

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ

Факультет физики

Экзамен

«Химия»



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Москва
2020

Содержание

1. Вещество. Классификация химических веществ. Химические элементы. Атом, атомный номер, относительная атомная масса, изотопы.	4
2. Периодическая система химических элементов. Структура таблицы Д.И. Менделеева, группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.	5
2.1. Периодическая таблица	5
2.2. Структура	5
2.3. Металлы и неметаллы	6
3. Химические соединения и их характеристики: строение, состав, свойство. Простые и сложные соединения. Стехиометрические соотношения, эмпирическая и молекулярная формула соединения. Валентность элементов.	8
4. Аллотропные и полиморфные модификации. Основные классы неорганических соединений: оксиды, кислоты, основания, соли, бинарные соединения.	10
4.1. Аллотропные и полиморфные модификации.	10
4.2. Основные классы неорганических соединений.	11
5.	13
6. Квантовые числа электрона. Принципы заполнения орбиталей. Электронная формула атома и иона. Диаграмма энергетических уровней атома.	14
6.1. Квантовые числа	14
6.2. Принципы заполнения орбиталей	14
6.3. Электронная формула атома и иона	14
7. Образование химической связи между атомами. Ковалентная связь. Валентность. Правило октета. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении.	16
7.1. Ковалентная связь	16
7.2. Валентность	16
7.3. Степень окисления элемента	16
7.4. Формальный заряд	17
8.	19
9. Классификация химических реакций. Стехиометрическое описание химической реакции. Энергетическая кривая элементарной химической реакции. Прямая и обратная реакции.	20
9.1. Химические реакции и их классификации	20
9.2. Стехиометрическое описание химической реакции.	21
9.3. Энергетическая кривая химической реакции.	22
10.	24
11. Растворы, их классификация. Способы выражения состава раствора – мольная и массовая доли, молярная концентрация. Полярные и неполярные растворители. Отличие свойств растворов от свойств индивидуальных веществ.	25

11.1. Растворы и их классификация	25
11.2. Способы выражения состава раствора	25
11.3. Полярные и неполярные растворители	26
11.4. Отличия свойств растворов от свойств индивидуальных веществ	26
12.Положение металлов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов	27
12.1. Общие свойства	27
13.	29
14.	30
15.	31
16.Кислотность по Бренстеду, сопряженные кислоты и основания. Вода как кислота и основание. Автоионизация воды, ион гидроксония. pH растворов. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований.	32
16.1. Кислотность по Бренстеду	32
16.2. pH растворов	33
17.Гидролиз солей. Буферные растворы. Кислоты и основания по Льюису	35
17.1. Механизм гидролиза солей	35
17.1.1. Слабое основание + сильная кислота	35
17.1.2. Сильное основание + слабая кислота	36
17.1.3. Слабое основание + слабая кислота	36
17.1.4. Сильное основание + сильная кислота	36
17.2. Буферные растворы	36
17.3. Кислоты и основания по Льюису	37
18.	38
19.	39
20.	40
21.Положение неметаллов в Периодической системе. Типичные свойства и степени окисления неметаллов. Основные типы соединений, образуемых неметаллами.	41
21.1. Химические свойства неметаллов	42
22.Галогены. Галогеноводороды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов.	44
22.1. Галогены	44
22.2. Галогеноводороды	44
22.3. Кислородные соединения галогенов	45
23.	46
24.	47

25.	48
26.	49

1. Вещество. Классификация химических веществ. Химические элементы. Атом, атомный номер, относительная атомная масса, изотопы.

Вещество — нечто, состоящее из атомов; нечто, в чем выделение атомов невозможно или теряет физический смысл (например, плазма или звёздное вещество), к предмету рассмотрения химией не относят.

Согласно химической классификации, химические вещества делятся на индивидуальные (чистые) вещества и смеси.

В свою очередь, чистые вещества делятся на простые (состоящие из атомов одного элемента) и сложные. Простые в свою же очередь делятся по своим свойствам на металлы (имеют характерный блеск, высокую теплопроводность и электропроводность, обычно твердые и т.п.) и неметаллы (не обладают блеском, ковкостью, обычно газ и т.п.). Сложные же делятся на органические (соединения углерода) и неорганические (все остальные).

