

4. Бинарные соединения. Ковалентная полярная связь

Оксиды

Оксиды – это соединения элементов с кислородом, в которых кислород «принял» у своего партнера 2 электрона.

Большинство природных бинарных соединений – именно оксиды. Это обусловлено кислородной атмосферой Земли.

Ковалентная полярная связь

В оксидах неметаллов присутствует ковалентная полярная связь. Чем она отличается от ковалентной неполярной связи? Несимметричным распределением электронной плотности между образующими ее атомами.

Ковалентной полярной связью является связь между любыми разными неметаллами. Чем больше разница в ЭО между атомами, тем более полярна связь. Между ионной и ковалентной полярной связью нет четкой границы. С увеличением разницы в ЭО атомов полярность связи растет, и в какой-то момент мы видим, что «общая» электронная пара фактически находится только у одного из атомов. Но **условно** связь между атомами неметаллов считается ковалентной полярной, а между металлом и неметаллом – ионной.

Примеры практически неполярных связей: В-Н, Cl-Br.

Примеры малополярных связей: С-Н, N-O.

Примеры сильно полярных связей: H-Cl, S-F.

Вещества с ковалентной полярной связью имеют молекулярное или атомное строение кристаллов.

Полярные **молекулы** взаимодействуют между собой или с молекулами полярного растворителя (воды) тем лучше, чем выше их полярность. Поэтому чем молекула полярнее, тем выше температуры плавления и кипения вещества и тем лучше оно растворимо в воде.

Вещество с малополярной связью – метан CH_4 : $T_{\text{пл}} = -182,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -161,5^\circ\text{C}$, растворимость в воде при 0°C 0,06 мл на 100 мл воды.

Вещество с сильно полярной связью – хлороводород HCl : $T_{\text{пл}} = -114,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -85,1^\circ\text{C}$, растворимость 50000 мл на 100 мл воды.

Вещества с **атомным** строением тугоплавки и нерастворимы в воде. Их температуры плавления зависят не от полярности связи, а от ее прочности.

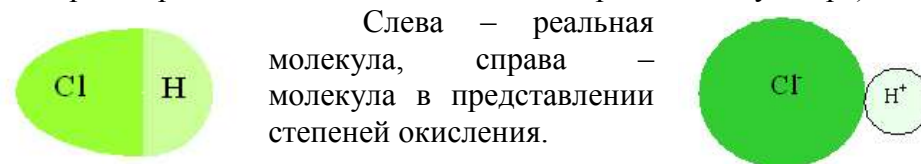
У кварца SiO_2 температура плавления около 1610°C , а у оксида германия 1116°C . Радиус атома германия больше, длина связи Ge-O больше, чем Si-O, поэтому связь Ge-O менее прочная.

Но каждый атом образует не одну связь, а несколько. Чем больше связей, тем крепче кристалл. Атом кремния и атом германия образуют в оксидах по 4 связи, а атом бора – 3 связи. Температура плавления оксида бора B_2O_3 около 290°C . Атом алюминия в корунде Al_2O_3 образует 6 связей, температура плавления корунда 2050°C .

Степень окисления

Степень окисления – условный электрический заряд атома, вычисленный в предположении, что по каждой образованной им связи произошла полная передача электрона от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному.

Если в соединении ионная связь, то степени окисления атомов в этом соединении – это просто заряды образовавшихся ионов. При ковалентной связи полной передачи электрона не происходит, ионы не образуются. Так, в HCl реальные заряды на атомах H и Cl равны +0,2 и -0,2. А степени окисления +1 и -1 (в предположении, как будто электрон перешел полностью от атома водорода к атому хлора).



Следует четко помнить, что степень окисления (СтОк):

1) величина формальная, поэтому не надо пугаться дробных СтОк, таких как $+8/3$ или $-0,5$, и высоких по абсолютной величине СтОк, таких как $+7$ или -4 (это не реальные заряды!).

2) являясь зарядом, обязательно имеет знак (+ или -). Нельзя сказать (или написать): «СтОк 5». Правильно: «СтОк +5».

3) в простых веществах равна 0, т.к. в них нет связей между **разными** атомами.

Оксиды неметаллов

В высших оксидах неметаллы проявляют максимальную Ст.Ок. То есть атомы неметаллов в этих соединениях «отдали» атомам кислорода все электроны внешнего слоя.

