

Лекція 4

1.7 Валентність і ступінь окиснення елементів

Термін валентності був введений в хімію в 1853 році англійським хіміком - органіком Франкленд для обґрунтування кількісних співвідношень атомів елементів у хімічних сполуках. Розвиток вчення про валентності у великій мірі пов'язано з відкриттям Д.І. Менделєєвим періодичного закону (1869 році). Їм було встановлено зв'язок між валентністю і його положенням в Періодичній системі, введено поняття про змінної валентності елементів у їх з'єднаннях з киснем і воднем. Вчення про будову атомів і молекул сприяло розробці електронної теорії валентності.

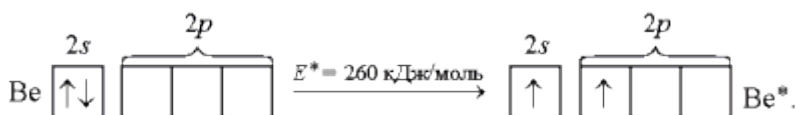
Валентністю називають число одинарних зв'язків, які атом утворює з іншими атомами в молекулі. Під числом хімічних зв'язків розуміють число спільних електронних пар. Спільні електронні пари утворюються тільки у випадку ковалентного зв'язку, тому валентність атомів можна визначити тільки в ковалентних сполуках.

А число зв'язків, які може утворювати атом, дорівнює числу його неспарених електронів, які йдуть на утворення спільних електронних пар. При цьому полярність утворених зв'язків не враховується, а тому валентність не має знака. Вона не може бути ні позитивною, ні негативною. Наприклад, у молекулах азоту N_2 та амоніаку NH_3 атом Нітрогену N тривалентний, оскільки він з'єднаний з N і з H трьома спільними електронними парами (три зв'язки). Отже, валентність визначається тільки числом ковалентних зв'язків.

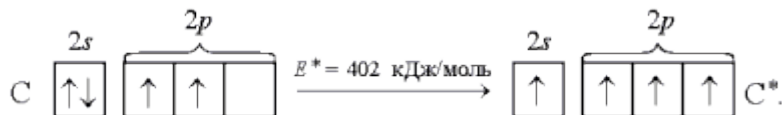
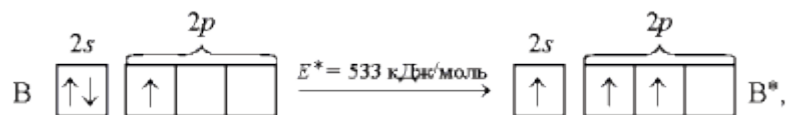
Збудження атомів

Розглянемо валентні можливості по обмінному механізму деяких елементів 2-го і 3-го періодів періодичної системи.

Атом берилію на зовнішньому квантовому рівні містить два спарених 2s-електрони. Неспарених електронів немає, тому берилій повинен мати нульову валентність. Однак у з'єднаннях він двовалентний. Це можна пояснити збудженням атома, що полягає в переході одного з двох 2s-електронів на 2p підрівень

