

Понятие «валентность» в методологическом и дидактическом аспектах

Д. И. Мычко, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии БГУ

Мотив к написанию настоящей статьи возник в результате совпадения двух событий этого года. Первое из них историческое — 140-летие периодического закона. Второе — публикация в нашем журнале статьи председателя редакционного совета журнала академика А. И. Лесниковича «Valentia — сила, способность (валентность)» [1].

Назвать событием эту публикацию с полным основанием можно потому, что это первая публикация в современной истории (после публикаций академика В. В. Свиридова и профессора В. Ф. Тикавого [2–4]), в которой известный учёный и педагог, руководитель кафедры общей химии и методики преподавания химии БГУ со всей остротой обозначает методологические и методические проблемы, которые возникли в нашей средней и высшей школе в связи с использованием в ряде учебных пособий по химии необоснованных подходов к трактовке некоторых фундаментальных понятий химии.

Статья А. И. Лесниковича вызвала интерес и дискуссии в среде учителей химии и преподавателей вузов. В то же время для многих она явилась неожиданной и даже привела в смятение, поскольку заставила взглянуть на ставшее уже привычным с иных позиций. Сформулированная в ней задача вернуться к методологическому анализу понятия «валентность» является предметом и настоящей статьи. Её цель раскрыть методологические и дидактические составляющие использования понятия «валентность» в процессе обучения химии в школе в контексте анализа этого понятия, сделанного А. И. Лесниковичем.

Сначала попытаемся понять: чем обусловлена острота обозначенной в этой статье проблемы? Прежде всего, это неудовлетворённость определением и использованием в ряде школьных, в том числе и белорусских, учебников по химии понятия «валентность».

Для наглядности приведём несколько цитат из учебников белорусских авторов:

«Валентность — мера способности атомов данного элемента соединяться с атомами других элементов» [5, с. 45];

«...валентность любого элемента есть число, которое показывает, с каким числом атомов одновалентного элемента связан данный атом в химическом соединении». «...суммарное число единиц валентности атомов обоих элементов должно быть равным» [5, с. 46];

«...атомы способны образовывать ковалентные связи различным образом.

Количественно эта способность атомов оценивается с помощью характеристики, называемой валентностью» [6, с. 98];

«Валентность — мера способности атомов элемента соединяться с другими атомами. Такое толкование валентности является общим, или стехиометрическим. Оно обосновывает количественные соотношения атомов элементов в любых химических соединениях» [6, с. 99];

«В современной химии валентность химического элемента определяется числом ковалентных связей, которыми данный атом связан с другими атомами... Валентность химического элемента также равна числу электронных орбиталей, которыми данный атом связан с другими атомами. ...Таким образом, валентность является численной характеристикой способности атомов

данного элемента образовывать ковалентные связи и поэтому может относиться к соединениям с таким типом связи. Более универсальной характеристикой состояния атома в химическом соединении является степень окисления. Степень окисления — это условный заряд атома в химическом соединении, если предположить, что оно состоит из ионов» [6, с. 100].

Знакомство с такими формулировками не столько помогает лучше усвоить понятие, сколько вызывает ряд вопросов: валентность — это свойство или мера? В чём суть отличий разных значений валентности? Как эти значения можно интерпретировать, объяснить? Какое определение валентности «правильнее» и «современнее»? Какого из них надо придерживаться и какое использовать в учебном процессе?

Оценка таких формулировок достаточно однозначна: несогласованное нагромождение разных определений одного понятия, отсутствие последовательности, системности, ясности, достаточной научной строгости. Как быть в этой ситуации учителю, который, опираясь на учебники, должен транслировать учащимся научную информацию в доступной форме и в то же время сам не в состоянии в ней разобраться? Как быть учащимся, для которых осознанно и прочно усвоенные научные знания должны стать инструментом в начале учебно-познавательной, а далее и профессиональной деятельности? Что они должны понять: валентность — это «мера способности», «число единиц валентности», «число ковалентных связей», число каких-то «электронных орбиталей»? Как они должны сопоставить то, что им предлагается как определение валентности «в современной химии», с определениями, приводимыми в официальных источниках. **Валентность** (от лат. *valentia* — сила) — способность атома присоединять или замещать определённое число других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Количественной мерой валентности атома элемента (Э) служит

число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- или двухвалентными), которые элемент присоединяет, образуя гидрид ЭН_x или оксид $\text{Э}_n\text{О}_m$. Валентность может быть определена и по другим атомам с известной валентностью. В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбуждённом состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов» [7—8]. Подобное определение валентности рекомендовано и ИЮПАК [9].

Ясность мышления есть условие чёткости действия. Поэтому закономерно, что следствием путаницы в предъявлении понятия валентности в современной практике обучения в школе в вузах по химическим дисциплинам появились ранее немыслимые явления: отсутствие у многих выпускников школ не только умений составления уравнения химических реакций и проведения по ним расчётов, но и навыков написания химических формул по валентности элементов. Подобные явления своей опасностью выходят за рамки исключительно проблем средней школы, они представляют угрозу сложившейся системе высшего химического образования. Время, потраченное в вузе на ликвидацию недостатков школьного образования, приводит к потере возможности реализовать в образовательном процессе современные требования к качеству подготовки специалистов.

Отсюда становится понятна и та острота, с которой А. И. Лесникович обращается к проблеме определения и интерпретации понятия «валентность». Оно вместе с такими понятиями, как «атом», «молекула», «химическая связь», «атомная масса» и т. п. образует основу для анализа химических явлений и должно быть представлено в содержании курса химии в корректной в научном смысле и в то же время понятной, доступной для учащихся форме.

Обсуждаемая статья актуальна не только поставленными проблемами, но, прежде всего, тем, что в ней раскрываются и пути их решения. Поэтому ещё раз тезисно остановимся на основных доминантах статьи А. И. Лесниковича:

1. Понятие «валентность» относится к фундаментальным понятиям химии. Его освоение способствует формированию химического образа мышления и химической интуиции.

2. Валентность следует рассматривать как свойство (способность к образованию химических соединений, связей) атома и не следует смешивать с его числовой характеристикой или количественной мерой (структурной характеристикой атома в молекуле). Очевидно, мера может быть разной, а способность либо есть, либо нет. Смешение способности с её мерой (числом) создало основу последующей путаницы в толковании самого понятия.

3. Точка зрения, в которой делается упор на то, что понятие валентности может быть применено только для характеристики атомов, образующих ковалентные связи, сужает классификационные и прогностические возможности применения этого понятия. Подход к определению значения валентности по числу ковалентных связей, подсчёт которых далеко не всегда прост и нагляден, не оправдан.

4. Понятие «валентность» является общим и относится к соединениям с разным типом химической связи. Природа валентности и её значений имеет разное толкование для соединений с разным механизмом образования химической связи.

5. Валентность можно (а для полноты — и нужно) характеризовать по-разному (разной мерой) и тем самым создавать совокупное представление об этой способности, так как она определяется всем комплексом валентных отношений взаимодействующих атомов. Неполное представление о многообразии проявлений валентности ведёт к её упрощённым истолкованиям, подмене одних понятий другими, их смешению.

6. Полная картина валентности — не дополнительное усложнение изучаемого предмета, а средство прогнозирования и систематизации состава, свойств и строения вещества.

7. Использование валентности особенно важно на начальном этапе изучения химии, при освоении приёмов написания химических формул вместо их заучивания и запоминания. Оно является средством рационального снижения нагрузки на учащегося за счёт исключения многочисленных частностей.

8. При начальном изучении химии наиболее понятна и полезна стехиометрическая (формальная) валентность, отражающая количественное соотношение химических элементов в соединении: «свойство атома химического элемента присоединять или замещать определённое число других атомов или атомных групп с образованием химической связи». Оно исторически и содержательно более правильное, более химическое, хотя и не безупречное. Оно служит удобным средством систематизации химических соединений по их составу, избавляет учащихся от формального запоминания формульных единиц, позволяет им эффективно пользоваться периодической системой для предсказания таких единиц (формул соединений). Не случайно эта характеристика валентности была исторически первой и сыграла важную роль, в том числе и при открытии периодической системы.

