

натрия к алюминию и дальше по периоду атомный радиус уменьшается. Все остальные варианты ответов неверные.

Ответ:

2	4
---	---

Пример 6. Дан перечень химических элементов:

1) Na 2) Mg 3) K 4) Al 5) Ca

Выберите из них три элемента, находящихся в одном периоде Периодической системы Д. И. Менделеева, и расположите их в порядке увеличения атомного радиуса. Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в нужной последовательности.

Прежде всего вспомним, где в Периодической системе расположены указанные химические элементы. Обратимся к Периодической системе. Три элемента одного периода — это натрий, магний и алюминий. Как известно, по периоду с возрастанием заряда ядра происходит уменьшение атомного радиуса. Следовательно, атомный радиус натрия больше, чем атомный радиус магния, а магния больше, чем алюминия:

$$R(\text{Al}) < R(\text{Mg}) < R(\text{Na})$$

Ответ:

4	2	1
---	---	---

ЗАНЯТИЕ 2

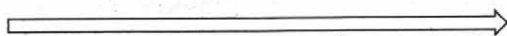
Электроотрицательность, степень окисления и валентность химических элементов. Химическая связь.

Вещества молекулярного и немолекулярного строения

Основные элементы содержания:

электроотрицательность, валентность, степень окисления, химическая связь, энергия связи, длина связи, валентные электроны, виды химической связи: ковалентная, ионная, металлическая, водородная, кратность связи, σ - и π -связи, кристаллические решётки: ионные, атомные, молекулярные, металлические.

Электроотрицательность — способность атомов в молекуле смещать к себе электронную плотность от соседних атомов. Значение ЭО увеличивается по группе снизу вверх, а по периоду — слева направо. Самым электроотрицательным элементом считается фтор. Ряд электроотрицательности неметаллов приведён ниже:



Электроотрицательность уменьшается

Обратите внимание, что для некоторых элементов значения ЭО очень близки. Это имеет место для N и Cl, S и C, P и H.

Электроотрицательность служит мерой неметаллическости элементов — чем больше значение ЭО, тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства и тем менее выражены у него металлические свойства.

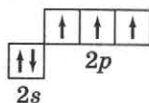
Валентность характеризует способность атомов данного химического элемента к образованию химических связей. В разные исторические периоды развития химии это понятие имело различное содержание. В настоящее время **валентность определяется числом ковалентных связей, образуемых данным атомом в соединении**. Обратите внимание: валентность не имеет знака!

Валентные возможности атома определяются числом:

- неспаренных электронов;
- неподелённых электронных пар;
- вакантных валентных орбиталей.

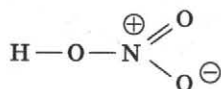
Сравним, например, валентные возможности азота и фосфора.

Элемент азот находится во 2-м периоде, в VA-группе, следовательно, электронная конфигурация внешнего электронного уровня $2s^2 2p^3$, или

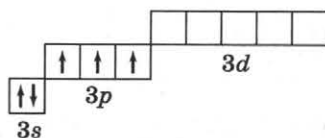


Имея 5 валентных электронов, атом азота, однако, не может проявлять высшую валентность, равную номеру группы, и вот почему.

За счёт трёх неспаренных p -электронов атом азота может образовать максимально три ковалентные связи по механизму спаривания электронов. Ещё одну связь, четвёртую, атом азота может образовать по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой $2s$ -электронной пары (являясь её донором). Поскольку во втором энергетическом (квантовом) слое нет вакантных орбиталей, то атом азота не может распарить $2s^2$ -электронную пару и повысить свои валентные возможности. Таким образом, атом азота может проявлять валентности I, II, III и IV, но не V. Азот не может быть пентавалентным! Даже в молекуле азотной кислоты атом азота образует только четыре ковалентные связи, что видно из следующей формулы:

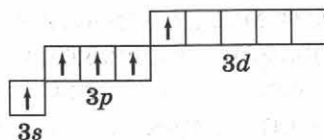


В отличие от атома азота атом фосфора может увеличить свои валентные возможности. Элемент фосфор находится в 3-м периоде. Электронная конфигурация его валентных электронов $3s^2 3p^3$, или

