ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 3. ТЕМА 1.3. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещество — одна из фундаментальных форм существования материи, обладающая массой покоя и характеризующаяся дискретным строением. Совокупность атомов, молекул и ионов, образующих вещество, не является хаотичной: частицы связаны между собой химическими связями и располагаются в пространстве в определённом порядке, формируя кристаллические решётки. Природа химической связи определяет весь комплекс физических и химических свойств вещества: температуру плавления, летучесть, электропроводность, твёрдость и растворимость. Настоящая лекция посвящена систематическому рассмотрению основных типов химической связи, кристаллического строения веществ, агрегатных состояний, а также понятий «чистое вещество», «смесь» и «дисперсная система».

1. Ионная химическая связь

1.1. Катионы и их образование

Катион — положительно заряженный ион, образующийся в результате отрыва одного или нескольких электронов от атома или группы атомов. Процесс отдачи электронов называется **окислением**. Атомы металлов, обладающие низкими значениями электроотрицательности и относительно невысокими потенциалами ионизации, легко отдают валентные электроны:

Na−e−→Na+;Ca−2e−→Ca2+Na−*e*−→Na+;Ca−2*e*−→Ca2+

Образовавшийся ион приобретает электронную конфигурацию ближайшего благородного газа (для Na^+ — конфигурацию неона), что соответствует повышенной энергетической устойчивости. Величина заряда катиона равна числу отданных электронов.

1.2. Анионы и их образование

Анион — отрицательно заряженный ион, образующийся при присоединении избыточных электронов к атому или группе атомов. Процесс присоединения электронов называется **восстановлением**. Атомы неметаллов с высокими значениями электроотрицательности и сродством к электрону принимают недостающие до завершённого внешнего слоя электроны:

Cl+e−→Cl−;O+2e−→O2−Cl+*e*−→Cl−;O+2*e*−→O2−

1.3. Природа ионной связи

Ионной связью называется химическая связь между катионами и анионами, осуществляемая за счёт сил электростатического притяжения разноимённо заряженных частиц. Ионная связь образуется преимущественно между атомами элементов, сильно различающихся по электроотрицательности, — типичными металлами и типичными неметаллами (NaCl, K_2O, MgF_2, $CaCl_2$). Количественным критерием ионности связи считают разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов; при значении этого показателя, как правило, превышающем 1,7 (по шкале Полинга), связь рассматривают как преимущественно ионную.

Существенной особенностью ионной связи является её **ненаправленность** и **ненасыщаемость**: каждый ион в кристалле взаимодействует не с одним, а со всеми соседними ионами противоположного знака. Поэтому для ионных соединений не характерно образование отдельных молекул: соединение NaCl представляет собой не совокупность молекул, а ионный кристалл, в котором каждый ион натрия окружён шестью ионами хлора, и наоборот.

1.4. Классификация ионов

Ионы классифицируют по нескольким признакам.

По составу:

• *простые* (одноатомные) — образованы одним атомом: Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, S^{2-};

• *сложные* (многоатомные) — образованы несколькими атомами с ковалентными связями внутри: OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+.

По знаку заряда:

• *катионы* — положительно заряженные ионы (H^+, Ca^{2+}, Fe^{3+});

• *анионы* — отрицательно заряженные ионы (F^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}).

По наличию гидратной оболочки:

• *безводные (кристаллические)* ионы — существуют в ионных кристаллах и расплавах, не имея оболочки из молекул воды;

• *гидратированные* ионы — ионы, окружённые в водных растворах оболочкой из полярных молекул воды, ориентированных к иону соответствующим полюсом (к катиону — атомами кислорода, к аниону — атомами водорода). Процесс взаимодействия иона с молекулами воды называется гидратацией; именно гидратация обусловливает диссоциацию ионных соединений в воде и является энергетически выгодным процессом.

1.5. Ионные кристаллические решётки и свойства ионных веществ

В ионных кристаллах узлы решётки заняты ионами, между которыми действуют электростатические силы. Наиболее характерные структурные типы — хлорид натрия (координационное число 6) и хлорид цезия (координационное число 8).

Вещества с ионной кристаллической решёткой обладают следующими свойствами:

• **твёрдость и хрупкость** — при смещении слоёв кристалла одноимённо заряженные ионы оказываются рядом, и кристалл разрушается;

• **высокие температуры плавления и кипения**, обусловленные значительной энергией электростатического притяжения ионов;

• **растворимость в полярных растворителях** (прежде всего в воде) — благодаря гидратации ионов;

• **электропроводность в растворах и расплавах** при её отсутствии в твёрдом состоянии (ионы прочно фиксированы в узлах решётки и лишены подвижности);

• нелетучесть, отсутствие запаха.