9. В учебных целях целесообразно вернуть к использованию наряду с длиннопериодным короткопериодный вариант таблицы периодической системы Д. И. Менделеева (см. с. 3 обложки). При этом таблица должна содержать информацию о валентности в виде формул RH_x и R_yO_z , написанных, как и у Д. И. Менделеева, под каждой группой в системе элементов. Современный короткопериодный вариант таблицы, содержащий RH_x и R_yO_z , наиболее наглядно отражает химические свойства элементов, но он незаслуженно предаётся забвению, уступая место длиннопериодной

таблице, нагляднее отражающей строение атомов. В учебных целях рациональнее использовать оба варианта таблицы.

Методологический анализ сделанных предложений и их дидактическую интерпретацию приведём как поиск ответа на ряд вопросов:

1. Как возникло понятие «валентность» и что им обозначают?
2. Как установить числовое значение, т. е. измерить валентность атома?
3. На сколько продуктивным для химиков оказалось понятие валентности?
4. Чем объяснить значение валентности атома?

Как возникло понятие «валентность» и что им обозначают?

О валентности написано достаточно много. И это понятно, ведь валентность — это фундаментальное понятие химии. Как отмечено в ряде исторических исследований, с раскрытием сути этого понятия развивалась сама химия. С использованием этого понятия соотносят важнейшее свойство химического элемента — его способность образовывать соединения определённого состава. Предвидение характера проявления этого свойства является основной задачей фундаментальных химических исследований и находится в центре проблем, рассматриваемых химией как наукой.

В списке литературы к данной статье приведены ссылки на наиболее известные исследования по вопросу генезиса понятия «валентность» [10—12]. Хотя со времени этих исследований прошло достаточно времени, однако что-либо существенное к ним не было добавлено. На этот пробел указывает в своей статье А. И. Лесникович. Отсутствие в настоящее время методологических исследований или даже интереса к методологическому обсуждению вводимых в учебную литературу понятий и породило ряд проблем, связанных с некорректностью трактовки и использования этого фундаментального понятия.

Известный методологический тезис указывает, что если мы хотим лучше понять современное состояние решения

какой-либо проблемы, мы должны вернуться к её истокам. Попытки проанализировать возникновение и развитие понятия «валентность», истоки и авторство самого термина и его аналогов предпринимались неоднократно, например наиболее обстоятельно в [10]. Но все они свидетельствуют, что очень сложно указать точные даты, отдать приоритеты, определить этимологию термина. Причём ясности нет и в литературе, изданной по времени в непосредственной близости к первоисточникам этого понятия [13; 14].

Общепринято, что термин «валентность» имеет латинское происхождение (*valentia* — сила). Считается, что первым его ввёл в употребление в 1868 году немецкий химик К. Вихельхаус, однако сама идея о наличии такой силы в химических взаимодействиях связывается с именем Э. Франкланда, который впервые высказал её в 1852 году при изучении состава металлоорганических соединений. Эту идею подхватили Ф. А. Кекуле и А. Кольбе, разработавшие сейчас мало известную теорию валентности, которая явилась прологом теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Можно предложить ещё одну точку зрения и связать возникновение термина «валентность» с однокоренным «эквивалент», использование которого ввёл И.-В. Рихтер, открывший закон эквивалентов. У Менделеева, например, можно встретить: «... CaCl_2 , BaCl_2 и т. д., то есть двухатомны (двуэквивалентны, или двухвалентны), тогда как К, Na и т. п. одноатомны (одноэквивалентны)...». Эквивалентны — значит равные по силе. Отсюда легко представить, что каждый атом должен обладать определённой силой для взаимодействия.

Чтобы не удалять нашего читателя от обсуждаемого предмета статьи погружением в исторические детали, абстрагируемся от конкретных дат и имён, строгой последовательности событий и попытаемся реконструировать саму логику становления этого важнейшего понятия.

Принципиальным в выстраивании этой логики является то, что понять её можно только в более широком контексте тех научных традиций, которые задавали образцы постановки задач и подходы к их решению, стиль мышления учёных на каждом этапе разработки этого понятия.

Понятие «валентность» возникло в тот период истории химии, когда её теоретическая составляющая развивалась под влиянием механики И. Ньютона, опирающейся на такое понятие, как «сила». В ней виделся источник, причина всякого изменения, происходящего с движением тел. В рамках этих представлений, по-видимому, и возникла потребность осмыслить и количественно оценить ту силу, с которой атомы соединяются между собой.

Оценить такую силу, которую можно условно назвать химической, значит предвидеть по аналогии с механическим движением, как поведут себя атомы при их взаимодействии. Наличие такой количественной оценки может показаться интересным в связи с необходимостью проведения сравнения, причём совершенно объективного (поскольку в числовом значении нет субъективности), атомов разных элементов по их способности сочетаться с определённым числом атомов других элементов, т. е. образовывать соединения определённого состава. Наличие таких данных позволило бы строить прогнозы на возможность получения новых соединений, состав которых соответствовал бы этой их способности. Сейчас в подобной проблемной ситуации находится любой учащийся, получивший задание составить формулы различных соединений по их названиям и с учётом валентных возможностей атомов элементов, из которых состоят вещества.

То, что каждый атом должен обладать определённой, присущей только ему силой, с которой он присоединяет к себе строго определённое целочисленное число других атомов, можно было предположить из рассмотрения формул химических соединений. Например,

атом кислорода, соединяясь с двумя атомами водорода, образует молекулу воды (H_2O). Размышляя над этим, можно было бы задать вопрос: какие причины препятствуют образованию соединений кислорода с тремя, четырьмя и более атомами водорода? У атомов других элементов также проявлялась особенность окружать себя определённым числом других атомов в зависимости от природы самого атома: атом азота соединяется только с тремя атомами водорода (NH_3), а углерода — с четырьмя (CH_4). В процессе изучения особенностей реакций замещения также было замечено, что число атомов, которое способен замещать данный атом в соединении не произвольно и не бесконечно, а подчиняется строгой закономерности. При этом наиболее важным было то, что число присоединённых и замещённых атомов было ограничено и индивидуально. Например, один атом хлора способен присоединить только один атом водорода с образованием HCl , так же и в метане: один атом хлора способен заместить только один атом водорода с образованием CH_3Cl . Исходя из этого был сделан вывод: «атомам элементов свойственна определённая ёмкость насыщения, которая у некоторых элементов выражается постоянной, а для большинства же других — переменной величиной» (Э. Франкланд, 1853). Было установлено, что наибольшее число атомов, с которыми может соединиться данный атом, не превышает определённой величины, зависящей от его природы. Были установлены пределы этой «насыщаемости», свойственные атомам каждого элемента.

Опираясь на эти экспериментальные факты, совершенно логично можно было предположить, что такое поведение атомов в реакциях соединения и замещения является проявлением какого-то коренного индивидуального их свойства, которое Франкланд первоначально назвал «соединительной силой» (это может быть один из этимологических источников термина: от лат. *valentia* — сила), затем его назвали «степенью со-

единения», «соединительным числом», «основностью», «атомностью» (так как значение этого свойства определялось по числу присоединённых или замещённых атомов), «эквивалентностью» и наконец «валентностью». Достоверно известно, что в Британскую энциклопедию этот термин вошёл в 1876 году.

Итак, валентность — это понятие, с помощью которого стали обозначать одно из фундаментальных свойств атома любого химического элемента, определяющее его химический характер, — свойство присоединять или замещать определённое число других атомов. Это классическое определение валентности не утратило своего научного статуса и в настоящее время. Оно стало ещё одной количественной характеристикой химического элемента.

Как установить числовое значение, т. е. измерить валентность атома?