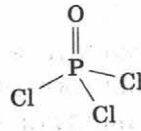
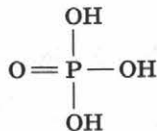
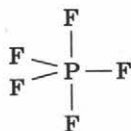


Являясь аналогом азота, фосфор также может проявлять валентности I, II, III и IV. Но, так как для элементов 3-го периода доступны вакантные $3d$ -орбитали,

атом фосфора может перейти в возбуждённое состояние, переведя один из s -электронов на d -подуровень:



Таким образом, атом фосфора может образовать пять ковалентных связей по механизму спаривания электронов. Валентность V фосфор проявляет в молекулах PF_5 , H_3PO_4 , POCl_3 и др.:



Степень окисления — это условный заряд атома в соединении в предположении, что все связи в этом соединении ионные (т. е. все связывающие электронные пары полностью смещены к атому более электроотрицательного элемента). В отличие от валентности, степень окисления имеет знак — она может быть отрицательной, нулевой или положительной.

Для подсчёта степеней окисления имеется ряд простых правил. Суть их в следующем:

1. Степень окисления элемента в составе простого вещества принимается равной нулю. Если вещество находится в атомарном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю.

2. Ряд элементов проявляют в соединениях постоянную степень окисления. Среди них: фтор (-1), щелочные металлы ($+1$), щелочноземельные металлы, бериллий, магний и цинк ($+2$), алюминий ($+3$).

3. Кислород, как правило, проявляет степень окисления -2 за исключением пероксидов H_2O_2 (-1) и фторида кислорода OF_2 ($+2$).

4. Водород в соединении с металлами (в гидридах) проявляет степень окисления -1 , а в соединениях с неметаллами, как правило, $+1$ (кроме SiH_4 , B_2H_6).

5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле должна быть равной нулю, а в сложном ионе — заряду этого иона.

Высшая положительная степень окисления равна, как правило, номеру группы элемента в Периодической системе (исключения — O и F, благородные газы).

На основании приведённых выше правил можно найти степень окисления элемента в любом веществе. В качестве примера найдём степень окисления серы в кислотах H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Очевидно, что степень окисления водорода равна $+1$, кислорода -2 . Обозначим степень окисления серы как q . Тогда можно записать:

$$2 \cdot (+1) + q + 3 \cdot (-2) = 0 \quad q = +4$$

$$2 \cdot (+1) + 2q + 5 \cdot (-2) = 0 \quad q = +4$$

$$2 \cdot (+1) + 3q + 10 \cdot (-2) = 0 \quad q = +6$$

Таким образом, в первых двух кислотах степень окисления серы одинакова и равна $+4$, в последней кислоте $+6$.

В органических соединениях можно находить степени окисления элементов исходя из структурной формулы. Так, в молекуле бромметана, в соответствии с

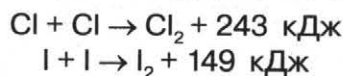
приведённым выше определением степени окисления, сместим все связывающие электронные пары в сторону более электроотрицательных атомов:



Атом углерода при этом имеет 6 электронов (на два больше, чем число валентных электронов), что отвечает условному заряду -2 . Рассуждая аналогично, находим, что в молекуле бромфторметана степень окисления углерода равна нулю:

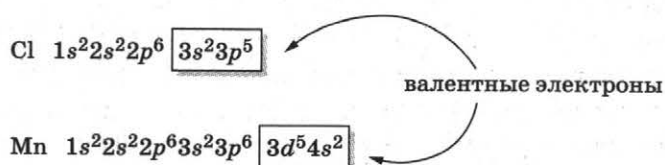


Под **химической связью** понимают взаимодействие, приводящее к образованию физически устойчивой двухатомной системы. Образование химической связи при взаимодействии двух атомов сопровождается выделением энергии, которую называют **энергией связи**: чем больше энергия связи, тем прочнее молекула. Так, сравнивая энергетические эффекты двух реакций:



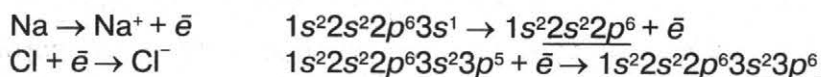
приходим к выводу, что химическая связь в молекуле хлора более прочная, чем в молекуле иода.