Смеси же делятся на растворы (однородная система с потенциально непостоянным составом, это их отличие от химического соединения) и механические смеси (неоднородные, взвеси).

Атом — частица вещества микроскопических размеров и массы, наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Атомный номер (зарядовое число) — количество протонов в атомном ядре. Равно заряду ядра в единицах элементарного заряда и является порядковым номером соответствующего химического элемента в таблице Менделеева.

Атомная масса измеряется в **относительных атомных единицах** (а. е. м./углеродная единица) — единицах массы, определяемых как $1/12$ массы свободного покоящегося атома углерода ^{12}C .

$$1 \text{ а. е. м} = 1.66053906660(5) \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad (1)$$

Изотопы — разновидность атомов одного и того же химического вещества (т.е. атомы имеют одинаковое число протонов), сходные по свойствам (а именно по структуре электронных оболочек), но отличающиеся массой ядер. Изотопы также иногда называются нуклидами. Различие по массе происходит из-за различного числа нейтронов в ядрах.

Масса, которая указывается в таблице Менделеева, является средневзвешенной по распространенности в природе массой изотопов вещества.

2. Периодическая система химических элементов. Структура таблицы Д.И. Менделеева, группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.

Периодический закон

Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений, находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.

2.1. Периодическая таблица

ПЕРИОД	А I В		А II В		В III А		В IV А		В V А		В VI А		В VII А		В VIII А				
1	Н 1 1,01 2,10 ВОДОРОД		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА										{H}		2 He 4,0 ГЕЛИЙ		<div>СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА</div> <div>НАЗВАНИЕ</div> <div>АТОМНЫЙ НОМЕР</div> <div>АТОМНАЯ МАССА (ОКРУГЛЕННАЯ)*</div> <div>ЭЛЕКТРО-ОТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ (ПКАЛА Л. ПОЛИНГА)</div>		
2	Li 3 6,9 0,98 ЛИТИЙ		Be 4 9,0 1,57 БЕРИЛЛИЙ		5 B 10,8 БОР		6 C 12,0 УГЛЕРОД		7 N 14,0 АЗОТ		8 O 16,0 КИСЛОРОД		9 F 19,0 ФТОР		10 Ne 20,2 НЕОН				
3	Na 11 23,0 0,98 НАТРИЙ		Mg 12 24,3 1,31 МАГНИЙ		13 Al 27,0 АЛЮМИНИЙ		14 Si 28,1 КРЕМНИЙ		15 P 31,0 ФОСФОР		16 S 32,1 СЕРА		17 Cl 35,5 ХЛОР		18 Ar 39,9 АРГОН				
4	K 19 39,1 0,82 КАЛИЙ		Ca 20 40,1 1,00 КАЛЬЦИЙ		Sc 21 45,0 1,36 СКАНДИЙ		Ti 22 47,9 1,54 ТИТАН		V 23 50,9 1,63 ВАНАДИЙ		Cr 24 52,0 1,66 ХРОМ		Mn 25 54,9 1,55 МАРГАНЕЦ		Fe 26 55,8 1,83 ЖЕЛЕЗО		Co 27 58,9 1,88 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,7 1,91 НИКЕЛЬ	
	29 Cu 1,90 63,5 МЕДЬ		30 Zn 1,65 65,4 ЦИНК		31 Ga 1,81 69,7 ГАЛЛИЙ		32 Ge 2,01 72,6 ГЕРМАНИЙ		33 As 2,18 74,9 МЫШЬЯК		34 Se 2,55 79,0 СЕЛЕН		35 Br 2,96 79,9 БРОМ		36 Kr 3,00 83,8 КРИПТОН		* в квадратных скобках приведено массовое число наиболее ста- бильного изотопа		
