

VALENCE, CHEMICAL BOND, AND EXTENT OF OXIDATION – KEY NOTIONS IN CHEMISTRY

Ya. A. UGAI

The terms “valence” and “chemical bond” are intimately connected with each other and happen to be fundamental ones in modern chemistry. At the same time such notion, as the “extent of oxidation” playing a certain role in the interpretation of redox processes and the classification of chemical compounds has a remote association with the valence and is not directly related to the chemical bond.

Понятия валентности и химической связи неразрывно связаны между собой и являются основополагающими для современной химии. В то же время понятие степени окисления, сыгравшее определенную роль при интерпретации окислительно-восстановительных процессов и классификации химических соединений, в действительности имеет отдаленную связь с валентностью и не имеет прямого отношения к химической связи.

© Угай Я.А., 1997

ВАЛЕНТНОСТЬ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ – ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Я. А. УГАЙ

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Впервые понятие валентности было введено в химию английским химиком Эдвардом Франклендом в 1853 году. Под валентностью он понимал число атомов другого элемента, соединяющихся с одним атомом данного элемента или замещающих его в соединениях. Общепринята была одновалентность атома водорода. Тогда валентность другого элемента выражалась числом атомов водорода, которое может присоединить или заместить один атом рассматриваемого элемента. Кроме того, существовала валентность по кислороду, исходившая из его двухвалентности. У большинства элементов численные значения валентности по водороду и кислороду различны.

Э. Франкленд (вместе с немецким химиком Адольфом Кольбе) обнаружил трехвалентность азота, фосфора, мышьяка и четырехвалентность углерода. Оказалось, что валентность зависит от состояния атомов рассматриваемого элемента, химической природы партнера, с которым реагирует данный элемент, и условий взаимодействия. Так, углерод с одним и тем же партнером – кислородом в зависимости от условий взаимодействия образует CO_2 и CO , в которых состояния атомов углерода различны. На основе валентности элементов легко определить формульный состав химического соединения. Поэтому валентность часто называли стехиометрической валентностью. Понятие стехиометрической валентности сыграло исключительно важную роль в открытии Периодического закона и создании теории химического строения, хотя и Дмитрий Иванович Менделеев и Александр Михайлович Бутлеров вслед за Фридрихом Кекуле в основном пользовались термином “атомность” вместо “валентности”.

С развитием химии комплексных соединений появилось понятие координационного числа или координационной валентности. Под ними подразумевается число атомов, молекул, ионов, которые образуют первую координационную сферу комплексообразователя. Кроме того, еще Альфред Вернер различал в комплексных соединениях главную и побочную валентности. Например, в комплексном соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ атом хрома с тремя атомами хлора связан главной валентностью, а с шестью нейтральными молекулами аммиака – координационной валентностью.

Следует особо подчеркнуть, что во всех случаях валентность выступает как формальная числовая характеристика элемента, хотя и тесно связанная с химической связью. Ибо химическая связь – взаимодействие атомов одного и того же или разных химических элементов, в процессе которого происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака, сопровождающееся понижением энергии всей системы (молекула, кристалл, радикал, комплекс и т.д.). Поэтому часто употребляют выражение “валентная связь” [1]. Последнее выражение указывает на необходимость рассматривать понятие валентности и химической связи в тесном взаимодействии. Впервые представления о химической связи были введены Бутлеровым в его теории химического строения. По Бутлерову, само химическое строение молекул и, следовательно, их свойства в первую очередь зависят от атомов, связанных силами главного химического сродства, а также и не связанных между собой непосредственно, но оказывающих влияние друг на друга. Конечно, в то время (1861 год) не могло быть и речи об электронной теории химической связи, поскольку первые квантовомеханические концепции химической связи появились в 20-х годах XX века.

Однако не следует думать, что квантовомеханическая интерпретация решает проблему химической связи однозначно. Даже такое важное понятие, как энергия связи, особенно для многоатомных молекул, носит полуколичественный характер, который удобен для общей ориентировки и качественных сравнений. Вообще же обрисовать взаимозависимость и взаимообусловленность теоретических понятий, затронутых в этой статье, на современном научном уровне, – весьма нелегкая задача. Поэтому целью статьи является разграничение понятий валентности, химической связи и степени окисления, а отнюдь не глубокое рассмотрение указанных терминов на уровне современной науки.

Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие степени окисления (синонимы: “окислительное число”, “состояние окисления”, “степень окисленности”, “электрохимическая валентность”, “электровалентность”). *Степень окисления – воображаемый заряд атома элемента в соединении, который определяется из предположения ионного строения вещества* [2]. Определение степени окисления элементов основано на следующих предположениях: 1) степень окисления кислорода принимается равной -2 . Исключения составляют пероксидные соединения (Na_2O_2), где степень окисления кислорода -1 , а также надпероксиды (KO_2) и озониды (KO_3), окислительное число кислорода в которых равно соответственно $-1/2$ и $-1/3$. Наконец, во фторидах кислорода степень окисления кислорода положительна, например в OF_2 она равна $+2$; 2) водород имеет степень окисления $+1$. Только в солеобразных гидридах типа NaNH его сте-

пень окисления равна -1 ; 3) степень окисления щелочных металлов равна $+1$; 4) степень окисления атомов, входящих в состав простых веществ, равна нулю; 5) в любом ионе алгебраическая сумма всех степеней окисления равна заряду иона, а в нейтральных молекулах эта сумма равна нулю.

Важность окислительного числа заключается прежде всего в том, что номер группы Периодической системы указывает на высшую положительную степень окисления (характеристическая степень окисления), которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях. Исключения составляют металлы подгруппы меди, кислород, фтор, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы. Кроме того, понятие степени окисления полезно при классификации химических соединений, а также при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

О ИОННОЙ СВЯЗИ

Первоначально Вальтер Коссель (1916 год) считал, что при химическом взаимодействии разнородные атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки благородных газов. Это достигается отдачей и присоединением электронов нейтральными атомами химических элементов. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы) и проявляют положительную валентность. Атомы, принимающие электроны, превращаются в отрицательно заряженные анионы. Химическая связь осуществляется за счет электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов. В этом заключается сущность теории ионной связи.

Однако идеально ионных соединений вообще не существует. Даже при химическом взаимодействии наиболее электроположительных и электроотрицательных элементов образуются сильно полярные соединения с наибольшей долей ионности. К ионным соединениям близки только галогениды щелочных металлов, хотя и для них эффективные заряды не достигают единицы. Все остальные соединения, в том числе галогениды, оксиды, сульфиды и т.д., являются полярными соединениями. Кроме того, эффективные заряды типичных электроотрицательных атомов (кислород, сера) почти не превосходят единицы, в то время как заряды атомов элементов-металлов могут быть заметно больше единицы. Это объясняется тем, что энергия присоединения двух электронов к кислороду и сере (сродство к электрону второго порядка) отрицательна, то есть необходимо затратить эту энергию на образование O^{2-} и S^{2-} . Расчеты показывают, что сродство к электрону второго порядка равно для кислорода 732, а для серы – 334 кДж/моль.

Значит, ионы типа O^{2-} , S^{2-} не существуют и все оксиды и сульфиды независимо от активности металлов относятся к полярным соединениям. Согласно

данным опытов по рассеянию молекулярных пучков, ионы типа O^{2-} и S^{2-} могут существовать лишь как чрезвычайно неустойчивые частицы со временем жизни порядка 10^{-10} с. Если двухзарядные ионы в действительности не существуют, тем более нереальны многозарядные одноатомные отрицательные ионы.

Самопроизвольная передача электрона от атома металла к атому неметалла в действительности вряд ли осуществляется. Дело в том, что потенциал ионизации первого порядка даже для наиболее активных щелочных металлов больше, чем сродство к электрону типичных электроотрицательных элементов. С этой точки зрения оказывается энергетически невыгодным образование ионной молекулы NaCl из элементов, так как первый ионизационный потенциал натрия равен 5,14 эВ, а сродство к электрону атома хлора –3,7 эВ (ионизационный потенциал численно равен энергии ионизации в электрон-вольтах). Из квантовой механики следует, что полное разделение зарядов с возникновением идеальной ионной связи $A^{+}B^{-}$ никогда не может осуществиться, так как из-за волновых свойств электрона вероятность его нахождения вблизи ядра атома А может быть мала, но отлична от нуля. Таким образом, вопреки довольно распространенному мнению чисто ионных соединений с идеальной ионной связью на самом деле не существует. Такие соединения лучше называть преимущественно ионными.

Между тем принято считать, что химическая связь у подавляющего большинства неорганических соединений носит ионный характер. Объясняется это двумя исторически сложившимися причинами. Во-первых, почти все химические реакции исследовались в водной среде и представляли по существу ионные реакции. При растворении в воде веществ даже с малополярной связью образуются гидратированные ионы благодаря высокой полярности молекул и большой диэлектрической постоянной воды. Во-вторых, в неорганической химии исключительно важную роль играет электронная теория окислительно-восстановительных реакций, постулирующая переход электронов от восстановителей к окислителям. При этом заведомо неионные соединения рассматриваются как вещества с ионной связью, а степень окисления элемента полностью отождествляется с его валентностью.

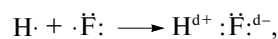
Таким образом, нужно говорить о большей или меньшей степени ионности (доле ионности). Идеальная же ионная связь наравне с идеальными газами и идеальными растворами скорее представляет собой типичный пример научной абстракции [3].