Химическая связь образуется за счёт **валентных электронов**. Валентными являются s - и p -электроны внешнего уровня (для непереходных элементов), а также d -электроны предвнешнего уровня (для переходных элементов):



Ионная связь — химическая связь, осуществляемая за счёт электростатического притяжения разноимённо заряженных ионов. Ионом называют заряженную частицу, которая образуется в результате присоединения электрона к атому или молекуле или при отдаче электрона атомом или молекулой. Ионами, например, являются частицы: H^+ , H^- , Br^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} (рис. 6).

Соединения с ионной связью образуются при взаимодействии атомов элементов, резко различающихся по электроотрицательности, например при взаимодействии щелочных или щелочноземельных металлов с кислородом или галогенами. Например:



И в одном и в другом случае получаются ионы с полностью завершённым 8-электронным внешним уровнем (подчёркнуто в формуле). Подобные частицы с полностью завершённым внешним уровнем обладают повышенной устойчивостью. Образовавшиеся ионы Na^+ и Cl^- взаимодействуют и объединяются в ионную частицу:



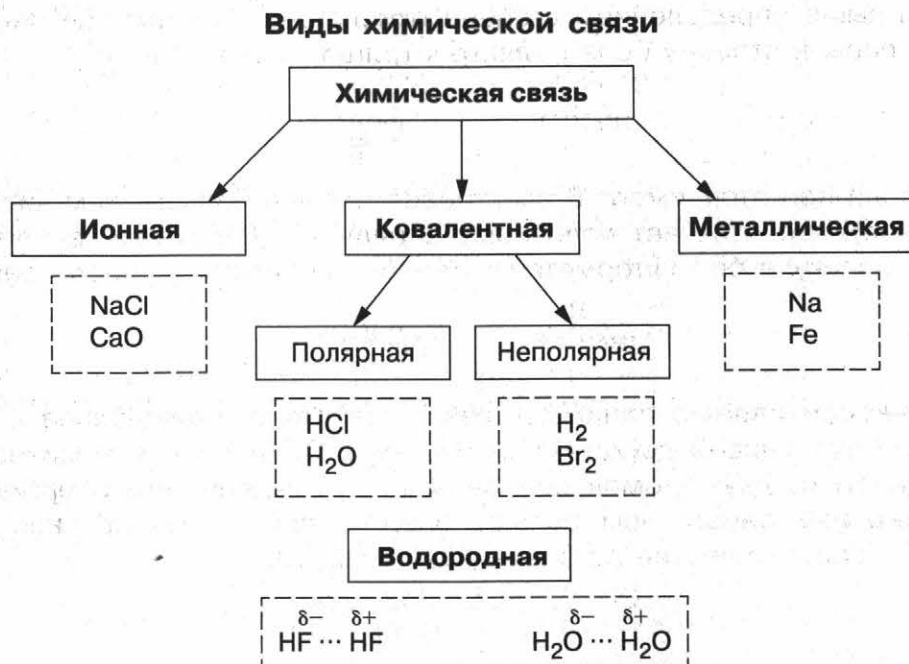
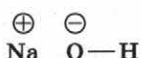


Рис. 6. Виды химической связи

В силу особенностей ионной связи (ненаправленность и ненасыщаемость) в ходе подобных реакций образуются не отдельные молекулы, а ионные кристаллы, состоящие из колоссального числа взаимодействующих друг с другом ионов. Ионная связь присутствует в таких соединениях, как NaCl, KI, CsBr, CaO, BaF₂ и др. Другим примером соединений с ионной связью являются щёлочи, соли кислородсодержащих кислот, соли аммония. Так, в NaOH между катионом натрия и гидроксид-ионом действует ионная связь, в то время как между атомами водорода и кислорода в гидроксид-ионе — ковалентная связь:



Ковалентная связь осуществляется за счёт образования общих электронных пар. Ковалентная **неполярная** связь образуется между атомами одного и того же химического элемента, например в молекулах H₂, O₂, Cl₂, Na₂. Ковалентная **полярная** связь образуется между атомами (обычно неметаллов), различающимися по электроотрицательности, например в молекулах HCl, H₂O, NH₃ (см. рис. 6).