5	Rb 37 85,5 0,82 РУБИДИЙ		Sr 38 87,6 0,95 СТРОНЦИЙ		Y 39 88,9 1,22 ИТРИЙ		Zr 40 91,2 1,33 ЦИРКОНИЙ		Nb 41 92,9 1,60 НИОБИЙ		Mo 42 95,9 2,16 МОЛИБДЕН		Tc 43 [98] 1,90 ТЕХНЕЦИЙ		Ru 44 101,1 2,20 РУТЕНИЙ		Rh 45 102,9 2,28 РОДИЙ	Pd 46 106,4 2,20 ПАЛЛАДИЙ	
	47 Ag 1,93 107,9 СЕРЕБРО		48 Cd 1,69 112,4 КАДМИЙ		49 In 1,78 114,8 ИНДИЙ		50 Sn 1,96 118,7 ОЛОВО		51 Sb 2,05 121,8 СУРЬМА		52 Te 2,10 127,6 ТЕЛЛУР		53 I 2,66 126,9 ЙОД		54 Xe 2,60 131,3 КСЕНОН		А – главные подгруппы В – побочные подгруппы		
6	Cs 55 132,9 0,79 ЦЕЗИЙ		Ba 56 137,3 0,89 БАРИЙ		La* 57 138,9 1,10 ЛАНТАН		Hf 72 178,5 1,30 ГАФНИЙ		Ta 73 180,9 1,50 ТАНТАЛ		W 74 183,8 2,36 ВОЛЬФРАМ		Re 75 186,2 1,90 РЕНИЙ		Os 76 190,3 2,20 ОСМИЙ		Ir 77 192,2 2,20 ИРИДИЙ	Pt 78 195,1 2,28 ПЛАТИНА	
	79 Au 2,54 197,0 ЗОЛОТО		80 Hg 2,00 200,6 РУТУТЬ		81 Tl 1,62 204,4 ТАЛЛИЙ		82 Pb 2,33 207,2 СВИНЕЦ		83 Bi 2,02 209,0 ВИСМУТ		84 Po 2,00 [209] ПОЛОНИЙ		85 At 2,20 [210] АСТАТ		86 Rn 2,20 [222] РАДОН		<div>f-элементы</div> <div>p-элементы</div>		
7	Fr 87 [223] 0,70 ФРАНЦИЙ		Ra 88 [226] 0,90 РАДИЙ		Ac** 89 [227] 1,10 АКТИНИЙ		Rf 104 [265] РЕЗЕРФОРДИЙ		Db 105 [268] ДУБНИЙ		Sg 106 [271] СИБОРГИЙ		Bh 107 [267] БОРИЙ		Hs 108 [269] ХАССИЙ		Mt 109 [278] МЕЙТНЕРИЙ	Ds 110 [281] ДАРМШТАДИЙ	
	111 Rg [281] РЕНТГЕНИЙ		112 Cn [285] КОПЕРНИЦИЙ		113 [284]		114 [289]		115 [288]		116 [293]		117 [294]		118 [294]		<div>d-элементы</div> <div>f-элементы</div>		
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄			
ЛУЧШИЕ ВОДО- РОДНЫЕ СОЕД.						RH ₃		RH ₃		H ₂ R		HR							
* ЛАНТАНОИ- ДЫ		Ce 58 140,1 1,12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140,9 1,13 ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,2 1,14 НЕОДИМ	Pm 61 145,0 1,13 ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,4 1,17 САМАРИЙ	Eu 63 152,0 1,20 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,3 1,20 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 158,9 1,10 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,5 1,22 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,9 1,23 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,3 1,24 ЭРБИЙ	Tm 69 168,9 1,25 ТЕЛУРИЙ	Yb 70 173,0 1,10 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 175,0 1,27 ЛУТЕЦИЙ				
** АКТИНОИ- ДЫ		Th 90 232,0 1,30 ТОРИЙ	Pa 91 [231] 1,50 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,0 1,38 УРАН	Np 93 [237] 1,36 НЕПУТУНИЙ	Pu 94 [244] 1,28 ПУТОНИЙ	Am 95 [243] 1,13 АМЕРИЦИЙ	Cm 96 [247] 1,28 КУРИЙ	Bk 97 [247] 1,30 БЕРКЛИЙ	Cf 98 [251] 1,30 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 [252] 1,30 ЭНСТЕДИЙ	Fm 100 [257] 1,30 ФЕРМИЙ	Md 101 [288] 1,30 МЕДОВЕР	No 102 [259] 1,30 НОБЕЛИЙ	Lr 103 [260] 1,30 ЛУРЕНЦИЙ				

притягиваются ближе к ядру), и параллельно с ним возрастает энергия ионизации и электроотрицательность.

Группа

Столбец в таблице Менделеева.

Высшая степень окисления равна номеру группы со знаком «плюс». Низшая определяется, как номер группы минус 8.