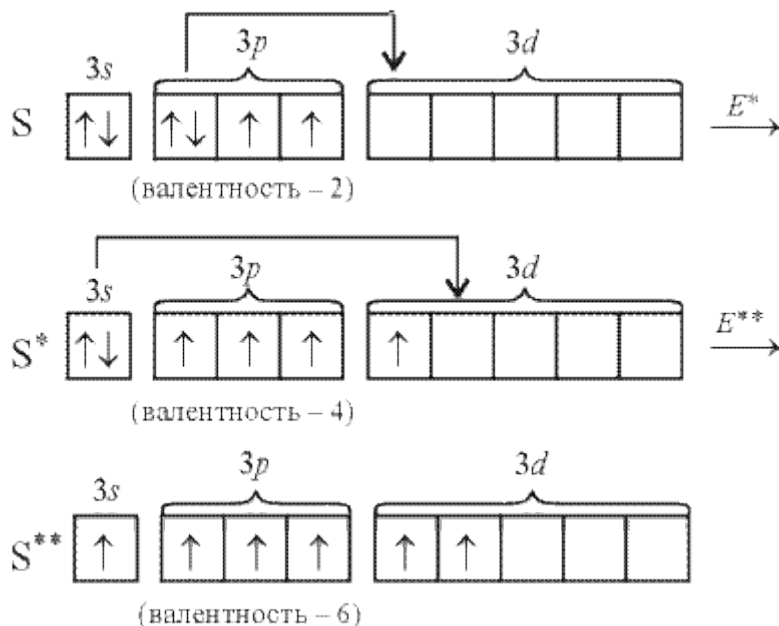


При збудженні атома бору, його валентність збільшується від 1 до 3:



а в атоме вуглецю - від 2 до 4:

Наприклад, кисень тільки двухвалентен. Проте електронний аналог кисню - сірка - має великі валентні можливості, оскільки атома на третьому квантовому рівні є 3d-підрівень, а різниця енергії між 3s-, 3p-і 3d-підрівнями незрівнянно менше, ніж між другим і третім квантовими рівнями кисню:



З цієї ж причини елементи 3-го періоду - фосфор і хлор - проявляють змінну валентність на відміну від їх електронних аналогів у 2-му періоді - азоту і фтору. Збудженням на відповідний підрівень можна пояснити утворення хімічних сполук елементів VIIa групи 3-го і наступних періодів. У гелію і неону (1-й і 2-й періоди), що мають завершений зовнішній квантовий рівень, хімічних сполук не виявлено, і тільки вони є істинно інертними газами.

У йонних сполуках немає спільних пар електронів, тому для цих речовин поняття про валентність не можна використовувати. Для всіх сполук, незалежно від виду хімічних зв'язків, застосовується більш універсальне поняття — ступінь окиснення.

Ступінь окиснення — це умовний заряд атома в речовині, який виник би на атомі за умови, що спільні електронні пари повністю змістилися б до більш електронегативного атома.

Ступінь окиснення, на відміну від валентності, може мати позитивне, негативне і нульове значення. Це значення зі знаком плюс чи мінус перед арабською цифрою зазначається над символом елемента або римською цифрою без знака у дужках після назви елемента. Наприклад:

+1 -2 0

Na, O, H₂,

де ступені окиснення Натрію +1, [Оксигену](#) -2, Гідрогену 0; або Ферум(III), Купрум(II), Нітроген(V) тощо.

Якщо сполука бінарна, то один із елементів має позитивний ступінь окиснення, а інший — негативний. Так, у більшості сполук Гідроген має ступінь окиснення +1, а Оксиген -2. Наприклад, у формулі води:

+1 -2

H₂O.

Але це зовсім не означає, що атоми елемента, наприклад Гідрогену, несуть на собі заряд +1, а атоми Оксигену -2. Це умовні числа, якими домовилися позначати ступінь окиснення.

А як дізнатися, який елемент у сполуці виявляє позитивний ступінь окиснення, а який — негативний?

З цією метою потрібно звернутися до ряду електронегативності хімічних елементів:

F O N Cl Br S P C H Si Al Mg Ca Na Cs

У бінарних сполуках хімічний елемент, що стоїть у цьому ряду лівіше, виявляє негативний ступінь окиснення, а той, що стоїть правіше, — позитивний. Так, у сполуці MgO хімічний елемент Магній має позитивний ступінь окиснення +2, а Оксиген — негативний ступінь окиснення -2.

Позитивні значення ступенів окиснення мають ті атоми, які віддали свої електрони іншим атомам (зв'язувальна електронна хмара зміщена від них). Наприклад, атоми металів.

Негативні значення ступенів окиснення мають ті атоми, які приєднали електрони від інших атомів (зв'язувальна електронна хмара зміщена до них).

Негативне значення ступеня окиснення -1 завжди має Флуор у всіх сполуках.