Существуют два механизма образования ковалентной связи — *обменный механизм*, т. е. механизм спаривания (или обобществления) электронов, и *донорно-акцепторный механизм*.

В соответствии с первым механизмом ковалентная связь образуется при спаривании электронов, принадлежавших разным атомам. Так, при взаимодействии двух атомов водорода (электронная конфигурация 1s¹) происходит образование общей электронной пары:



Аналогично образование общей электронной пары происходит и при взаимодействии атомов водорода и хлора (конфигурация 3s²3p⁵):



В соответствии со вторым механизмом образования ковалентной связи, у одного атома (донора) должна быть неподелённая электронная пара, которая взаимодействует с вакантной орбиталью другого атома (акцептора):



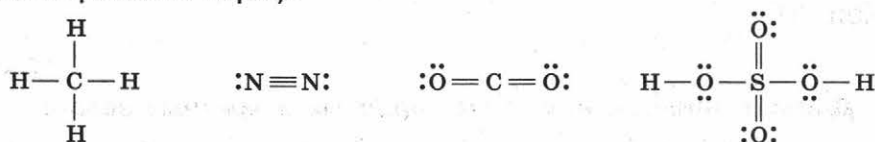
И в этом случае химическая связь обусловлена появлением общей электронной пары, которая до взаимодействия принадлежала одному из атомов. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи реализуется во многих неорганических соединениях. Одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму в ионе аммония NH_4^+ , ионе гидроксония H_3O^+ , молекулах озона O_3 и азотной кислоты.

Так, молекула аммиака взаимодействует с ионом водорода (протоном) с образованием иона аммония:



Одна из связей в ионе аммония образована по донорно-акцепторному механизму, но она ничем не отличается от остальных химических связей в этом ионе — ни длиной, ни прочностью (энергией).

Если между двумя атомами образовалась одна ковалентная связь (одна общая электронная пара), то она называется одинарной. Между двумя атомами могут возникать и кратные связи — двойные (две общие электронные пары) и тройные (три общие электронные пары):



Среди ковалентных связей принято выделять, в соответствии с симметрией электронного облака, σ - и π -связи. σ -Связи образуются при перекрывании электронных облаков вдоль линии связи (рис. 7).

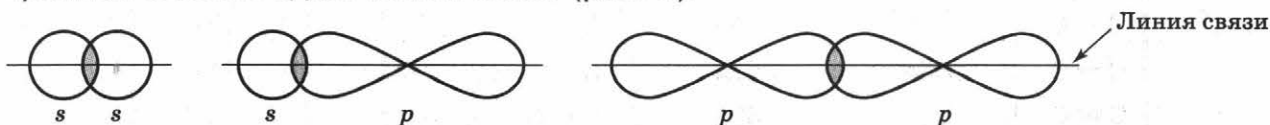


Рис. 7. Образование σ -связей

π -Связи образуются при боковом перекрывании p -электронных облаков над и под линией связи (рис. 8).

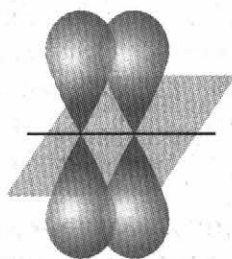


Рис. 8. Образование π -связей

σ -Связи более прочные, чем π -связи.

Основными характеристиками ковалентной связи являются длина и энергия. Под **длиной связи** понимают соответствующее межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше её длина. Так, в ряду однотипных соединений $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ происходит увеличение длины связи, вызванное увеличением размера атомов галогенов сверху вниз по подгруппе. Соответственно, в этом же ряду происходит и уменьшение прочности химической связи, уменьшение её энергии (табл. 4).

Таблица 4

Длина и энергия связи в молекулах галогидводородов

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, Å	0,92	1,28	1,41	1,60
 увеличивается				
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217
 увеличивается				

Ниже приведены и другие примеры, показывающие зависимость энергии связи от её кратности и длины (чем выше кратность, тем меньше длина и больше энергия связи) (табл. 5).