Поскольку в самом определении валентности как свойства, присущего всем атомам, указывается на числовую его характеристику, то ему может быть приписана соответствующая физическая величина — стехиометрическая (формальная) валентность, спин-валентность, степень окисления, координационное число и т. д.

Для неискушённого в методологических понятиях читателя напомним, что *физическая величина* — это характеристика одного из свойств объекта (явления, процесса или состояния системы), наиболее адекватно отражающая это свойство. Она общая в качественном отношении для множества физических объектов, но в количественном отношении индивидуальная для каждого из них. Индивидуальность в количественном отношении следует понимать в том смысле, что значение или размер величины может быть для одного объекта в определённое число раз больше или меньше, чем для другого.

Для того чтобы установить числовое значение величины, необходимо провести процедуру её измерения, которое включает в себе сравнение данной ве-

личины с другой, однородной величиной, принятой за единицу. Единица физической величины, или единица измерения — это физическая величина фиксированного размера и того же рода, что и сама физическая величина. Ей условно присваивается значение, равное 1, и она применяется для количественного выражения однородных физических величин.

Так, например, измеряя длину предмета, мы определяем отношение этой длины к длине другого тела — метровой линейке. Взвешивая какое-либо вещество, определяем, во сколько раз его масса больше или меньше массы другого тела — определённой единичной гири «килограмма» или «грамма». Метровая линейка, гиря выступают в качестве средства измерения или *меры*, соответственно, длины и массы. Мерой вместимости являются мерные цилиндры, пипетки — сосуды различной формы с одной или несколькими отметками, позволяющие определять объёмы жидкостей или сыпучих веществ. *Мера физической величины* (мера величины, или просто мера) — это средство измерения в виде какого-либо тела, вещества или устройства, предназначенное для воспроизведения и хранения физической величины одного или нескольких заданных размеров, значения которых выражены в установленных единицах и известны с необходимой точностью [15].

Единица измерения вводится в соответствии с определённым эталоном. *Эталон* — это средство измерения, предназначенное для воспроизведения и хранения единицы измерения. Единицей длины является 1 м, времени — 1 с, массы — 1 кг, объёма — 1 м³. Например, эталон единицы массы представляет собой находящийся в Международном бюро мер и весов в Севре под Парижем цилиндр из сплава платины (90 %) и иридия (10 %) диаметром около 39 мм и той же высотой (плотность 21,5 г/см³).

С самого начала в качестве единицы валентности была принята валентность водорода, поскольку он всегда соединяет-

ся с одним атомом и в соединении замещает только один атом. Сам водород явился и первой мерой валентности. Валентность элемента выражалась числом атомов водорода, которое присоединяет к себе или замещает атом данного элемента в соединениях. Определённое таким образом значение валентности получило название валентности по водороду.

Ввиду того что соединения с водородом характерны не для всех элементов, была введена ещё одна единица валентности и её носитель, т. е. мера валентности. Им стал атом кислорода и, соответственно, кислородная единица. Эта мера была удобна тем, что соединения с кислородом образуют большинство элементов, а само значение валентности кислорода достаточно постоянно (исключения составляют пероксиды и озониды) и по водороду равно двум*. Поэтому, зная состав или формулу кислородного соединения того или иного элемента, можно было определить его валентность как удвоенное число атомов кислорода, которое может присоединить атом данного элемента. Определённая таким образом валентность получила название «валентность по кислороду».

У. Одлинг впервые снабдил символы элементов валентными штрихами, число которых указывало на значение валентности: H' , K' , O'' , Cl' , Fe'' , Fe''' и т. д.

Введение понятия валентности позволило разрешить проблему различия между атомным и эквивалентным весом элемента. Значение валентности стало тем коэффициентом, который связал эти две величины. Таким образом, у валентности появилось основное уравнение измерения:

$$v_3 = \frac{M}{M_{\text{эkv}}}$$

где: v_3 — валентность — измеряемая физическая величина, M — молярная масса, $M_{\text{эkv}}$ — масса эквивалента элемента. Напомним, что молярная масса эквивалента элемента — это масса такого ко-

личества атомов данного элемента, которое эквивалентно (равнозначно) по своему действию 1 молю атомов водорода (в реакциях обмена) или 1 молю электронов (в окислительно-восстановительных реакциях). Такое определение валентности приведено в монографии Лотара Мейера «Theorien der modernen Chemie» (1864) и используется сейчас [16].

Валентность, определённая этим соотношением, получила название стехиометрической валентности, поскольку её значение устанавливалось по стехиометрическому составу соединения. Эту величину также называли формальной валентностью, так как при её определении руководствовались формальным признаком — формулой соединения, а не числом связей атома с другими атомами.

Заметим, что как молярная масса, так и молярная масса эквивалента являются экспериментально определяемыми величинами, поэтому стехиометрическую валентность можно считать производной величиной от массы или количества вещества.

Физический смысл понятия «стехиометрическая валентность» или просто «валентность» в связи с приведённым выше уравнением выясняется следующим образом. Если молярная масса какого-нибудь элемента, например кислорода, в два раза больше, чем молярная масса его эквивалента, то это значит, что 1 моль атомов этого элемента соответствует в соединениях 2 молям атомарного водорода.

Таким образом, можно определить, что *стехиометрическая валентность есть величина, числовое значение которой показывает, со сколькими одновалентными атомами может соединиться атом данного элемента (или сколько таких атомов он может заместить) при образовании химического соединения.*

Поскольку для некоторых наших читателей может показаться непривычным

* С учётом современных представлений об образовании водородных связей между молекулами воды, каждый атом кислорода взаимодействует с четырьмя атомами водорода: с двумя — с образованием ковалентных связей, а с двумя другими — водородных.

использование молярной массы эквивалента, считаем вполне допустимым использование в качестве основного уравнения определения стехиометрической валентности следующие соотношения. Основное уравнение валентности можно было бы представить и в другой форме:

$$v_o = N_H \cdot v_H; v_o = N_O \cdot v_O,$$

где v_o — валентность элемента, N_H , N_O — соответственно число атомов водорода или кислорода, приходящихся на один атом элемента, v_H , v_O — валентность

водорода и кислорода, соответственно равные I и II.

В соответствии с установленными эмпирически формулами химических соединений были составлены таблицы валентности.

В последующем в связи с разработкой теории валентности, опирающейся на теорию химической связи, появились и другие величины, характеризующие валентность, и их меры, что в систематизированном виде представлено в статье А. И. Лесниковича [1].

Таблица 1. Варианты систематизации некоторых понятий и терминов валентности [1]

Валентность		
Характеристики валентности		
Состав химических соединений (стехиометрия)	Способность атомов образовывать химические соединения	Состояние атомов в молекуле
Меры характеристик валентности		
Атомная масса/масса эквивалента, валентность по H (RH_n) и по O (R_mO_n), первичная (главная) и вторичная (побочная) валентность по Вернеру	Число отдаваемых или присоединяемых электронов (положительная, отрицательная и ионная валентность, электровалентность), число неспаренных электронов в атоме (спин-валентность)	Степень окисления, число ковалентных связей (ковалентность), координационное число (координационная валентность)
Обобщающая терминология		
Стехиометрическая (формальная) валентность	Спин-валентность	Степень окисления, координационное число
Пример — азот в NH_4^+		
3	3	-3, 4

С появлением электронных представлений о химической связи значение валентности стали определять числом имеющихся у атома неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов при образовании химических связей. Но при этом, что наиболее важно, не изменилась сама

мера валентности — средство измерения в виде какого-либо тела, вещества или устройства, предназначенное для воспроизведения и хранения физической величины, — атом водорода, содержащий один неспаренный электрон на одной атомной орбитали. Это указывает на то, что суть самой процедуры измерения валентности не поменялась и эталон валентности остался прежним.

На сколько продуктивным для химиков оказалось понятие валентности?

