемей Г. Ю.* Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Ч. 1, 2.
15. *Фримантл М.* Химия в действии. М.: Мир, 1991.
16. *Рэмсден Э. Н.* Начала современной химии. Л.: Химия, 1989.
17. *Коровин Н. В.* Общая химия. М.: Высш. шк., 1998.
18. *Теоретические основы общей химии / А. И. Горбунов, А. А. Гуров, Г. Г. Филиппов, В. Н. Шаповал.* М.: Изд-во МГТУ, 2001.
19. *Павлов Н. Н.* Общая и неорганическая химия. М.: Дрофа, 2002.
20. *Гельфман М. И., Юстратов В. П.* Химия. СПб.: Лань, 2001.
21. *Николаев Л. А.* Общая и неорганическая химия. М.: Просвещение, 1974.

22. *Крестов Г. А.* Теоретические основы неорганической химии. М.: Высш. шк., 1982.
23. *Степин Б. Д., Цветков А. А.* Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1994.
24. *Кнорре Д. Г. и др.* Физическая химия / *Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов.* М.: Высш. шк., 1990.
25. *Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973.
26. *Картмелл Э., Фоулс Г. В.* Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.
27. *Эванс Р.* Введение в кристаллохимию. М.: Госхимиздат, 1948.
28. Общая химия в формулах, определениях, схемах / *И. Е. Шиманович, М. Л. Павлович, В. Ф. Тикавый, П. М. Малашко;* Под. ред. *В. Ф. Тикавого.* Минск: Универсітэцкае, 1996.

По школьному курсу химии

29. *Фельдман Ф. Г., Рудзутис Г. Е.* Химия: Учеб. для сред. школы. М.: Просвещение, 1993–2001.
30. *Ахметов Н. С.* Химия: Учебники для средней школы. М.: Просвещение, 1993–2001.
31. *Кузьменко Н. Е. и др.* Химия / *Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков.* М.: Дрофа, 1995–2003.
32. *Кузьменко Н. Е. и др.* Начала химии / *Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков.* М.: Оникс 21 век, 1997–2003.
33. *Ардашникова Е. И. и др.* Курс общей и неорганической химии / *Е. И. Ардашникова, Н. Б. Казеннова, М. Е. Тамм.* М.: Аквариум, 1998.
34. Химия в НГУ: Пособие для абитуриентов / *В. Н. Пармон, Т. Д. Федотова, А. П. Чупахин и др.* Новосибирск: НГУ, 2001.

Комментарий к библиографическому списку

Представленный список не претендует на полноту и отражает лишь известные автору и легко доступные для студентов НГУ учебные издания.

Наиболее близки по подходу и глубине рассмотрения к настоящему пособию классические учебники [1, 3–5]. Учебник Ахметова [2] является основным по третьей части курса – неорганической химии (как и [9, 10, 23]). Очень хороши, но редки прекрасно зарекомендовавшие себя

книги [6,7] и недавно официально признанный одним из лучших учебников в области естественных наук [8]. Вообще переводные учебники обычно написаны более живо и оригинально, лучше иллюстрированы, чем отечественные [6–16], но следует иметь в виду, что ряд из них [14–16] (как и [28]) – по уровню скорее промежуточные между школьным и вузовским. Последние отечественные учебники стали приближаться к переводным по живости и наглядности при сохранении строгости изложения [17–20], но при этом учебник [20] слишком краток для заданного здесь уровня рассмотрения.

Впрочем, для изучения курса можно использовать и [21, 22] и другие не приведённые в списке учебники и пособия.

Используемый как базовый учебник в курсе «Физическая химия-I» на первом курсе факультета естественных наук НГУ учебник [24] может оказаться местами слишком сложным для ГГФ. Книги [25, 26] содержат более глубокое изложение материала, чем требуется для усвоения курса, из монографии [27] взята плодотворная (в том числе для геохимии) концепция гомо- и гетеродесмических кристаллов.

Наконец, для студентов с нулевым исходным уровнем подготовки по химии приведён список школьных учебников и пособий для абитуриентов [29–34].

Чупахин Алексей Павлович

**ОБЩАЯ ХИМИЯ. ХИМЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Редактор С. Д. Андреева

Подписано в печать . . . 2003 г.
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 9. Тираж 160 экз.
Заказ № .