группа табл. Менд.	III	IV	V	VI	VII
высшая Ст.Ок.	+3	+4	+5	+6	+7
высший оксид	B ₂ O ₃	CO ₂ , SiO ₂ , GeO ₂	N ₂ O ₅ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅	SO ₃ , SeO ₃ , TeO ₃	Cl ₂ O ₇ , I ₂ O ₇

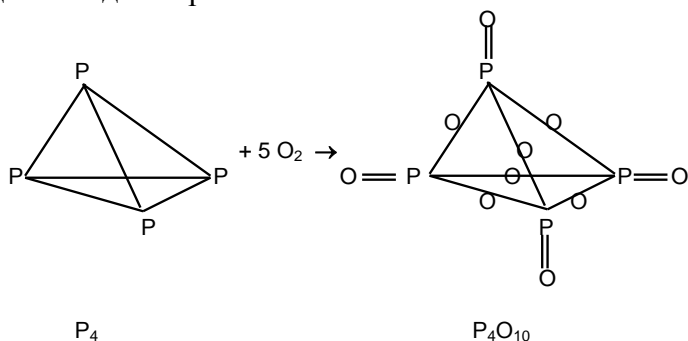
Cl₂O₇ – бесцветная маслянистая жидкость, разлагающаяся при температуре кипения (83°C).

Оксид серы (VI) SO₃ существует в разных модификациях. Одна из них (имеющая молекулярное строение) при обычных условиях жидкая, другая (имеющая полимерное строение) – твердая (см. рис. – SO₃ в колбе). Все модификации довольно легко переходят в газообразное состояние.



Остальные высшие оксиды неметаллов твердые. I₂O₇ имеет оранжевую окраску, другие – не окрашены.

Состав молекулы P₂O₅ правильнее выражать формулой P₄O₁₀. Проще всего представить ее образование из тетраэдрической молекулы белого фосфора за счет встраивания атома кислорода в каждое ребро тетраэдра и присоединения еще по одному атому кислорода к каждой вершине:



Если атомы неметаллов «отдают» кислороду не все электроны внешнего слоя, а только *p*-электроны, то получаются оксиды, в которых Ст.Ок. неметалла на 2 меньше, чем высшая:

группа табл. Менд.	IV	V	VI	VII
Ст.Ок.	+2	+3	+4	+5
оксид	CO	N ₂ O ₃ , P ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	SO ₂ , SeO ₂ , TeO ₂	I ₂ O ₅

SO₂ – сернистый газ (или сернистый ангидрид). Он образуется при горении серы на воздухе.

N₂O₃ – очень красивая синяя жидкость (см. рис.), которую можно получить при охлаждении смеси NO и NO₂. Увы, она разлагается обратно на NO и NO₂ уже при 0°C.



Остальные перечисленные оксиды – твердые и бесцветные.

Состав молекулы P₂O₃ правильнее выражать формулой P₄O₆. Проще всего представить ее образование из тетраэдрической молекулы белого фосфора за счет встраивания атома кислорода в каждое ребро тетраэдра.

Некоторые неметаллы образуют оксиды и с другими степенями окисления. Особенно богат на оксиды азот. Кроме уже упомянутых, он образует оксиды N₂O (закись азота, или веселящий газ), NO, NO₂. Все это газы. NO₂ имеет бурую окраску, остальные бесцветны.

Молекулы оксидов азота (II) и (IV) **парамагнитны**, т.е. содержат неспаренный электрон:

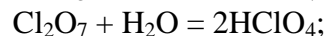
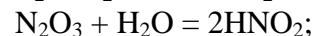
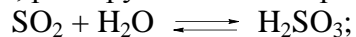


А неспаренный электрон всегда хочет образовать с другим электроном пару (т.е. связь). Поэтому при охлаждении эти оксиды образуют димеры. Димер N₂O₄ бесцветен, поэтому бурая окраска NO₂ при нагревании усиливается, а при охлаждении ослабевает.

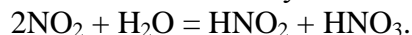
Хлор образует, кроме перечисленных выше, оксиды Cl₂O (желтовато-бурый газ), ClO₂ (зеленовато-желтый газ) и ClO₃ (темно-красная жидкость). Последние два оксида содержат неспаренный электрон и весьма неустойчивы.