Во-первых, с помощью понятия валентности развивались атомистические взгляды, введённые в химию Дж. Далтоном. И если сформулированный им в начале XIX в. закон кратных отношений непосредственно выражал экспериментальные факты соединения каждого атома с одним, двумя, тремя и т. д. атомами, то с помощью понятия валентности предлагалось рациональное объяснение этой закономерности.

Во-вторых, валентность оказалась той переменной, с помощью которой была установлена функциональная зависимость свойств элементов от атомной массы (периодический закон) и тем критерием, по которому можно было провести систематизацию химических элементов, как мы увидим далее, при разработке периодической системы. Периодический закон Д. И. Менделеева (1869) вскрыл зависимость валентности элемента от его положения в периодической системе. Элементы были объединены в группы по признаку их высшей валентности. Эта зависимость сыграла чрезвычайно важную роль в развитии химии: зная лишь положение элемента (в том числе элементов, которые в то время ещё не были открыты) в периодической системе, можно было определить его валентные возможности, предсказать свойства и состав его соединений и впоследствии синтезировать их.

В-третьих, с помощью представлений о формальной (стехиометрической) валентности удалось обобщить и систематизировать огромный экспериментальный материал по строению, стехиометрическому составу и свойствам многих десятков и сотен тысяч органических и неорганических соединений.

В-четвёртых, это понятие было определяющим при разработке теории химического строения, в которой постулировалась четырёхвалентность углерода и принцип соединения атомов в соответствии с их валентностью.

Таким образом, понятие валентности сразу обнаружило и эвристическую

(послужило основой для новых открытий) и свою прогностическую функцию, поскольку явилось средством, с помощью которого появилась возможность записывать формулы известных и прогнозируемых веществ. Во всём этом следует искать и *дидактические функции понятия валентности*: предсказательную, эвристическую, систематизирующую, объяснительную.

Чем объяснить значение валентности атома и чем оно обусловлено?

С открытием у атома нового свойства, которое было названо валентностью, совершенно закономерно встал вопрос о теоретической интерпретации этого свойства, т. е. необходимо было найти научное объяснение факту обладания атомом способности соединяться с определённым числом других атомов, чтобы понять, чем это число обусловлено, почему оно может меняться в определённых пределах. Постановкой этих вопросов и поиском ответа на них была открыта новая область теоретической химии, которая в своём развитии стала центральным и исходным пунктом для всего химического исследования.

Поскольку понятие валентности возникло в химии в тот момент, когда создавались структурные теории, оно формировалось вместе с понятием химической связи и параллельно с развитием синтетической химии и методов исследования строения и свойств веществ. Его содержание неоднократно расширялось по мере того, как экспериментальная химия находила всё новые и новые классы соединений с неизвестными ранее типами взаимодействия атомов в молекуле.

В работах А. С. Купера, Ф. А. Кекуле, А. М. Бутлерова и других учёных, приведших к созданию теории химического строения, валентные возможности атома отождествлялись с числом химических связей, каждую из которых А. С. Купер предложил изображать чёрточками, помещёнными между химическими знаками элементов, чем положил начало структурным фор-

мулам. Так в теорії строєння поняття «валентність» отримало «графічне» трактування як число зв'язей, що з'єднують атом даного елемента з іншими атомами. Але природа цієї зв'язі була абсолютно не розкритою. Пізніше при розгляді просторового розташування атомів в молекулі виникло уявлення про напрямлений характер валентності, що привело до поняття про «валентні кути» — кути між хімічними зв'язями.

Дальніше розробки робіт про інтерпретації валентності йшли разом з розвитком теорій строєння атома і хімічної зв'язі. Не будемо докладно розглянути їх, а перерахуємо тільки основні етапи еволюції поняття валентності.

Після відкриття електрона стали спробувати розвинути багаточисельні спроби розвинути електронну теорію хімічної зв'язі. Найбільш успішними були роботи Г. Н. Льюїса і В. Косселя. В 1916 році Г. Н. Льюїс постулював, що хімічна зв'язь, що виникає між двома атомами, здійснюється парою електронів в результаті узагальнення по одному електрону від кожного взаємодіючого атома. В тому ж році В. Коссель висунув гіпотезу, згідно з якою електронна пара хімічної зв'язі може переходити цілком до одного з атомів з утворенням іонної пари катіон—аніон, які утримуються в з'єднанні електростатичними силами. Згідно з обома гіпотезами найбільш стійкими виявляються з'єднання, в яких валентні електрони розподіляються так, щоб кожен атом був оточений оболочкою, імітуючою електронну оболочку найближчого інертного газу, т. е. мав завершену 8-електронну оболочку. Так виникло правило октета. Пара електронів стала позначатися двоєточчям, а хімічні зв'язі стали зображати схемами Г. Н. Льюїса:



В таких схемах кожній парі електронів відповідає крапка в класичній структурній формулі.

Гіпотеза Г. Н. Льюїса поклала початок *електронній теорії ковалентної зв'язі*, а гіпотеза В. Косселя — початок *теорії іонної зв'язі*.

Під *ковалентною зв'яззю* стали розуміти хімічну зв'язь, здійснювану парою електронів, кожен з яких раніше був у володінні окремих атомів. Приставка *ко-* в слові «ковалентна» надає слову «валентність» новий зміст: *ко-* означає узагальнена, взаємно належна двома зв'язаними атомами. Ковалентна — це означає зв'язь, узагальнивши валентні електрони.

Під *іонною зв'яззю* розуміли зв'язь за рахунок електростатичного взаємодія протилежно заряджених іонів, які утворюються при повному (або майже повному) переході електронів одного атома до іншого.

В межах цих уявлень виникли нові характеристики валентності: «ковалентність» як кількісна характеристика валентності атома, що виявляється при утворенні атомом ковалентних зв'язей, і поняття «гетероковалентність» як характеристика валентності атомів в з'єднаннях з іонним типом зв'язі.

Ковалентність розраховується по числу неспарених електронів атома, що беруть участь в утворенні зв'язі, і приймає всі значення від 1 до максимального. Для більшості елементів вона збігається з номером групи в короткоперіодному варіанті періодичної системи Д. І. Менделєєва, в якій вони розташовані.

Гетероковалентність (використовували також терміни «електроковалентність», «іонна валентність») дорівнює числу електронів, які атом віддав або отримав від іншого атома при утворенні іонної зв'язі. Для катіонів вона збігається з номером групи, а для аніонів дорівнює 8 мінус номер групи, в якій розміщений елемент.

Ковалентність і гетероковалентність відображали специфіку відповідного типу хімічної зв'язі. При цьому слід врахувати, що обидва ці уявлення про природу хімічної зв'язі явля-

ются моделями лишь крайних случаев общей картины образования химической связи и нигде в чистом виде не встречаются. Поскольку химическая связь в любом соединении имеет единую природу — электростатическое взаимодействие между заряженными частицами (ядрами и электронами), возникло предложение ввести ещё одну величину для характеристики валентного состояния элементов в соединениях с любым типом химической связи. Её назвали окислительным числом, а позже степенью окисления.

Степень окисления (СО), или *окислительное число*, — это заряд, условно приписываемый атому по следующим правилам. В ионных соединениях СО совпадает с зарядом иона, в ковалентных соединениях СО принято считать равным заряду, который получил бы атом, если бы все пары электронов, осуществляющие связь, были целиком смещены к более электроотрицательному атому (т. е. если условно допустить, что связь имеет полностью ионный характер). В простых веществах СО равна 0. Понятие СО оказалось полезным при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, для классификации неорганических и комплексных соединений и т. д. Однако по своему определению СО в отличие от ковалентности и ионной валентности, имеющих чёткий физический смысл, носит условный характер и за исключением весьма ограниченного класса соединений с чисто ионной связью не совпадает ни с эффективными зарядами атомов в соединениях, ни с фактическим количеством связей, которые атом образует. Кроме того, в ряде случаев, в частности, когда электроотрицательности двух разных связанных атомов близки и связь между ними имеет почти чисто ковалентный характер, возникает неопределённость, к какому из них следует целиком относить электронную пару. Но в то же время использование этой условной величины интересно тем, что её значение совпадает со стехиометрической валентностью. У этих вели-

чин в принципе одинаковый способ измерения.