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Главное в учении о ковалентной связи – обобществление валентных электронов. В молекуле водорода обобществляются электроны от каждого атома водорода, которые и являются валентными.

При этом одна обобществленная электронная пара соответствует одной “единице валентности”. Общая электронная пара, ответственная за химическую связь, иначе называется поделенной парой электронов. Возникновение кратной (двойной и тройной) связи сопровождается образованием соответственно двух или трех поделенных электронных пар.

Таким образом, ковалентная связь осуществляется электронной парой, находящейся в общем владении двух атомов, образующих химическую связь. Ковалентную связь между одинаковыми атомами (например, в H_2 , N_2) называют также атомной, или гомеополярной (атомную, или гомеополярную, связь иногда называют также неионной). Молекулы или соединения, образованные на основе этих связей, называются неполярными или гомеополярными. Их электрический дипольный момент равен нулю. Ковалентная связь возникает и при химическом взаимодействии атомов разных химических элементов. Тогда обобществленная электронная пара (или электронные пары) несколько смещается в сторону более электроотрицательного партнера. Несмотря на такое смещение, электронная пара продолжает быть коллективной собственностью обоих взаимодействующих атомов. Такая ковалентная связь называется полярной и показана на примере образования молекулы HF:



где $d < 1$. Таким образом, полярная связь не является самостоятельным типом химической связи, а представляет собой результат поляризации ковалентной связи (поляризация – явление смещения электрических зарядов под действием внешних сил).

В широком смысле *ковалентная связь* – химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами. Ковалентная связь является универсальным типом химической связи.

Межатомная связь абсолютного большинства неорганических и органических соединений ковалентна. По механизму образования ковалентных связей нет никакой разницы между неорганическим соединением аммиаком NH_3 и органическим соединением метаном CH_4 . Для неорганических соединений типа кислот, оснований и солей наблюдаются межатомные связи с несколько большей долей ионности, то есть более полярные ковалентные связи по сравнению с органическими соединениями. Следовательно, по фундаментальной характеристике молекул – природе межатомной химической связи – нет принципиальной разницы между неорганической и органической химией.

ПОНЯТИЕ О КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Квантовая химия – современное учение о химическом и кристаллохимическом строении вещества, а также о взаимосвязи между строением и свойствами на основе представлений и методов квантовой

механики (более детальное изложение см. в статье Н.М. Витковской “Методы молекулярных орбиталей: основные идеи и важные следствия” в “Соросовском Образовательном Журнале” (1996. № 6. С. 58–64)).

Уже первые расчеты молекулы водорода, проведенные в 1927 году Вальтером Гейтлером и Фрицем Лондоном, показали: 1) ковалентную (парноэлектронную двухцентровую) связь образуют два электрона с антипараллельными спинами; 2) при возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности между взаимодействующими атомами (приблизительно на 15–20 %), что приводит к уменьшению энергии системы и ее стабилизации; 3) ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрытия электронных облаков взаимодействующих атомов (критерий наибольшего перекрытия).

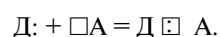
В методе молекулярных орбиталей благодаря трудам Джона Леннарда-Джонса, Фридриха Гунда и особенно Роберта Малликена состояние электронов в многоатомной системе описывается молекулярными орбиталями (МО), подобно тому как электроны в атомах характеризуются атомными орбиталями (АО). При этом и АО и МО представляют собой одноэлектронные волновые функции. Разница лишь в том, что АО – одноцентровые, а МО – многоцентровые орбитали. Метод молекулярных орбиталей дает возможность автоматически учитывать поляризацию химической связи, а полярность в рамках этого метода не нуждается в понятии валентности. Вместо нее вводится понятие “порядок связи”, характеризующее в некоторых условных единицах кратность образующейся химической связи, а потому отображающее по существу превращенную форму валентности. Порядок связи может принимать как целочисленные, так и дробные значения, но при этом он всегда при наличии химической связи должен быть положительным. Метод молекулярных орбиталей позволяет с единых позиций описывать как основное, так и возбужденные состояния молекул. Кроме того, с позиций этого метода можно интерпретировать связи как с дефицитом, так и с избытком электронов по сравнению с обычными двухцентровыми двухэлектронными связями (ковалентная связь).

В последнее время усиленно развивается концепция химических связей с избытком валентных электронов. Так, для трактовки химических соединений благородных газов, интергалогенидов высоких степеней окисления и их комплексов, а также карборанов и их производных успешно применяется теория гипервалентных связей. Они называются также электроноизбыточными или орбитально-дефицитными связями [4]. Достаточно указать, что в 1994 году Нобелевская премия в области химии была присуждена профессору Калифорнийского университета Джорджу Ола (Лос-Анджелес, США) за

открытие и разработку химии гиперкоординированного углерода.