Нульове значення ступенів окиснення мають атоми в простих речовинах, наприклад Cl₂, N₂, H₂, O₂, Br₂, F₂, оскільки у них зв'язувальна електронна пара не зміщена в жоден бік, а розміщена симетрично.

Під час обчислення ступенів окиснення слід пам'ятати, що:

1) алгебрична сума ступенів окиснення всіх атомів у сполуці має дорівнювати нулю, наприклад у ферум(III) хлориді FeCl₃ сума усіх ступенів окиснення дорівнює:

$$+3 + (-1) \cdot 3 = 0;$$

2) ступінь окиснення елементів у простих речовинах дорівнює нулю;

3) ступінь окиснення лужних металів завжди дорівнює +1;

4) ступінь окиснення Гідрогену в сполуках, як правило, дорівнює +1;

5) Флуор у всіх сполуках має ступінь окиснення -1;

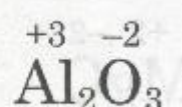
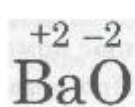
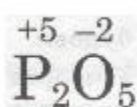
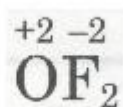
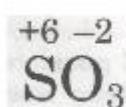
6) ступінь окиснення Оксигену в сполуках, як правило, дорівнює -2.

Наприклад,

+1 +6 -2 0 -3 +1 +1 +7 -2 +1 -2

H₂SO₄, N₂, NH₃, KMnO₄, H₂S

Ступінь окиснення не слід ототожнювати з валентністю навіть у тому разі, коли їхні значення збігаються. Наприклад, у хлороводні HCl ступінь окиснення Гідрогену +1, Хлору -1 і валентність того й іншого елемента — 1. А в молекулі азоту N₂ (N=N) є три електронні пари між атомами Нітрогену, тому він тривалентний. Проте ступінь окиснення Нітрогену дорівнює нулю, оскільки спільні електронні пари розміщені симетрично й однаковою мірою належать обом атомам. Через це в усіх простих речовинах ступінь окиснення елементів дорівнює нулю.



Періодична система елементів дає змогу за місцем того чи іншого елемента в ній дізнатися про ступінь його окиснення .

. Деякі значення ступенів окиснення елементів 3-го періоду періодичної системи

Наприклад, для Сульфуру як елемента VI групи ступінь окиснення дорівнює +6, для Нітрогену, елемента V групи, +5, для Барію, елемента II групи, +2. На підставі теорії будови атома це легко пояснити. Адже зовнішній електронний шар атомів цих елементів містить відповідно 6, 5 і 2 валентні електрони. Під час взаємодії з більш електронегативним елементом, наприклад з Оксигеном, електрони зміщуються в бік Оксигену, а сполучені з ним елементи набувають ступеня окиснення відповідно +6, +5, +2. Прикладами можуть бути сполуки SO₃, P₂O₅, BaO.

Винятком є Флуор та Оксиген як найбільш електронегативні елементи .Флуор ніколи не виявляє позитивного ступеня окиснення, а Оксиген інколи виявляє,

+2 -1

тільки у сполуках з Флуором, наприклад флуорид оксигену OF₂, а також деякі елементи VIII групи і підгрупи Купруму з I групи.

Найвищий ступінь окиснення у сполуках з Оксигеном, що чисельно дорівнює номеру групи, виявляють елементи не лише головних підгруп, а й побічних, незважаючи на те, що на зовнішньому електронному шарі їхніх атомів найчастіше міститься 1—2 електрони незалежно від того, в якій групі вони перебувають. Наприклад, в оксиді мангану(VII) Mn₂O₇ ступінь окиснення Мангану, елемента VII групи, дорівнює +7, хоча на зовнішньому електронному шарі атома Мангану містяться два електрони (ще 5 валентних електронів розміщені на передостанньому шарі).

Поняття «ступінь окиснення», хоча й є формальним, широко використовується в хімії (особливо в неорганічній) під час класифікації хімічних процесів, складання хімічних рівнянь тощо.