Элементы одной группы проявляют схожие свойства, поэтому группы часто имеют особые названия:

Номер группы (подгруппы)	Название
1 (кроме H)	Щелочные металлы
2 (кроме Mg, Be)	Щелочноземельные металлы
16	Халькогены
17	Галогены
18	Инертные газы

Таблица 1. Названия некоторых групп периодической системы

По направлению сверху вниз в рамках группы радиус атома возрастает (чем больше у него заполненных энергетических уровней, тем дальше от ядра располагаются валентные электроны), а энергия ионизации и электроотрицательность снижается (связи в атоме ослабевают, и, следовательно, изъять электрон становится проще).

Блоки

Деление в соответствии с оболочкой, на которой находится последний электрон.

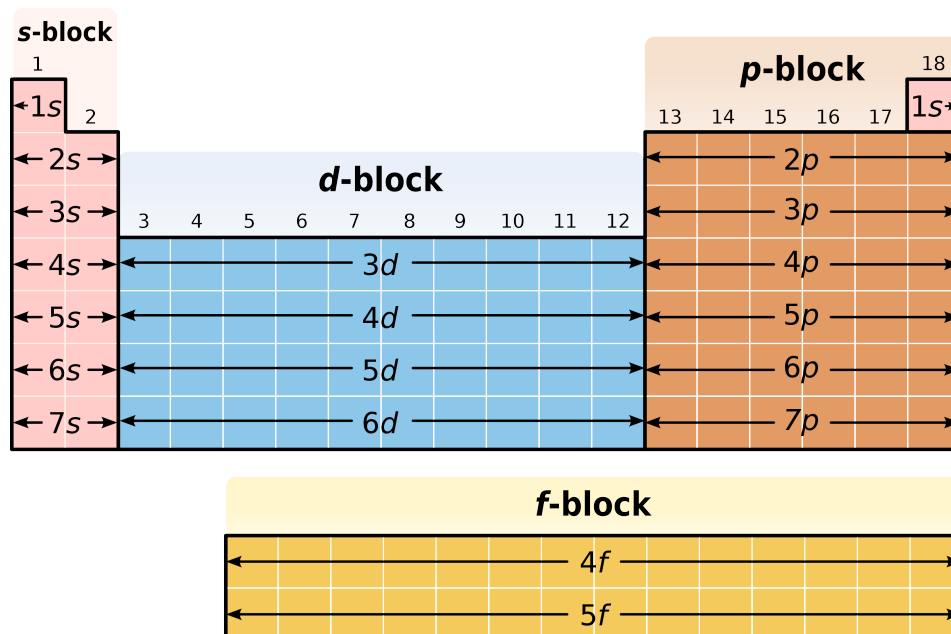


Рис. 2. Деление на блоки

2.3. Металлы и неметаллы

Традиционно деление на 2 группы: металлы имеют высокую тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, высокую пластичность, ковкость

и металлический блеск; неметаллы же определяют большая способность к присоединению дополнительных электронов, и проявление более высокой окислительной активности, чем у металлов.

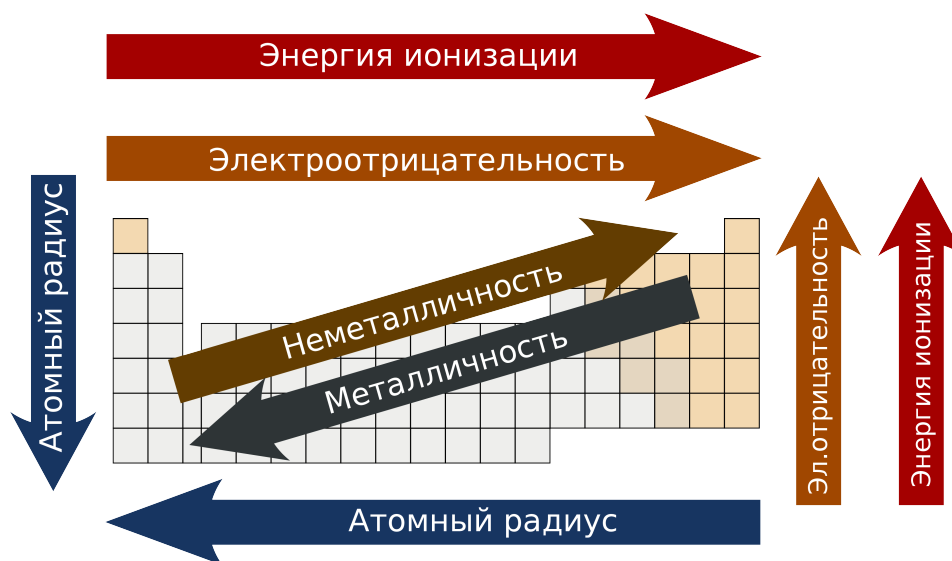
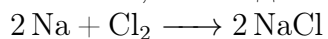