Таблица 5

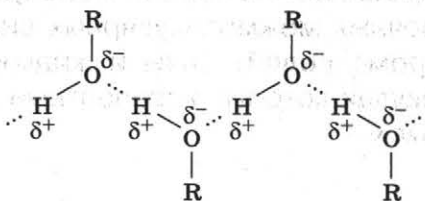
Длина и энергия некоторых простых и кратных связей

Связь	Длина, Å	Энергия, кДж/моль	Связь	Длина, Å	Энергия, кДж/моль
C—C	1,54	343	C—O	1,43	351
C=C	1,33	615	C=O	1,23	711
C≡C	1,21	821	C≡N	1,13	1096

Металлическая связь (см. рис. 6) существует в твёрдых металлах и их сплавах. Она осуществляется между атомами с небольшим числом валентных электронов, слабо удерживаемых ядром, и большим числом вакантных валентных орбиталей. Твёрдый металл представляет собой «каркас» из атомов и положительных ионов, находящихся в узлах кристаллической решётки и погружённых в «море» подвижных электронов. Как и другие виды химической связи, металлическая связь имеет электростатическую природу.

Водородная связь — особый тип межмолекулярного (иногда — внутримолекулярного) взаимодействия, обусловленного электростатическим притяжением положительно заряженного атома водорода и отрицательно заряженного атома одного из наиболее электроотрицательных элементов — фтора, кислорода или

азота. Например, жидкое состояние спиртов при обычных условиях объясняется наличием прочных межмолекулярных водородных связей:



Вещества молекулярного и немолекулярного строения

Твёрдые вещества чаще всего имеют **кристаллическое строение**, характеризующееся правильным расположением частиц в определённых точках пространства. При соединении этих точек воображаемыми прямыми линиями образуется так называемая **кристаллическая решётка**. Точки, в которых размещены частицы, называют **узлами** кристаллической решётки. В узлах кристаллической решётки могут находиться **ионы, атомы или молекулы**.

В зависимости от вида частиц, расположенных в узлах кристаллической решётки, и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: ионные, атомные, молекулярные и металлические (рис. 9; табл. 6).

Ионную решётку образуют все вещества с ионным типом связи — соли, щёлочи, бинарные соединения активных металлов с активными неметаллами (оксиды, галогениды, сульфиды). Примеры: KOH , BaCO_3 , CH_3COOK , органические соли, алкоголяты, феноляты, соли аммония и аминов: NH_4NO_3 , $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$. Вещества с ионной кристаллической решёткой имеют, как правило, высокие температуры плавления, многие из них растворимы в воде, являются электролитами.

Атомная кристаллическая решётка характерна для алмаза, графита, бора, кремния, германия, оксида кремния SiO_2 (кремнезём, кварц, речной песок), карбида кремния SiC (карборунд). Вещества с атомной кристаллической решёткой имеют высокие температуры плавления, нерастворимы в воде, не относятся к электролитам.

Металлическая решётка реализуется в кристаллах металлов и сплавов. В узлах решётки — атомы и катионы металла, при этом электроны металла обобществляются и образуют так называемый «**электронный газ**», который движется между узлами решётки, обеспечивая её устойчивость. Металлы в силу своего строения



Рис. 9. Типы кристаллических решёток

электро- и теплопроводны, обладают высокой пластичностью, способны хорошо отражать свет, имеют характерный металлический блеск.

В узлах **молекулярной решётки** находятся молекулы, которые слабо удерживаются там с помощью непрочных межмолекулярных сил. Такую решётку имеют все органические вещества (кроме солей), газы и жидкости, легкоплавкие и летучие твёрдые вещества, в молекулах которых ковалентные связи (полярные и неполярные), все вещества с запахом.