Ещё одно понятие, дополняющее арсенал численных методов определения валентности, возникло в связи с изучением комплексных соединений. В 1893 году А. Вернер, изучая соединения между солями металлов, водой, аммиаком и другими молекулами, обратил внимание на то, что для объяснения их состава совершенно недостаточно представлений классической теории валентности. Например, хлорид калия и хлорид платины(IV) образуют хорошо кристаллизующуюся соль $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$, а иодид кобальта(III) присоединяет аммиак и образует $\text{CoI}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. В каждом из этих соединений атомы всех элементов находятся в насыщенном по валентности состоянии (т. е. в состоянии с максимально возможной валентностью). Так возник вопрос: что заставляет атомы в этих соединениях расширять валентные возможности и за счёт чего это происходит? Вернер назвал такие соединения комплексными и показал, что по составу и свойствам их можно систематизировать на базе нового допущения, согласно которому атом металла обладает способностью соединяться с определённым числом (обычно с четырьмя или шестью) других атомов, ионов или молекул и координировать их вокруг себя в определённом геометрическом порядке. Поскольку это число отличалось от традиционных значений валентности, то способность атомов (валентность) соединяться с определённым числом других атомов стали характеризовать новой величиной — координационным числом.

Координационное число (КЧ) равно числу атомов, ионов или молекул, находящихся в непосредственной близости с данным атомом в молекуле, комплексном соединении или кристалле. В отличие от ковалентности и гетеровалентности это понятие имеет чисто геометрический смысл и не зависит от характера связи между центральным атомом и лигандом. Так, например, КЧ атомов платины и кобальта в рассмотренных

выше соединениях, которые сейчас изображают как $K_2[PtCl_6]$ и $[Co(NH_3)_6]I_3$, равно 6, а КЧ атомов В, Хе, Ni в $[BH_4]^-$, XeO_4 , $Ni(CO)_4$ равно 4. В кристалле NaCl каждый атом Na окружён шестью атомами Cl, следовательно КЧ натрия по хлору равно 6. Величина КЧ может определяться как относительными размерами атомов, так и другими, более сложными признаками.

Исследования строения таких соединений рентгеновским методом показали, что в комплексных анионах и катионах атомы лигандов X обычно находятся в вершинах правильных многоугольников (октаэдра, тетраэдра и др.), а все связи M—X одинаковы.

Значение валентности, определённое из классических представлений, и КЧ, как правило, не совпадают, а способность к образованию октаэдрических и тетраэдрических комплексов оказалась чрезвычайно распространённой и типичной для многих металлов и неметаллов, связанной сложной зависимостью с положением элемента в периодической системе и его валентностью в исходном простом соединении. Поэтому было высказано предположение, что наряду с «классической» валентностью, которая реализуется в исходных простых соединениях, атомы обладают также «координационной» валентностью, которая нащупывается в комплексных соединениях.

Разработка квантовой механики (1925) и использование многих экспериментальных методов (молекулярной спектроскопии, рентгенографии кристаллов, газовой электронографии, методов изучения магнитных свойств) для определения длин связей (межатомных расстояний), углов между связями, числа неспаренных электронов и других структурных параметров молекул и кристаллов привели к более глубокому пониманию природы химической связи. Это определило новый этап в выявлении сущности, т. е. природы валентности с использованием методологического арсенала квантовой химии.

В 1927 году немецкие физики В. Гейтлер и Ф. Лондон выполнили первый ко-

личественный квантово-химический расчёт молекулы H_2 . В подтверждение гипотезы Г. Н. Льюиса было показано, что химическая связь в H_2 действительно осуществляется парой электронов и является результатом электростатического (кулоновского) взаимодействия электронов и ядер. На основании формальных результатов квантовомеханического рассмотрения химических связей был сделан вывод: для образования ковалентной связи необходимо наличие двух электронов с противоположными спинами атомной орбитали у каждого из двух связываемых атомов. В дальнейшем идеи Гейтлера—Лондона были распространены на многоатомные молекулы, что привело к созданию *теории локализованных пар*.

Согласно этой теории валентность не просто связывается с наличием неспаренного электрона, но и характеризуется тем, в каком состоянии этот электрон находится или, в терминах квантовой химии, какую атомную орбиталь (АО) он занимает. Так возникло новое понятие — *спин-валентность*.

В связи с развитием этих представлений возникла концепция направленных валентностей и валентных состояний атомов, которая позволила объяснить и обобщить ряд закономерностей в геометрическом строении и энергиях химических связей органических и неорганических молекул.

Концепция *направленных валентностей* исходила из того, что электроны атомов в молекулах в общем случае описываются «гибридными» (смешанными) атомными орбиталями, а связи M—X в молекулах MX_k тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков гибридных орбиталей атомов M и X, т. е. чем сильнее эти облака сконцентрированы вдоль направлений M—X. Поэтому молекулы MX_k должны иметь такое геометрическое строение, при котором плотность гибридных АО вдоль направлений связей максимальна, а валентные углы X—M—X совпадают с углами между направлениями гибридных АО центрального атома.

Валентное состояние атома — это гипотетическое состояние, в котором находится атом в молекуле. Оно характеризуется электронной конфигурацией, т. е. типом и числом заполненных и пустых валентных АО, их гибридизацией, воспроизводящей геометрическое строение ближайшего окружения рассматриваемого атома, числом электронов, заселяющих каждую из гибридных АО, и относительной ориентацией спинов электронов. Например, валентное состояние атома углерода в молекуле метана CH_4 характеризуется электронной конфигурацией $2s2p^3$, четырьмя тетрагональными sp^3 -гибридными орбиталями (t_e), направленными к вершинам тетраэдра, каждая из которых заселена одним электроном с неопределённо ориентированным спином, осуществляющим одну ковалентную связь с соответствующим атомом H.

В рамках этой концепции часто обращали внимание на то, что, как правило, валентное состояние атома в молекуле не совпадает с основным состоянием изолированного атома. Так, у углерода и его аналогов основное состояние ($2s^22p^2$) может быть лишь двухвалентным. У всех атомов II группы периодической системы основное состояние s^2 вообще не может быть валентным, и для образования молекул типа ZnS необходимо возбуждение s -электрона на ближайший пустой p -уровень.

Для объяснения природы «*координационной валентности*» атома, которая насыщается в комплексных соединениях, в рамках метода валентных связей (ВС) были привлечены донорно-акцепторный и дативный механизмы образования химических связей: за счёт неподелённой электронной пары (т. е. пары электронов с противоположными спинами, занимающими одну АО) одного атома и пустой орбитали другого.

В соответствии с этим было расширено и представление о валентности в целом, значение которой предлагалось измерять не только числом неспаренных электронов, но и неподелёнными парами и пустыми орбиталями валент-

ной оболочки. Максимальное значение валентности должно быть равным числу всех АО, составляющих валентную оболочку атома, поскольку каждая валентная АО, независимо от того, сколькими электронами она заселена у атома в валентном состоянии, потенциально способна образовать одну связь. В рамках этой концепции, например, максимальное значение валентности всех элементов второго периода от Li до F равно 4 (одна s -орбиталь + три p -орбитали), а у элементов следующих периодов — 9 (за счёт ещё пяти d -орбиталей) и т. д. Решение же вопроса о том, какие из этих четырёх или девяти единиц валентности насыщаются и какие остаются неиспользованными в соединениях каждого конкретного типа, должно всегда определяться не только свойствами самого атома и его положением в периодической системе, но и особенностями соединения в целом. Полный ответ на него может быть получен с помощью квантово-химических расчётов. При этом оказывается, что за счёт донорно-акцепторного взаимодействия фактическое число связей атома (а следовательно и его валентность) в комплексных и даже в простых соединениях в общем случае может быть больше не только числа его неспаренных электронов, но и числа связанных с ним соседних атомов.