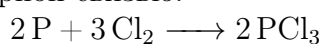
Рис. 3. Свойства элементов

Металлы, взаимодействуя с неметаллами, чаще образуют ионные соединения:



Металлы, взаимодействуя друг с другом, образуют сплавы, обладающими всеми свойствами чистых металлов.

Неметаллы, взаимодействуя друг с другом, часто образуют летучие соединения с молекулярной связью:



3. Химические соединения и их характеристики: строение, состав, свойство. Простые и сложные соединения. Стехиометрические соотношения, эмпирическая и молекулярная формула соединения. Валентность элементов.

Химическое соединение — сложное вещество, состоящее из химически связанных атомов одного или более элементов.

Простыми называются вещества, состоящие из атомов одного химического элемента. Например, молекулярные кислород O_2 , водород H_2 и т.д. *Атомарные газы* (типа гелия He, аргона Ar) называть *соединениями* нельзя.

Состав соединения записывается в виде химической формулы:

- *эмпирическая (простейшая) формула* описывает только соотношение количества элементов в молекуле. Для бензола, например, это CH .
- *молекулярная формула* отражает число атомов в молекуле. Для бензола C_6H_6 .

Структурная формула показывает взаимное расположение атомов в молекуле.

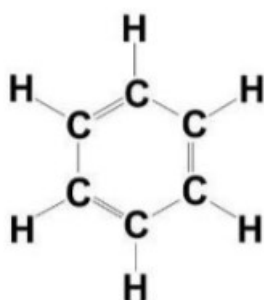


Рис. 4. Структурная формула бензола.

Соединения характеризуются **химическими свойствами**:

- способностями реагировать с другими веществами;
- способностью к разложению (реакции, в которой из одного, более сложного вещества образуется 2 и более других, более простых);
- диссоциации (процессу распада на ионы при растворении в воде или плавлении вещества).

Молекула — электронейтральная частица, состоящая из двух или более атомов.

Валентность — число химических связей, которыми данный атом в молекуле связан с другими. *Для веществ ионного строения*: валентность — максимальное число одновалентных атомов (например, водорода), которые могут соединяться с атомом данного элемента или на которые этот атом может замещаться.

Валентность обозначается римскими цифрами и может принимать значения от одного до восьми.

Н	С	Ν	О	F	Si	P	S	Cl	Br
I	IV	III, IV	II	I	IV	III, V	II, IV, VI	I, V, VII	I, V, VII

Рис. 5. Характерные валентности некоторых элементов-неметаллов.

Стехиометрия — раздел химии, посвященный расчетам по химическим формулам и уравнениям реакций.

Основной закон химической стехиометрии:

Отношение количеств реагирующих веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ количества прореагировавших веществ относятся как:

$$n(\text{H}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 1.$$

4. Аллотропные и полиморфные модификации. Основные классы неорганических соединений: оксиды, кислоты, основания, соли, бинарные соединения.

4.1. Аллотропные и полиморфные модификации.

Аллотропия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента. Эти вещества называют **аллотропическими модификациями** или **формами**.

Аллотропные модификации присущи веществам в разных агрегатных состояниях, говоря о твёрдых (кристаллических) структурах, довольно часто употребляют синонимичный термин **полиморфные модификации**.

Самые яркими примерами аллотропии являются модификации таких неметаллов, как углерод, сера или фосфор.

- Для углерода известно множество аллотропных форм, известнейшими являются графит и алмаз. Показательно то насколько различны физические свойства этих модификаций. Графит – чёрный, матовый крошащийся материал, алмаз – один из твердейших материалов известных человечеству, при этом отличается блеском и прозрачностью.

Одним из важнейших направлений нанотехнологий сейчас является разработка таких модификаций углерода, как графен, углеродные нанотрубки и фуллерены (последние две формы представлены в очень обширном многообразии, поэтому говорить о точном количестве аллотропных модификаций углерода по сути бессмысленно).