Таблица 6

Характеристики кристаллических решёток различных типов

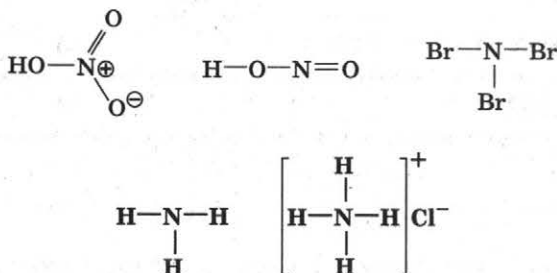
Вид кристаллической решётки	Молекулярная	Атомная	Ионная	Металлическая
Частицы в узлах кристаллической решётки	Молекулы	Атомы	Ионы	Атомы и катионы металлов
Характер сил взаимодействия между частицами	Слабые межмолекулярные взаимодействия	Ковалентная связь	Ионная связь	Обобществлённые валентные электроны — «электронный газ»
Характерные свойства веществ с данным типом решётки	Малая твёрдость, низкие температуры плавления	Высокая твёрдость, высокие температуры плавления, хрупкость, отсутствие растворимости в воде	Высокие температуры плавления, высокая твёрдость, возможна растворимость в воде, растворы и расплавы проводят электрический ток	Ковкость, пластичность, теплопроводность, электропроводность
Примеры веществ с данным типом решётки	Большинство органических веществ, многие неметаллы в твёрдом состоянии: сера, галогены, азот, кислород и др., твёрдый углекислый газ, галогеноводороды и др.	Алмаз, графит, кремний, кремнезём SiO_2 , карбид кремния SiC	Большинство солей, щёлочи, оксиды металлов IA- и IIA-групп	Металлы, сплавы

Примеры заданий

Пример 1. Атом азота проявляет валентность, отличную от III, в соединениях

- 1) HNO_3 2) HNO_2 3) NBr_3 4) NH_3 5) NH_4Cl

Приведём структурные формулы указанных веществ с учётом того, что хлорид аммония имеет ионное строение:



Совершенно очевидно, что в молекуле азотной кислоты и в хлориде аммония атом азота четырёхвалентен, в то время как в остальных молекулах — трёхвалентен.

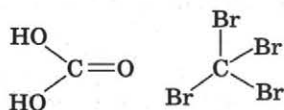
Ответ:

1	5
---	---

Пример 2. Степень окисления +4, а валентность IV атом углерода проявляет в соединениях

- 1) CH_4 2) CO 3) H_2CO_3 4) Al_4C_3 5) CBr_4

Прежде всего определим степень окисления углерода в указанных веществах. Для этого используем правила, приведённые выше. Поскольку электроотрицательность углерода больше, чем у водорода и алюминия, то в CH_4 и Al_4C_3 углерод имеет отрицательную степень окисления, а именно -4 . В трёх оставшихся веществах углерод проявляет положительную степень окисления, а именно $+2$ в CO и $+4$ в H_2CO_3 и CBr_4 . В двух последних соединениях атом углерода образует по четыре ковалентные связи, т.е. является четырёхвалентным:



Ответ:

3	5
---	---

Пример 3. Максимально возможную степень окисления атом хлора проявляет в соединениях

- 1) ClO_3 2) HClO_3 3) NaClO_4 4) $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 5) Cl_2O_7

Хлор — элемент VIIA группы, следовательно, высшая степень окисления хлора равна $+7$. В приведённых в задании веществах степень окисления хлора равна:

Соединение	Степень окисления хлора
ClO_3	+6
HClO_3	+5
NaClO_4	+7
$\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$	+3
Cl_2O_7	+7

Ответ:

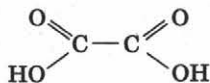
Пример 4. Степень окисления +3 атом углерода имеет в соединениях

- 1) H_2CO_3 2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3) BaCO_3 4) KHCO_3 5) C_2F_6

Используя правила, приведённые выше, найдём степень окисления углерода в соединениях:

Соединение	Степень окисления углерода
H_2CO_3	+4
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+3
BaCO_3	+4
KHCO_3	+4
C_2F_6	+3

Степень окисления можно найти и через структурные формулы соединений. Структурные формулы угольной кислоты и карбонат-иона вам хорошо знакомы, структурная формула щавелевой кислоты приведена ниже:



Ответ:

Пример 5. Дан перечень химических элементов:

- 1) Si 2) Ti 3) Ge 4) Ca 5) Se

Выберите из них три элемента, находящихся в одном периоде Периодической системы Д. И. Менделеева и способных проявлять степень окисления +4. Запишите номера выбранных ответов в поле ответа.