Расчеты В. Гейтлера и Ф. Лондона показали, что пребывание двух электронов с антипараллельными спинами в поле двух ядер энергетически более выгодно, чем нахождение одного электрона в поле своего ядра. Тогда объяснение ковалентности состоит в том, что каждый атом для образования химической связи предоставляет один неспаренный электрон. Поскольку у атома водорода всего лишь один электрон в нормальном и возбужденном состояниях, он функционирует как одновалентный элемент.

У атома гелия в нормальном состоянии нет неспаренных электронов – оба его электрона находятся на орбитали 1s. Возбуждение же атома с переходом электрона из состояния с одним значением главного квантового числа (особенно для низких значений) на орбиталь с другим значением квантового числа требует большой затраты энергии. Для атома гелия энергия перехода электрона 1s → 2s равна 1672 кДж/моль. Такие высокие энергии возбуждения в условиях обычных химических реакций не наблюдаются, поэтому гелий не образует химических соединений. Таким образом, согласно так называемой спиновой теории, валентность элемента определяется числом неспаренных электронов как в нормальном, так и в возбужденном состоянии. Способ образования ковалентной связи, когда каждый из взаимодействующих атомов отдает по одному электрону для образования общей электронной пары, называется обменным. Однако нередко валентность элемента превосходит число неспаренных электронов у его атомов в основном состоянии. Происходит это потому, что помимо обменного механизма образования ковалентной связи существует и другой, заключающийся в том, что один атом отдает в общее пользование неподеленную пару электронов, а партнер предоставляет свободную орбиталь. Первый называется донором, а второй – акцептором. Ковалентную связь, образующуюся за счет неподеленной пары электронов донора и свободной орбитали акцептора, называют донорно-акцепторной связью. Схематически ее образование может быть показано так:



Донорно-акцепторный механизм возникновения ковалентной связи отличается от обменного только происхождением общей электронной пары, ответственной за химическую связь. Во всем остальном эти связи тождественны: понижение общей энергии системы, антипараллельность спинов электронов, перекрытие электронных облаков.

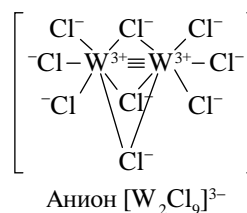
СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Несмотря на широкое применение в химии понятия “степень окисления”, оно является сугубо формальным. В настоящее время экспериментально

определяемые истинные заряды атомов в соединениях не имеют ничего общего со степенями окисления этих элементов. Так, действительные заряды атомов водорода и хлора в молекуле HCl соответственно равны +0,17 и -0,17 (а степени окисления +1 и -1). В кристаллах сульфида цинка ZnS заряды атомов цинка и серы равны +0,86 и -0,86 вместо формальных степеней окисления +2 и -2.

Нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента, если даже их абсолютные значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или -) и равняться нулю. Поэтому особенно неудачны выражения “положительная и отрицательная валентность” и тем более “нулевая валентность”, бытующие поныне в химической литературе. Рассмотрим пример метана CH₄, метилового спирта CH₃OH, формальдегида HCHO, муравьиной кислоты HCOOH и диоксида углерода CO₂, в которых валентность углерода равна четырем, а степени окисления его – соответственно -4, -2, 0, +2, +4. К тому же для установления валентности атома требуется знание химического строения, а определение степени окисления производится в отрыве от структуры вещества, то есть формально.

Прекрасной иллюстрацией глубокого различия между валентностью и степенью окисления элемента являются хорошо изученные комплексные соединения некоторых переходных металлов, именуемые кластерами [5], в которых между комплексообразователями возникают ковалентные связи по обменному механизму. Так, трихлорид вольфрама с хлоридом калия образует комплекс 2WCl₃ · 3KCl ≡ K₃[W₂Cl₉], анион которого имеет химическое строение



Как видно из структуры этого кластера, каждый атом вольфрама со степенью окисления W³⁺ характеризуется девятью ковалентными связями, из которых три образованы по обменному механизму, а шесть валентных связей с шестью атомами хлора – по донорно-акцепторному.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1.
2. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1996.
3. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984.
4. Корольков Д.В. Электронное строение и свойства соединений непериодических элементов. СПб.: Химия, 1992.
5. Угай Я.А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1989.

* * *

Яков Александрович Угай, профессор Воронежского государственного университета, доктор химических наук, академик Международной академии наук высшей школы, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки России. Число научных публикаций превышает 500. Автор и соавтор 10 книг (учебников, учебных пособий и монографий). Имеет 41 авторское свидетельство.