Кислотно-основные свойства оксидов неметаллов

При растворении в воде оксиды неметаллов с молекулярным строением, как правило, реагируют с ней и образуют кислоты:



Если оксид неметалла имеет неспаренный электрон, то при растворении в воде будет протекать диспропорционирование и образование двух кислот с ближайшими устойчивыми СтОк:



Оксиды неметаллов с атомным строением не взаимодействуют с водой (за редким исключением, таким как B_2O_3 с непрочной кристаллической решеткой). Однако им могут соответствовать кислоты. Так, оксиду кремния SiO_2 соответствует метакремниевая кислота H_2SiO_3 или ортокремниевая кислота H_4SiO_4 . При их термическом разложении получают соответствующие оксиды.

Полезный совет: пользуйтесь таблицей растворимости!

1) В ней есть формулы наиболее распространенных кислот.

2) Если кислота в таблице растворима, то соответствующий оксид реагирует с водой.

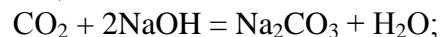
3) Если кислота в таблице нерастворима, то соответствующий оксид не реагирует с водой и нерастворим в воде. Напротив, кислота при нагревании дает оксид и воду.

Даже среди оксидов неметаллов с молекулярным строением встречаются такие, которые не реагируют с водой. Более того, им не соответствуют никакие кислоты. Такие оксиды называют **несолеобразующими**. Это CO , N_2O , NO .

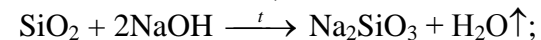
Все оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. А солеобразующие – на кислотные, амфотерные и основные. Все солеобразующие оксиды неметаллов – **кислотные**.

Кроме реакции с водой, кислотные свойства оксидов проявляются в реакциях, например:

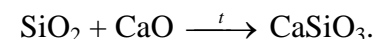
- с растворами щелочей:



- с твердыми щелочами при нагревании (так могут реагировать даже нерастворимые в воде оксиды):



- с основными оксидами (часто при нагревании):



При этом всегда получаются соли и иногда – вода.

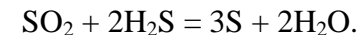
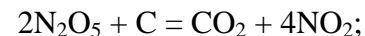


Окислительно-восстановительные свойства оксидов неметаллов

Оксиды неметаллов в высоких СтОк, как правило, проявляют **окислительные** свойства (т.е. склонны «отбирать» электроны у других веществ). Ведь они «отдали» кислороду много электронов и теперь хотят возместить их недостаток за чужой счет.

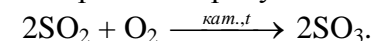
Чем больше радиус атома и чем выше СтОк неметалла, тем больше окислительные свойства оксида.

Примеры окислительных свойств оксидов:

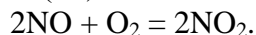


Оксиды неметаллов в низких СтОк могут проявлять **восстановительные** свойства (т.е. «отдавать» электроны), если они не являются высшими оксидами.

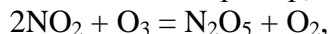
Так, B_2O_3 восстановительных свойств не имеет, т.к. атом В уже «отдал» все свои электроны кислороду и находится в максимальной СтОк +3. А оксид серы (IV) может проявить восстановительные свойства в реакции с кислородом в присутствии катализатора:



Оксид азота (II) легко окисляется на воздухе при комнатной температуре до оксида азота (IV):



Оксид азота (IV) можно окислить до высшей СтОк, но для этого нужен очень сильный окислитель – например, озон:



а более характерны для оксида азота (IV) окислительные свойства:



Водородные соединения неметаллов

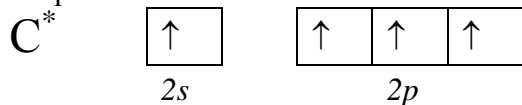
В водородных соединениях неметаллы образуют связи только за счет неспаренных электронов. Если на внешнем *p*-подуровне есть свободные орбитали, то электрон с *s*-подуровня может поглотить энергию и «перепрыгнуть» туда, при этом возникают дополнительные неспаренные электроны.

Метан CH_4 – простейшее водородное соединение углерода, основной компонент природного газа.

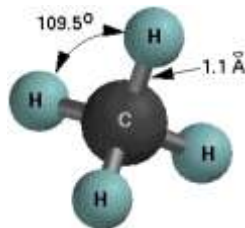
Метан – газ без цвета, вкуса и запаха. Почему тот газ, который в плите, имеет запах? Потому что к метану специально добавляют ничтожную примесь сильно пахнущего вещества. Утечка метана опасна, ведь в смеси с воздухом он способен взрываться. Запах предупреждает об утечке.