Прежде всего вспомним, где в Периодической системе расположены указанные химические элементы. Кремний — элемент 3-го периода, титан, германий, кальций и селен — элементы 4-го периода. Среди четырёх последних химических элементов кальций (IIA-группа) неспособен проявлять степень окисления +4. Остаются титан (IVB), германий (IVA) и селен (VIA). Эти элементы действительно способны проявлять указанную степень окисления, например в оксидах TiO_2 , GeO_2 и SeO_2 .

Ответ:

2	3	5
---	---	---

Пример 6. *Какие из указанных веществ образованы ионной химической связью?*

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1) оксид кремния | 4) сероводород |
| 2) бромид калия | 5) нитрат калия |
| 3) магний | |

Вспомним, что ионная связь образуется между атомами элементов, наиболее сильно различающихся по электроотрицательности (например, между атомами щелочных или щелочноземельных элементов и кислородом или галогенами). Такое вещество в списке есть — бромид калия (2). Кроме этого, ионная связь образуется между катионами металлов и анионами кислородсодержащих кислот. Такой пример в задании имеется, а именно нитрат калия (5). Во всех остальных случаях (оксид кремния, магний и сероводород) ионной связи нет.

Ответ:

2	5
---	---

Пример 7. *Ковалентная полярная связь присутствует в молекулах*

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1) кислорода | 4) водорода |
| 2) ромбической серы | 5) аммиака |
| 3) воды | |

Между атомами одного и того же химического элемента образуется ковалентная неполярная связь (в нашем примере — кислород, сера и водород). Ковалентная полярная связь образуется между атомами с различной электроотрицательностью (если разница между значениями ЭО максимальна, то образуется ионная связь). В нашем примере ковалентная полярная связь реализуется в случае воды и аммиака.

Ответ:

3	5
---	---

Пример 8. *Ковалентная неполярная связь реализуется*

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1) в молекуле воды | 4) в кристаллическом иоде |
| 2) в кристалле SiO_2 | 5) в молекуле сероводорода |
| 3) в кристалле кремния | |

Ковалентная неполярная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, т. е. между атомами одного и того же химическо-

го элемента. В рассматриваемом примере простыми веществами являются кремний и иод — именно в этих веществах реализуется неполярная ковалентная связь.

Ответ:

3	4
---	---

Пример 9. Ковалентная неполярная связь реализуется

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1) в молекуле оксида углерода(IV) | 4) в молекуле Na_2 |
| 2) в молекуле S_8 | 5) в молекуле NH_3 |
| 3) в кристаллическом льде | |

Ковалентная неполярная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, т. е. между атомами одного и того же химического элемента. В рассматриваемом примере неполярная ковалентная связь реализуется в молекулах S_8 и Na_2 . Пусть вас не удивляет второй ответ. В кристаллическом натрии существует металлическая связь (как и в других твёрдых металлах и их сплавах). Однако в газовой фазе при высокой температуре существуют двухатомные молекулы Na_2 , электронное строение которых аналогично строению молекул H_2 или Cl_2 . Все эти молекулы объединяет наличие в них ковалентной неполярной связи.

Ответ:

2	4
---	---

Пример 10. Химическая связь в молекуле водорода

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) ковалентная неполярная | 4) двойная |
| 2) ковалентная полярная | 5) водородная |
| 3) одинарная | |

Между атомами водорода в молекуле H_2 действует ковалентная неполярная связь, как и в других аналогичных молекулах, образованных атомами с одинаковой электроотрицательностью, т. е. атомами одного и того же химического элемента. Кратность химической связи в молекуле H—H равна 1 (одинарная связь).

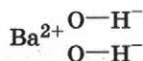
Ответ:

1	3
---	---

Пример 11. Химические связи в кристалле гидроксида бария

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) ковалентные неполярные | 4) ионные |
| 2) ковалентные полярные | 5) водородные |
| 3) металлические | |

В гидроксиде бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ два типа химических связей. Во-первых, между катионом бария Ba^{2+} и гидроксид-ионом OH^- действует ионная связь (вещество с ионной кристаллической решёткой). Кроме этого, в гидроксид-ионе между атомами кислорода и водорода действует ковалентная полярная связь:



Ответ:

2	4
---	---