Типичные представители — соли, основания (щелочи), оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Ковалентная химическая связь

2.1. Общее определение

Ковалентная связь — химическая связь, осуществляемая за счёт образования общих (связывающих) электронных пар, принадлежащих одновременно обоим взаимодействующим атомам. Ковалентная связь образуется между атомами неметаллов.

2.2. Механизмы образования ковалентной связи

Обменный механизм заключается в том, что каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному неспаренному электрону для образования общей электронной пары. Так, в молекуле H_2 два атома водорода, каждый с одним неспаренным 1s-электроном, образуют общую пару; в молекуле Cl_2 перекрываются p-орбитали с неспаренными электронами.

Донорно-акцепторный механизм состоит в том, что общая электронная пара образуется за счёт неподелённой пары электронов одного атома (**донора**) и свободной орбитали другого атома (**акцептора**). Классический пример — ион аммония NH_4^+: атом азота предоставляет неподелённую пару, а ион водорода H^+ (акцептор) — свободную 1s-орбиталь. Донорно-акцепторный механизм реализуется также в комплексных соединениях, при образовании связи в молекуле CO и других частицах.

После образования связи по любому из механизмов общая электронная пара принципиально неразличима — различны лишь способы её возникновения.

2.3. Электроотрицательность

Электроотрицательность (ЭО) — способность атома в соединении смещать к себе общие электронные пары. Величина ЭО зависит от заряда ядра, радиуса атома и строения электронной оболочки. Наибольшей электроотрицательностью обладают фтор (по Полингу — 4,0), кислород (3,5), азот и хлор (3,0); наименьшей — щелочные металлы (Cs — 0,7). Шкалу относительных значений ЭО предложил Л. Полинг; в отечественной практике часто пользуются также значениями, рассчитанными Р. Малликеном и А. Оллредом–Роховым.

2.4. Полярная и неполярная ковалентная связь

Характер ковалентной связи определяется разностью электроотрицательностей атомов:

• **Ковалентная неполярная связь** образуется между атомами одного и того же элемента (H_2, O_2, N_2, Cl_2) или атомами с одинаковой электроотрицательностью. Электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам; молекула не имеет дипольного момента.

• **Ковалентная полярная связь** образуется между атомами разных неметаллов с различной электроотрицательностью (HCl, H_2O, NH_3). Электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, на котором возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на менее электроотрицательном — частичный положительный (δ^+). Связь при этом остаётся ковалентной: электронная пара обобществлена, но не поделена поровну.

Следствием полярности связей может быть полярность молекулы в целом: молекула H_2O угловая (угол около 104,5°) и обладает значительным дипольным моментом, тогда как CO_2, имея полярные связи, линейна и в сумме неполярна.

2.5. Кратность ковалентной связи

Кратностью связи называют число общих электронных пар между двумя атомами. Одинарная связь (σ-связь) реализуется одной электронной парой (H_2, HCl); двойная — двумя парами, одна из которых σ-, а вторая π-связь (O_2, CO_2); тройная — тремя парами, одна σ и две π (N_2, C_2H_2, CO). С увеличением кратности связи укорачивается межъядерное расстояние и возрастает энергия связи: энергия связи C–C составляет около 348 кДж/моль, C=C — около 614 кДж/моль, C≡C — около 839 кДж/моль.

2.6. Молекулярные и атомные кристаллические решётки

В зависимости от частиц, расположенных в узлах решётки, и характера сил притяжения между ними кристаллические решётки ковалентных веществ делятся на два типа.

Молекулярная кристаллическая решётка. В узлах решётки располагаются молекулы, между которыми действуют слабые межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса), в то время как связи внутри молекул — прочные ковалентные. К веществам с молекулярной решёткой относятся вода, «сухой лёд» CO_2, йод, нафталин, все органические соединения, благородные газы в твёрдом состоянии. Свойства таких веществ:

• низкие температуры плавления и кипения, высокая летучесть;

• мягкость, невысокая прочность;

• отсутствие электропроводности (в том числе в растворах и расплавах — отсутствуют ионы);

• низкая растворимость в воде у неполярных веществ, лучшая — в неполярных растворителях («подобное растворяется в подобном»).

Атомная (ковалентная, немолекулярная) кристаллическая решётка. В узлах решётки находятся атомы, связанные прочными ковалентными связями, образующими непрерывную трёхмерную сетку. Классические примеры — алмаз, кремний, карборунд SiC, а также кварц SiO_2 (где связи Si–O имеют частично ионный характер). Свойства:

• исключительно высокая твёрдость (алмаз — эталон твёрдости по шкале Мооса);

• очень высокие температуры плавления (алмаз — свыше 3500 °C);

• химическая инертность, нерастворимость;

• отсутствие электропроводности (кроме кремния и графита — полупроводников, в которых имеет место особый тип делокализации электронов).