Такие взгляды подрывали прежние представления о валентности. Если первоначально считалось, что значение валентности так же постоянно и неизменно, как и сам атомный вес, то по мере накопления данных о многообразии различных химических соединений было установлено, что подавляющее большинство элементов может проявлять переменную валентность, образуя весь ряд «валентноненасыщенных» соединений со всеми значениями валентности от 1 до максимального с изменением на 1 (например, известны молекулы BF , BF_2 и BF_3 ; CF , CF_2 , CF_3 и CF_4 и т. д.). Оказалось, что значение валентности зависит не только от природы самого элемента, но и от природы тех элементов или атомных групп, с

которыми данный элемент вступает в соединение. В процессе исследований также выяснилось, что валентность элементов может сильно меняться с изменением внешних условий, в частности температуры. Например, PCl_5 , существующий при умеренных температурах в газовой фазе в виде мономерных молекул, при конденсации диспропорционирует, давая пару катион $[\text{PCl}_4]^+$ (КЧ = 4) — анион $[\text{PCl}_6]^-$ (КЧ = 6). Наоборот, при повышении температуры обнаруживаются молекулы PCl_3 , PCl_2 , PCl , ионы PCl_4^+ , PCl_3^+ , PCl^+ и т. д.

По мере увеличения числа синтезируемых и изучаемых соединений оказалось, что химическая связь в этих соединениях не может быть описана с помощью представлений о двухэлектронных двухцентровых связях. Это, в свою очередь, показало недостаточность классических представлений о валентности. Возникли представления о так называемых «нуль-валентных» соединениях, где атом металла связан исключительно с нейтральными молекулами: *карбонилы металлов* типа $\text{Ti}(\text{CO})_7$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, аммиакаты типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ и т. д. В них вообще отсутствует классическое валентное взаимодействие. Нейтральные лиганды часто оказываются мостиковыми и образуют по две, например в $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, и даже по три, например в $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, связи. Новые проблемы интерпретации валентности возникли и в других разделах химии (химия свободных радикалов, соединений инертных газов, π -комплексов, металлических кластеров и др.).

Всё это породило у ряда исследователей гносеологический пессимизм в отношении понятия валентности, а в учебной литературе произошла своеобразная эклектика различных трактовок этого понятия, что запутало участников образовательного процесса и нейтрализовало дидактические функции этого важнейшего понятия.

С учётом вновь установленных фактов, которые не поддавались объяснению в рамках традиционных представлений о химической связи, возник ряд методологических предложений:

1) не относить валентность к жёстко специфической характеристике элемента, а говорить лишь об относительной типичности или относительной устойчивости разных значений валентности;

2) считать, что валентность является свойством не свободного, а связанного атома;

3) ввиду невозможности нахождения универсального, единого и всеобъемлющего определения валентности полностью отказаться от использования этого понятия;

4) либо сузить область его применения только в отношении отдельных классов соединений (только с ковалентной связью), либо заменить его набором более узких, но зато более конкретных и более точных понятий (ковалентность, гетеровалентность, степень окисления, координационное число и т. д.), область применимости каждого из которых ограничена соединениями с каким-либо одним преобладающим типом взаимодействия (ковалентным, ионным, координационным и т. д.);

5) единое и последовательное определение валентности искать в рамках квантовохимической теории молекулярных орбиталей (она пока из-за отсутствия наглядности не получила широкого применения в учебном процессе).

Каким определением понятия «валентность» следует пользоваться в учебном процессе по химии?

Отказаться в учебном процессе от понятия «валентность» — это значит отказаться от всего того методического инструментария, который до сих пор служил средством обучения учащихся составлению химических формул и уравнений химических реакций.

Принять точку зрения, согласно которой валентность является свойством не свободного, а связанного атома, и при этом её значение может сильно меняться с изменением внешних условий взаимодействия атомов — означает признать, что валентность теряет свою эвристическую, предсказательную и объяснительную функции. Зачем тогда рассматри-

вать электронные конфигурации и схемы заполнения атомных орбиталей у индивидуальных атомов? Ведь именно на основе этих схем мы говорим о двухвалентности кислорода, одновалентности фтора, трёхвалентности азота и четырёхвалентности углерода и можем строить структурные формулы.

И вообще, что значит свойство свободного атома: это — изолированный, одиночный атом, находящийся в вакууме на бесконечно большом расстоянии от других атомов, или речь идёт о потенциальных возможностях химического элемента как вида атомов?

Этот вопрос гносеологически некорректен. О свойствах любого объекта мы можем судить только по характеру его действия на наши органы чувств или по характеру его взаимодействия с другими объектами, фиксируемому приборами. Таким образом, о валентности как о свойстве атома или атомной группировки мы судим по его проявлению в количественном составе образующегося соединения. При этом считаем, что характер проявления этого свойства, как и

любого другого, зависит не только от индивидуальных характеристик атома, но и от условий, в которых он проявляет это свойство, включая и зависимость от природы партнёров по химическому взаимодействию. Поэтому корректно говорить не о свойстве связанного атома, а о проявлении атомом валентности в каком-то отдельном случае. И если атом проявляет разные значения валентности, то это может указывать только на то, что у него свойство образовывать химические соединения в зависимости от партнёра и условий взаимодействия может проявляться с разной интенсивностью. Нет свойств самих по себе, нет их абсолютных характеристик.

Различия в схемах заполнения электронами атомных орбиталей для «свободного» и «связанного» атомов или участие в связи атомных орбиталей других атомов, за счёт которых расширяются валентные возможности атома, — это не повод говорить об изменении значения валентности атома, а следствие состояния объяснительного аппарата определённых теоретических концепций.

Таблица 2. Формулы электронных конфигураций и схемы распределения электронов по атомным орбиталям для ряда химических элементов

Элемент	Порядковый номер	Заселение электронами АО			Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	
C	6	↓↑	↓↑	↑↑□	[He] ² s ² 2p ²
N	7	↓↑	↓↑	↑↑↑	[He] ² s ² 2p ³
O	8	↓↑	↓↑	↓↑↑↑	[He] ² s ² 2p ⁴
F	9	↓↑	↓↑	↓↑↓↑↑	[He] ² s ² 2p ⁵
Ne	10	↓↑	↓↑	↓↑↓↑↓↑	[He] ² s ² 2p ⁶

Свести понятие валентности лишь к одной из её численных характеристик — значит лишить большинство атомов одного из их свойств.

В этом же русле следует рассматривать и заявления о «современном» толковании валентности или попытки заменить его «более универсальным понятием».

Статья А. И. Лесниковича снимает напряжённость в вопросе выбора определения валентности, так как в ней дано чёткое определение уровней этого понятия и указаны границы их применимости (табл. 1). К этому здесь можно добавить следующее.

При попытках выбрать более «современное» определение валентности преж-

де всего надо учесть, что как знание, т. е. мысль об определённом фрагменте реальности — свойствах атомов, понятие «валентность» имеет структуру, в которой можно выделить два основных уровня — эмпирический и теоретический. Если на эмпирическом уровне мы говорим о существовании некоторого свойства, то на теоретическом мы рассматриваем сущность, природу этого свойства, для описания которого привлекаем различные теоретические модели. Если на эмпирическом уровне мы фиксируем факты, то на теоретическом мы даём им интерпретацию, т. е. объясняем, разъясняем смысл, даём толкование.

На первом, эмпирическом уровне мы имеем дело с эмпирическими фактами, возникшими из анализа качественного и количественного состава химического соединения. Эти факты указывают на то, что, например, в соединении NH_3 на один атом азота приходится три атома водорода. Теоретический уровень предполагает раскрытие сущности причин такого соотношения атомов в аммиаке. Если на эмпирическом уровне мы строим наше знание о свойствах атомов соединяться между собой и другими атомами на основе экспериментально полученных данных (стехиометрических формул, данных рентгеноструктурного анализа), то на теоретическом уровне мы строим теоретические модели, которые должны представить механизм образования соединений между атомами.