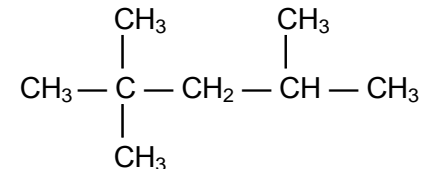
В молекуле метана 4 электрона внешнего слоя атома С используются для образования 4 ковалентных связей с атомами Н.



Атомы водорода располагаются вокруг атома углерода так, что расстояние между ними максимально. Это достигается, когда они находятся в углах воображаемого тетраэдра, а атом углерода – в его середине.

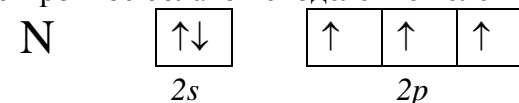


У углерода есть множество других водородных соединений со связью С-С. Например, изооктан C_8H_{18} – эталон октанового числа бензина:

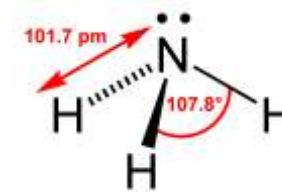


Аммиак NH_3 – простейшее водородное соединение азота. Это газ с резким запахом, очень хорошо растворимый в воде (при 0°C около 700 л на 1 л воды).

Молекула аммиака устроена примерно так же, как молекула метана. Но один из углов тетраэдра – пустой. По направлению к нему расположено электронное облако неподеленной электронной пары.



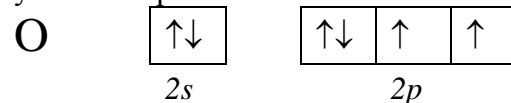
Валентный угол в молекуле аммиака меньше, чем в молекуле метана. Это связано с тем, что неподеленная электронная пара сильнее отталкивает от себя электронные облака связей.



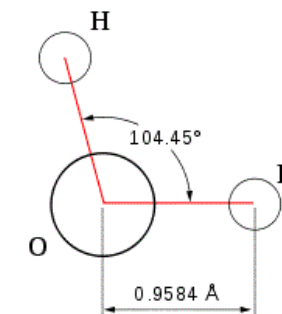
Итак, молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине.

Азот образует еще 2 водородных соединения: гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ и диимид $\text{HN}=\text{NH}$. Гидразин используется как ракетное топливо.

Вода H_2O – простейшее водородное соединение кислорода. Молекула воды похожа на молекулы метана и аммиака. Она имеет угловое строение.



Кислород образует с водородом еще одно соединение – пероксид водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Как и раствор аммиака, «перекись» – привычный обитатель аптечки. В медицинских целях (в качестве антисептика) используется разбавленный (3%) раствор H_2O_2 . Концентрированный пероксид водорода – компонент ракетных топлив.



Физические свойства водородных соединений неметаллов

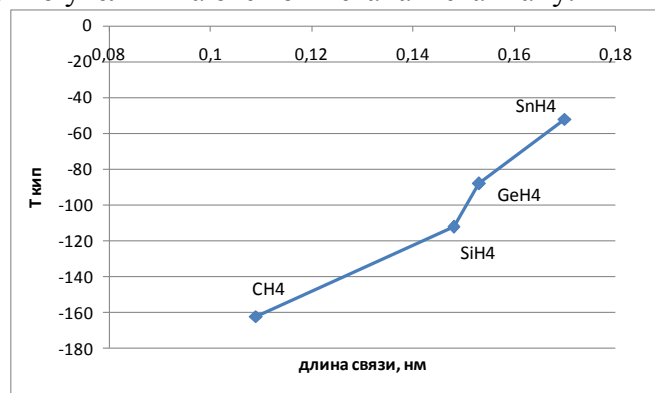
Водородные соединения неметаллов неокрашены.

Главная подгруппа IV группы

элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
водородные соединения	C_nH_m	Si_nH_{2n+2}	Ge_nH_{2n+2} (до Ge_9H_{20})	SnH_4 , Sn_2H_6	PbH_4
названия водородных соединений	алканы, алкены, алкины, диены, арены...	силаны	германы	станнаны	плюмбан

Простейшие водородные соединения этих элементов – газы.