3. Металлическая связь

3.1. Природа металлической связи и металлическая кристаллическая решётка

Металлической связью называется химическая связь в металлах и сплавах, осуществляемая за счёт обобществления валентных электронов, которые делокализованы по всему кристаллу. В узлах металлической кристаллической решётки находятся положительно заряженные ионы (атомные остовы) металла, а между ними перемещаются свободные (обобществлённые) электроны — образуется так называемый **электронный газ**. Притяжение между катионами решётки и электронным газом и обусловливает устойчивость кристалла. Металлическая связь не имеет

направленности и насыщаемости; электроны не принадлежат конкретной паре атомов, а являются общими для всех.

3.2. Физические свойства металлов

Металлическая связь определяет характерные физические свойства металлов:

• **высокая электропроводность** — свободные электроны под действием электрического поля приобретают направленное движение (наилучший проводник — серебро);

• **высокая теплопроводность** — перенос тепла свободными электронами;

• **пластичность и ковкость** — слои ионов при механическом воздействии смещаются относительно друг друга без разрушения связи, поскольку электронный газ сохраняет целостность кристалла;

• **металлический блеск** — следствие отражения света свободными электронами;

• относительно высокие температуры плавления (за редкими исключениями — ртуть, цезий, галлий), плотность (у большинства металлов).

4. Агрегатные состояния веществ

4.1. Три агрегатных состояния

Вещество может существовать в трёх агрегатных состояниях — **твёрдом, жидком и газообразном**.

В **твёрдом** состоянии частицы совершают лишь колебания около фиксированных положений равновесия, расстояния между ними малы, силы взаимодействия велики. Твёрдые тела сохраняют форму и объём; различают кристаллические (дальней порядок) и аморфные (ближний порядок) тела.

В **жидком** состоянии частицы сохраняют ближний порядок и плотную упаковку, но способны к перескокам между положениями равновесия. Жидкости сохраняют объём, но принимают форму сосуда; обладают текучестью.

В **газообразном** состоянии расстояния между частицами многократно превышают их собственные размеры, силы взаимодействия малы, частицы движутся свободно и хаотически. Газы заполняют весь предоставленный объём и легко сжимаемы.

4.2. Переходы между агрегатными состояниями

Переходы вещества из одного состояния в другое — физические процессы, не изменяющие химической природы вещества:

• **плавление** (кристалл → жидкость) и **кристаллизация** (жидкость → кристалл);

• **испарение** (жидкость → газ) и **конденсация** (газ → жидкость); испарение с поверхности твёрдого тела называют **сублимацией** (возгонкой), а обратный процесс — **десублимацией**;

• при определённых условиях возможен и непосредственный переход кристалл → газ (возгонка иода, «сухого льда»).

Каждый переход характеризуется соответствующей теплотой фазового перехода и температурой, зависящей от давления (для равновесия «жидкость–пар» — от давления насыщенного пара; тройная точка соответствует одновременному равновесию трёх фаз).

4.3. Водородная связь

Водородная связь — межмолекулярное (реже внутримолекулярное) взаимодействие между атомом водорода, связанным с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N), и неподелённой электронной парой другого электроотрицательного атома:

X–H···Y,где X и Y — F, O, NX–H···Y,где X и Y — F, O, N

Энергия водородной связи составляет порядка 8–40 кДж/моль — значительно меньше энергии ковалентной связи, но существенно больше энергии обычных межмолекулярных сил. Водородная связь обусловливает:

• аномально высокие температуры кипения воды, аммиака, фтороводорода по сравнению с аналогами по группе;

• тетраэдрическую структуру льда и меньшую плотность льда по сравнению с водой;

• способность воды растворять многие полярные вещества;

• структуру и функциональность биополимеров: вторичную структуру белков (α-спираль, β-складчатый слой) и двойную спираль ДНК (комплементарные пары оснований A–T и G–C).

5. Чистые вещества и смеси

5.1. Понятие о смеси

Чистым веществом называют вещество, состоящее из частиц одного вида (одного химического элемента или одного соединения); оно характеризуется постоянными физическими свойствами — температурой плавления и кипения, плотностью, показателем преломления.

Смесью называют систему, состоящую из двух и более веществ, не соединённых химически и сохраняющих свои индивидуальные свойства. Компоненты смеси могут быть разделены физическими методами (отстаивание, фильтрование, выпаривание, перегонка, хроматография, магнитная сепарация).