Нам известно, что существует несколько моделей, раскрывающих механизм образования химических связей. Им отвечают три типа химических связей — ионная, ковалентная и металлическая. В связи с этим должно быть понятно, что и интерпретация валентных возможностей любого атома будет определяться выбранной моделью для объяснения механизма образования связей данного атома с другими. Если мы рассматриваем валентность атома, участвующего в образовании ковалентных связей, то понятно, что при объяснении значения проявляемой им валентности мы будем

исходить из числа неспаренных электронов данного атома, участвующих в образовании ковалентных связей. Если мы рассматриваем атом в соединении, образование связи в котором описывается в терминах ионной связи, то понятно, что в данном случае предыдущий подход не годится. Но это совсем не означает, что, например, Na в NaCl не должен обладать валентностью. Просто для объяснения значения валентности натрия надо использовать другую модель. Этой моделью может быть, например, модель октетной теории В. Косселя.

Теоретическая интерпретация эмпирического факта — непростая задача. Иногда приходится вводить дополнительные понятия. Это создаёт впечатление подмены объясняемого понятия новым. Так, введение понятия «степень окисления» создало впечатление, что оно более универсально и заменило понятие «валентности». Но те, кто так считает, должны иметь в виду, что степень окисления — это понятие, созданное на теоретическом уровне понятия валентности. Под степенью окисления понимают заряд, который мог бы возникнуть на атомах, если бы образовалась ионная связь с полным смещением валентных электронов от одного атома к другому (более электроотрицательному). Совершенно понятно, что степень окисления — это формальное понятие, которое также основано на анализе стехиометрического состава соединения и используется при абстрагировании от реального характера химической связи.

Отсутствие возможности объяснить какой-либо установленный факт в рамках одной из теорий совсем не означает необходимости отказа от понятия, которое обозначает этот факт. То же можно сказать и о множестве мер валентности.

Наука всегда тяготеет к чёткости, ясности и однозначности своего языка, однако надо учесть и такой известный методологический принцип, как принцип дополнительности. Согласно ему многие объекты исследования более полно описываются на основании интеграции разнородных и даже противопо-

положных знаний для достижения лучшего понимания. Поэтому существующие определения валентности не исключают друг друга и их следует рассматривать как дополнение друг к другу. И некорректно в данном случае ставить вопрос о том, какое определение более правильное или полное. Они все в определённых пределах достоверно отражают наши знания о вполне определённом фрагменте объективной реальности, в которой достаточно явлений, которые на данном уровне развития понятийного аппарата науки не могут быть чётко определены.

Из всего сказанного следует, что если мы хотим оставить в определении понятия «валентность» то инвариантное, что присутствует в основаниях всех его теоретических интерпретаций и исходит из экспериментальных фактов изучения состава веществ, то мы должны принять определение этого понятия в редакции Большой Российской энциклопедии, на которое и ссылается А. И. Лесникович [8].

Очевидно, этими соображениями руководствовалась и комиссия ИЮПАК, предложившая в 1994 году следующее определение этому понятию: «Валентность — это максимальное число одновалентных атомов (водорода или хлора), которые могут соединяться с атомом рассматриваемого элемента или с фрагментом, или на которое атом этого элемента может быть замещён» [9]. Оно, как и всякое определение, не безупречно, однако содержит в себе критерий, который позволяет экспериментально установить значение этой величины.

В связи с этим следует обратить внимание тех, кто занимается контролем знаний учащихся, что задаваемые при аттестации вопросы не должны носить провокационного характера. Так, в вопросе «Чему равна валентность азота в N_2O_5 или в NH_4^+ ?» можно обнаружить желание их автора запутать учащегося, проверить, знаком ли он с интерпретацией валентности как спин-валентности.

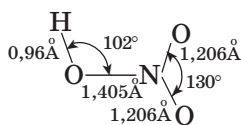
Отвечая на этот вопрос, учащийся должен вспомнить, что в образовании ко-

валентных связей в ионе аммония атом азота вовлекает три неспаренных $2p$ -электрона и пару $2s$ -электронов. Поэтому он должен будет ответить, что азот в этих соединениях проявляет валентность, равную четырём. На такое же значение валентности должны указать учащиеся и при рассмотрении молекулы оксида азота(V). Вот здесь они столкнутся с очевидным противоречием между тем, что они видят в скобке после названия азота (это число считается равным абсолютному значению степени окисления элемента) и его валентностью.

Ещё больше противоречий обнаружит учащийся, отвечая на вопрос о валентности фосфора — аналога азота по периодической системе — в оксиде фосфора(V). Оказывается, азот не может быть пятивалентным, а фосфор может, хотя у них одинаковое количество валентных электронов. Этот факт в учебниках традиционно объясняют тем, что у фосфора в отличие от азота имеются незаселённые валентные $3d$ -орбитали, на которые возможно промотирование при распаривании одного из $3s$ -электронов фосфора. Но этот привычный для наших учителей способ объяснения валентности фосфора в квантово-химических расчётах давно поставлен под сомнение. Оказывается, что вклад $3d$ -орбитали фосфора при образовании химической связи очень мал (меньше 3%), а для объяснения высококоординационного окружения фосфора используются совсем другие теоретические схемы [17].

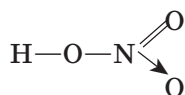
Смущаться здесь не надо и не следует делать выводов о несовершенстве теории валентных связей. Просто надо всегда помнить, что любая теория имеет рамки своего применения. Это особенно касается химических теорий, имеющих ограниченную область применимости ввиду сложности химических объектов. Эти теории не универсальны. Любая теория — это порождение научной фантазии учёных. При их принятии всегда принципиально, чтобы создаваемые теоретические схемы согласовывались с экспериментально и объективно установленными фактами.

Например, что мы знаем об азотной кислоте. Из методов химического анализа мы объективно и достоверно знаем, что эта молекула состоит из одного атома водорода, одного атома азота и трёх атомов кислорода. Поэтому мы совершенно достоверно и объективно можем записать формулу этой молекулы как HNO_3 . Из данных рентгеноструктурного анализа, спектроскопических методов установлено, что в газовой фазе эта молекула имеет следующее строение [17, т. 2, с. 375]:



Его анализ позволяет нам заключить, что связи $\text{N}-\text{O}$ в молекуле азотной кислоты неравноценны. Одна из них длиннее (1,405 Å), чем две другие (по 1,206 Å). В соответствии с общепринятой аналогией мы должны сделать вывод, что порядок этих связей различается, т. е. более короткие связи должны иметь другую кратность.

Поскольку более длинная связь является одинарной, то более короткие связи, но одинаковые по длине, должны быть двойными. Этот вывод не укладывается в традиционную схему образования связей в молекуле азотной кислоты:

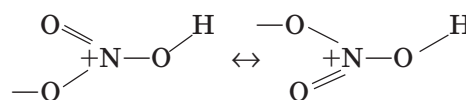


Но, очевидно, и эта схема не в состоянии адекватно отразить объективные экспериментальные данные.

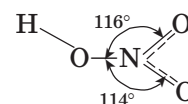
Заметим, что ни один экспериментальный метод не даёт нам картины участия электронов и атомных орбиталей в образовании химических связей. Все валентные схемы строятся на основе различных расчётных приближений предполагаемых моделей структуры к данным эксперимента.