$T_{кип}$ монотонно увеличиваются от метана к станнату:

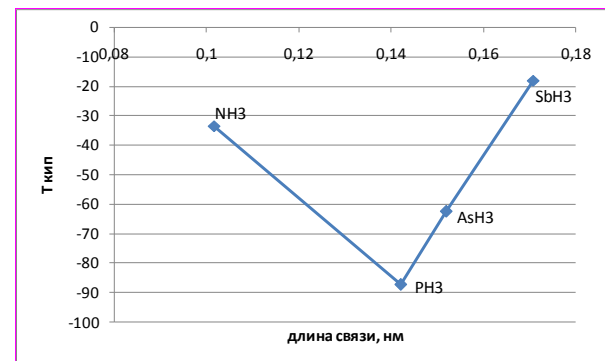


Почему растут температуры кипения? Потому что растет межмолекулярное взаимодействие. Связи между атомом водорода и атомами этих элементов малополярны, поэтому главную роль играют дисперсионные силы, а они тем больше, чем крупнее молекула, чем больше в ней электронов.

Главная подгруппа V группы

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Водородные соединения	NH_3 (N_2H_4 , N_2H_2)	PH_3 (P_2H_4)	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Названия водородных соединений	аммиак (гидразин, диимин)	фосфин (дифосфин)	арсин	стибин	висмутин

Изменение их температур кипения не монотонно:



Аммиак явно выбивается из общей тенденции! А если мы перейдем к **главным подгруппам VI и VII групп**, то аномалии в температурах кипения становятся еще более выражены: Вода – жидкость, в отличие от своих газообразных аналогов: H_2S , H_2Se , H_2Te . Фтороводород имеет температуру кипения $19,5^\circ C$. Получается, что в теплой комнате это газ, а в холодной – уже жидкость. Остальные же галогеноводороды имеют гораздо более низкие температуры кипения.

Чем обусловлены эти аномалии?

Водородная связь

Водородная связь не является химической связью. Это скорее очень сильное межмолекулярное взаимодействие.

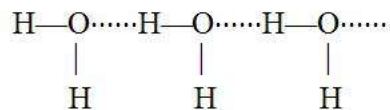
Где образуется водородная связь?

Один из атомов, образующих водородную связь, очевидно, водород. Но не любой, а только связанный с каким-то из трех наиболее электроотрицательных атомов – F, O, N. Второй атом, образующий водородную связь – атом F, O или N, **не** связанный с данным атомом H ковалентной связью (как правило, атом из соседней молекулы).

Как образуется водородная связь?

Атомы F, O, N настолько сильно смещают к себе общую электронную пару, что ковалентная связь F-H, O-H, N-H **очень** полярна. Частичные заряды, возникающие на атомах H (δ^+) и F, O, N (δ^-) настолько велики, что притяжение между δ^+ одной молекулы и δ^- соседней молекулы приближается по энергии к химической связи. Приближается к химической связи и природа этого взаимодействия. У атома H, с которого кислород «стянул» электронную плотность, появляется свободное место для электронов. Чьих? Естественно,

«перекормленного» электронами атома кислорода соседней молекулы. Так формируется водородная связь, показанная на рисунке точечной линией.



На что влияет водородная связь?

Дополнительное связывание между молекулами приводит, в частности, к аномально высоким температурам плавления и кипения веществ, имеющих водородную связь. Вода кипела бы при температуре около -70°C , если бы не было водородных связей. Наличие водородных связей приводит также к повышению теплоемкости.

Химические свойства водородных соединений неметаллов

Кислотные свойства

Водородные соединения элементов главных подгрупп VII и VI групп в водных растворах являются кислотами. Водный раствор HCl называют соляной кислотой, HF – плавиковой кислотой (хотя можно называть их просто хлороводородная и фтороводородная).

Почему они проявляют кислотные свойства? Потому что связь в них полярная и не слишком прочная, и атом водорода легко покидает своего партнера (в виде H^+). Чем меньше прочность связи и чем больше ее полярность, тем вероятнее, что она разорвется с образованием иона H^+ .

HCl – молекула с более полярной связью, чем H_2S , в то время как длины связей H-Cl и H-S различаются мало (S и Cl – элементы одного и того же периода). Поэтому вероятность разрыва на ионы выше в случае HCl. Поэтому кислотные свойства HCl больше, чем у H_2S (соляная кислота сильнее, чем сероводородная).

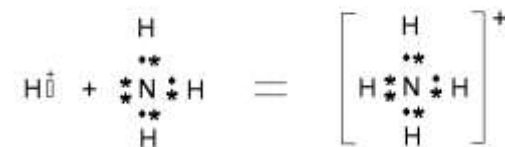
Длина связи H-S гораздо меньше, чем H-Se, а ЭО серы и селена различаются ненамного. Поэтому вероятность разрыва на ионы выше в случае H_2Se . Поэтому кислотные свойства селеноводорода больше, чем у сероводорода.