5.2. Гомогенные и гетерогенные смеси

• **Гомогенные (однородные) смеси** — смеси, в которых частицы компонентов распределены равномерно и компоненты не различимы визуально и с помощью оптических приборов: растворы (солёная вода, воздух, сплавы, растворы сахара).

• **Гетерогенные (неоднородные) смеси** — смеси, в которых компоненты находятся в виде отдельных фаз, различимых визуально или оптически: суспензии (мел в воде), эмульсии (молоко, нефть и вода), газово-жидкостные системы (газированная вода), порошки.

5.3. Состав смесей

Количественный состав смеси выражают следующими способами.

Массовая доля компонента — отношение массы компонента к массе всей смеси:

ω=mкомпmсмеси,ω=mкомпmсмеси·100%$\omega = \frac{m_{комп}}{m_{смеси}}, \omega = \frac{m_{комп}}{m_{смеси}} \cdot 100\%$

Сумма массовых долей всех компонентов равна единице (100 %). Массовая доля примесей определяется аналогично: если в образце массой m содержится m(прим.) примесей, то

ωприм.=mприм.mобразца·100%$\omega_{прим.} = \frac{m_{прим.}}{m_{образца}} \cdot 100\%$

а массовая доля чистого вещества равна 100%−ωприм.100%−$\omega_{прим.}$.

Объёмная доля компонента — отношение объёма компонента к объёму всей смеси (применяется главным образом к газовым смесям):

φ=VкомпVсмеси·100%$\varphi = \frac{V_{комп}}{V_{смеси}} \cdot 100\%$

Например, объёмные доли в сухом воздухе составляют: азот — 78 %, кислород — 21 %, аргон и прочие газы — около 1 %.

6. Дисперсные системы

6.1. Понятие о дисперсной системе

Дисперсной системой называют гетерогенную систему, в которой одно вещество в виде мелких частиц (капель, пузырьков, зёрен, молекул или ионов) равномерно распределено в объёме другого вещества. Распределённое вещество называют **дисперсной фазой**, а среду, в которой оно распределено, — **дисперсионной средой**. Оба компонента могут находиться в любом агрегатном состоянии, что даёт девять возможных комбинаций (газ в газе, жидкость в газе, твёрдое в газе и т. д.).

6.2. Классификация дисперсных систем

Основной признак классификации — размер частиц дисперсной фазы:

Система	Размер частиц дисперсной фазы	Примеры
Грубодисперсные	более 100 нм	суспензии, эмульсии, аэрозоли, пены
Коллоидные	1–100 нм	золи (дым, туман), гели (желатин, желе)

Система	Размер частиц дисперсной фазы	Примеры
Истинные растворы	менее 1 нм (ионы, молекулы)	раствор соли, сахара, воздуха

По агрегатному состоянию дисперсионной среды выделяют газообразные (аэрозоли: туман, дым), жидкостные (суспензии, эмульсии, пены, растворы) и твёрдые (сплавы, минералы, породы).

6.3. Коллоидные системы

Коллоидными системами называют микрогетерогенные дисперсные системы с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами определяет их характерные особенности:

• частицы не оседают под действием силы тяжести и не проходят через обычные фильтры, но задерживаются полупроницаемыми мембранами;

• **эффект Тиндаля** — рассеяние света коллоидными частицами, вследствие чего в коллоидном растворе виден светящийся конус на пути луча (определение «ложных растворов»);

• **Броуновское движение** — непрерывное хаотическое движение коллоидных частиц под влиянием теплового движения молекул среды;

• коагуляция — слипание частиц при нарушении устойчивости системы, приводящее к осаждению (коагуляцию вызывают электролиты, охлаждение, механическое воздействие).

Различают свободнодисперсные коллоидные системы (**золи** — золь гидроксида железа(III), дым, туман) и связнодисперсные (**гели**) — студни, образующиеся при коагуляции с захватом всей среды (желатин, силикагель). Коллоидные системы широко распространены в природе (протоплазма клеток, кровь, природные воды) и играют важную роль в технике и медицине.

Рассмотренные типы химической связи — ионная, ковалентная, металлическая и водородная — образуют единую картину межчастичного взаимодействия в веществе, а тип связи в совокупности с природой частиц в узлах решётки определяет кристаллическое строение и физические свойства материалов. Разделение веществ на чистые вещества и смеси, а также знакомство с дисперсными и коллоидными системами создают основу для понимания свойств реальных материалов и природных объектов. Полученные представления служат фундаментом для дальнейшего изучения закономерностей химических реакций, растворов и строения сложных соединений.