Для корректировки вышеуказанных расхождений в рамках представлений теории валентных связей в своё время была предложена теория резонанса, которая предполагает описание структу-

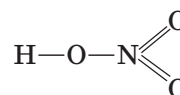
ры молекулы азотной кислоты одновременно двумя каноническими формулами [18, т. 2, с. 169]:



или в виде схемы с делокализованными электронами [17, т. 2, с. 197]:



Но в этих скорректированных моделях молекулы HNO_3 истины не больше, чем в уже забытой модели азотной кислоты, использующей пять валентных штрихов у атома азота:



Эта модель объясняет распределение энергии связей, нахождение атома азота в валентнонасыщенном состоянии и т. д. Поэтому в постановке вышеупомянутого вопроса о валентности азота сами авторы проявляют свою как методологическую, так и педагогическую некорректность. Во-первых, в вопросе, если претендовать на научную строгость, должно быть указано, о каком значении валентности идёт речь, а во-вторых, зачем запутывать в том, о чём в науке могут иметь место разные толкования. Задача аттестации учащихся состоит не в умышленном их запутывании и принуждении к запоминанию при подготовке спорных догм одного из учебников, а в проверке их готовности для дальнейшего обучения. Поэтому подготовка к опросу должна быть мотивирована потребностью в развитии мышления, в овладении средствами познания, к которым относится и язык науки. Сам же процесс обучения, особенно на его начальной стадии, должен строиться на простых и понятных схемах объяснения. При выборе этих объяснительных схем следует исходить из оценки, прежде всего, их эвристического потенциала, наглядности и доступности для понимания.

Как выстроить логическую цепочку объяснения учащимся, что такое валентность?

Во-первых, учащимся следует показать, что у любого атома или атомной группировки есть свойство образовывать соединения с другими атомами или группировками. Это свойство назвали валентностью.

Далее они должны понять, что любое свойство нуждается в характеристике. При этом важно, чтобы она имела количественное выражение, что позволит объективно сравнивать с помощью чисел это свойство для атомов разных элементов и на этой основе строить предвидения о составе возможных соединений.

Для количественной характеристики свойств используют физические величины. Например, первой величиной, используемой для характеристики атома, была относительная атомная масса. В рамках тех же атомистических представлений на основе изучения стехиометрического состава химических соединений была введена ещё одна индивидуальная характеристика атома любого химического элемента. Её назвали стехиометрической, или формальной валентностью. Такое название она получила потому, что её значение определялось на основе анализа стехиометрического состава соединения, т. е. на основе количественного соотношения атомов элементов, входящих в состав этого соединения. Формальной потому, что она приписана характеристике атома, исходя не из её действительной природы, а из формального, т. е. внешне проявленного признака — эмпирически установленной формулы соединения, по соотношению атомов элементов.

Как и в случае измерения относительной атомной массы, для определения числового значения стехиометрической валентности необходимо ввести единицу измерения. В качестве такой единицы была принята валентность водорода. Значение валентности, измеренное в таких единицах, назвали валентностью по водороду.

Далее можно показать, как определять валентность по кислороду и как

по значениям валентности можно составлять химические формулы.

Именно здесь с учётом такого понимания валентности целесообразно вести изучение номенклатурных правил названий неорганических соединений: N_2O — оксид азота(I), NO — оксид азота(II), N_2O_5 — оксид азота(V). Цифра, взятая в скобки, на этом этапе должна восприниматься как формальная, или стехиометрическая валентность азота. И, на мой взгляд, учащимся на начальном этапе не надо затуманивать головы тем, что у азота нет пяти неспаренных электронов и он не может образовать пяти связей. Задача усвоения понятия валентности на этом этапе — понять прогностические возможности этого понятия для определения и написания формул возможных соединений. И если это будет хорошо усвоено учащимися, то этого будет уже достаточно, чтобы продолжить дальнейшее химическое образование. Без этого дальнейшего обучения, как показывает опыт, становится непродуктивным.

На следующем этапе при изучении различных моделей образования химической связи учащиеся должны понять, что задача любой теории — дать объяснение экспериментальным фактам. Поэтому в рамках теорий, объясняющих природу химической связи, встала задача разобраться в причинах проявления элементами валентности, или возможности соединяться с определённым числом атомов. Возникшие здесь представления являются надстройкой над экспериментально установленным фактом, т. е. являются вторым уровнем свойства конкретного атома или атомной группировки. Эти знания раскрывают причины валентности. Поскольку существует несколько моделей описания механизма образования химических связей, то, естественно, закономерно и логично из этого вытекает и разное представление о том, что должно быть принято за основу объяснения валентных возможностей атома или атомной группировки. Если мы пытаемся объяснить способность атома к образованию определённого числа ковалент-

ных связей, то логично исходить из наших представлений о механизме образования ковалентных связей. Этот механизм рассматривается в рамках теории ВС. В ней в качестве величины, характеризующей валентность, используется спин-валентность, которая измеряется по числу неспаренных электронов у атома или по числу атомных орбиталей, участвующих в образовании химической связи.

Если речь идёт о характеристике способности атома образовывать соединения, связь в которых описана в рамках модели ионной связи, то валентность количественно может быть охарактеризована степенью окисления, определяющейся по числу электронов, которые гипотетично должны быть отданы или присоединены при образовании ионов.

В случае рассмотрения комплексных соединений для объяснения значений валентности должны быть привлечены

представления об образовании донорно-акцепторной связи.

Но во всех случаях значение валентности определяется на основе стехиометрического состава соединения, которое является основным экспериментально установленным фактом для определения значения валентности. Поэтому безоговорочно следует согласиться с А. И. Лесниковичем, предложившим в качестве основной характеристики валентных возможностей атома использовать стехиометрическую валентность. Именно эта величина показала свой эвристический потенциал при открытии Д. И. Менделеевым периодического закона, именно она демонстрирует, подобно многим другим характеристикам свойств химических элементов, явление периодичности от заряда ядра атомов, именно её значение соответствует номеру группы в короткопериодном варианте периодической системы и числу электронов на валентной оболочке атома.

Список использованной литературы

1. Лесникович, А. И. Valentia — сила, способность (валентность) / А. И. Лесникович // Хімія: праблемы выкладання. — 2009. — № 3. — С. 3—7.
2. Свиридов, В. В. Валентность / В. В. Свиридов // Хімія: праблемы выкладання. — 1996. — № 2. — С. 4—27.
3. Свиридов, В. В. Химическая связь / В. В. Свиридов // Хімія: праблемы выкладання. — 2000. — № 3. — С. 26—66.
4. Тикавый, В. Ф. Валентность и степень окисления / В. Ф. Тикавый // Хімія: праблемы выкладання. — 1998. — № 2. — С. 2—29.
5. Химия: учеб. пособ. для 8-го кл. общеобразоват. учреждений с рус. яз. обучения / под ред. И. Е. Шимановича. — Минск : Народная асвета, 2004.
6. Шиманович, И. Е. Химия : учеб. пособие для 11-го кл. общеобразоват. учреждений с рус. яз. обучения с 12-летним сроком обучения (базовый и повышенный уровни) / И. Е. Шиманович, Е. И. Василевская, О. И. Сечко [и др.]. — Минск : Народная асвета, 2008
7. Минкин, В. И. Валентность / В. И. Минкин // Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Сов. энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 344.
8. Валентность // Большая Российская энциклопедия : в 62 т. — М. : Тераа, 2006. — Т. 8. — С. 123.
9. Pure Appl. Chem. 66: 1175 (1994) IUPAC.
10. Развитие учения о валентности; под ред. В. И. Кузнецова. — М. : Химия, 1977.
11. Коулсон, Ч. Валентность; пер. с англ. / Ч. Коулсон. — М., 1965.
12. Маррел, Д. Теория валентности; пер. с англ. / Д. Маррел, С. Кеттл, Д. Теддер. — М., 1968.
13. Мейер, Э. История химии / Э. Мейер. — СПб., 1899.
14. Меншуткин, Н. Очерк развития химических воззрений / Н. Меншуткин. — СПб., 1888.
15. Юдин, М. Ф. Основные термины в области метрологии : словарь-справочник / М. Ф. Юдин [и др.]; под ред. Ю. В. Тарбеева — М. : Издательство стандартов, 1989.
16. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. — Л. : Химия, 1988.
17. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия. Химия элементов : учебник для вузов : кн. 1 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев [и др.]. — М. : Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007.
18. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002. — Т. 2.