Основные свойства

Аммиак проявляет свойства основания. Основание – это вещество, обратное по своим свойствам кислоте. Кислоты отщепляют ион водорода H^+ , а основания присоединяют его. Самые типичные

основания – это вещества, содержащие гидроксид-ион OH^- (NaOH, KOH и т.п.). Гидроксид-ион охотно присоединяет ион водорода, потому что в итоге образуется вода.

А почему аммиак присоединяет ион водорода? Потому что у него на атоме азота есть неподеленная электронная пара, на которую «садится» ион водорода по донорно-акцепторному механизму:

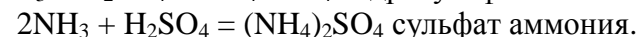
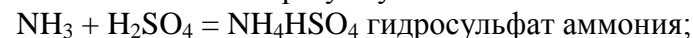


В водном растворе аммиак отбирает ион водорода у воды:



В результате появляются гидроксид-ионы, и водный раствор аммиака приобретает щелочную среду.

С кислотами аммиак образует устойчивые соли аммония:



От аммиака к висмутину основные свойства уменьшаются. Фосфин (практически нерастворимый в воде) образует соли фосфония только с наиболее сильными кислотами: PH_4ClO_4 , PH_4I . Эти соли нестойки и разрушаются под действием воды.

Проявляет ли основные свойства вода? Да, ведь у молекулы воды тоже есть неподеленные электронные пары. Молекула воды образует с ионом H^+ ион гидроксония H_3O^+ . Это происходит в водных растворах кислот, да и в самой воде в небольшой степени.

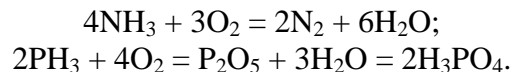
Есть основные свойства и у сероводорода, и у хлороводорода... Почему же мы называем хлороводород кислотой, а не основанием?

Во-первых, основные свойства вещество может проявить только по отношению к другому веществу – более сильной кислоте. А много ли кислот сильнее, чем хлороводородная? Крайне мало.

Во-вторых, большинство реакций протекает в водных растворах. Поэтому кислотные и основные свойства вещества мы волей-неволей сравниваем с кислотно-основными свойствами воды. Если вещество – более слабое основание, чем вода, то и основных свойств оно проявлять практически не будет.

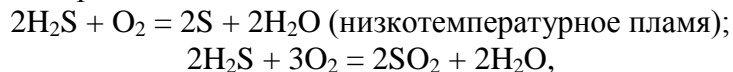
Окислительно-восстановительные свойства

Почти во всех водородных соединениях неметалл находится в отрицательной СтОк – как правило, в минимальной. Поэтому «принимать» электроны он не станет, зато будет стремиться их «отдавать». То есть для водородных соединений неметаллов характерны восстановительные свойства:



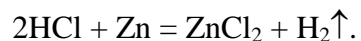
Как меняются восстановительные свойства этих соединений в группах таблицы Менделеева? С увеличением радиуса атом хуже удерживает электроны, а следовательно, лучше их «отдает», т.е. проявляет более сильные восстановительные свойства. Так, аммиак загорается при высоких температурах и окисляется до азота (в присутствии катализатора идет окисление кислородом воздуха до NO). А фосфин воспламеняется очень легко и сгорает до высшего оксида P_2O_5 (оксид фосфора тут же реагирует с другим продуктом горения – водой, образуя кислоту).

Как меняются восстановительные свойства этих соединений в периодах? Слева направо в периоде радиус атома уменьшается, следовательно, уменьшаются и восстановительные свойства. Так, если фосфин сгорает до высшего оксида, то сероводород – в зависимости от условий, до серы или SO_2 :



а хлороводород вообще не горит на воздухе.

Могут ли эти соединения проявлять окислительные свойства? Не торопитесь говорить «нет»! Ведь они состоят не только из атома неметалла. Атом водорода находится в них, как правило, в положительной СтОк, а значит, может «принимать» электроны. Когда любая кислота реагирует с металлом, ее атом водорода является окислителем:



В подобные реакции вступают не только водородные соединения металлов, проявляющие явные кислотные свойства, но даже аммиак (но не в водном растворе):