- Сера существует в трёх основных аллотропных модификациях – ромбической, моноклинной (типичные кристаллы) и пластической (спиральные цепочки из атомов серы).
- Фосфор так же может существовать в самых различных аллотропных модификациях, самые распространённые из них – белый, красный и чёрный.

Аллотропия характерна не только для ярких неметаллов, она наблюдается и у таких элементов как бор, кремний и мышьяк, а так же у многих металлов. Один из ярчайших примеров аллотропии металлов – олово. Олово существует в трех аллотропных модификациях. Серое олово (α -Sn) мелкокристаллический порошок, полупроводник, имеющий алмазоподобную кристаллическую решётку, существует при температуре ниже 13,2 °C. Белое олово (β -Sn) – пластичный серебристый металл, устойчивый в интервале температур 13,2 – 161 °C. Высокотемпературное гамма-олово (γ -Sn), имеющее ромбическую структуру, отличается высокой плотностью и хрупкостью, устойчиво между 161 и 232 °C (температура плавления чистого олова).

Соприкосновение серого олова и белого приводит к «заражению» последнего, то есть к ускорению фазового перехода по сравнению со спонтанным процессом из-за появления зародышей новой кристаллической фазы. Совокупность этих явлений называется «оловянной чумой». «Оловянная чума» — одна из причин гибели экспедиции Скотта к Южному полюсу в 1912 году. Путешественники остались без горючего из-за того, что топливо просочилось из запаянных оловом баков, поражённых «оловянной чумой».

Как говорилось выше аллотропия свойственна не только твёрдым веществам, например газообразный молекулярный кислород на Земле встречается в двух формах O_2 (самая распространённая в атмосфере) и O_3 (озон). Кислород O_2 бесцветен, не имеет запаха; озон имеет выраженный запах, имеет бледно-фиолетовый цвет, он более бактерициден.

4.2. Основные классы неорганических соединений.

Бинарные соединения — химические вещества, образованные двумя химическими элементами. Многоэлементные вещества, в формульной единице которых одна из составляющих содержит несвязанные между собой атомы нескольких элементов, а также одноэлементные или многоэлементные группы атомов (кроме гидроксидов и солей), рассматривают как бинарные соединения.

Бинарные соединения — это собирательная группа веществ, которые имеют различное химическое строение. Поэтому их номенклатура может варьироваться в зависимости от генетической принадлежности.

Названия простых бинарных веществ, как правило, образуются добавлением к названию более электроотрицательного элемента суффикса -ид. При необходимости к названиям элементов добавляют кратные приставки или указывают в скобках степень окисления электроположительного элемента без пробела:

- SiC — карбид кремния
- KBr — бромид калия
- Fe₂O₃ — оксид железа(III)
- CS₂ — дисульфид углерода или сульфид углерода(IV).

В сложных бинарных соединениях суффикс -ид добавляется к названиям элементов, находящихся в низших степенях окисления:

- PCl₃O — оксид-трихлорид фосфора, или оксихлорид фосфора, трихлороксид фосфора(V)
- CrO₂Cl₂ — диоксид-дихлорид хрома
- CCl₂O — оксид-дихлорид углерода или хлорангидрид угольной кислоты, больше известный как фосген.

Многие широко известные бинарные соединения носят тривиальные названия, среди них уже приведённый выше фосген, вода H₂O, аммиак NH₃, веселящий газ N₂O, угарный газ CO, углекислый газ CO₂ и другие. Помимо бинарных соединений выделяют следующие классы неорганических соединений:

- **Оксиды** — бинарное соединение химического элемента с кислородом в степени окисления –2, в котором сам кислород связан только с менее электроотрицательным элементом. Химический элемент кислород по электроотрицательности второй после фтора, поэтому к оксидам относятся почти все соединения химических элементов с кислородом. К исключениям относятся, например, дифторид кислорода OF₂.
- **Кислоты.** Традиционно, при работе с неорганическими кислотами, используют подход Брёнстеда, имея в виду химические соединения, способные отдавать катион водорода. Более обобщённо кислоты — это соединения, способные принимать электронную пару с образованием ковалентной связи (подход Льюиса). Типичные примеры неорганических кислот: соляная кислота HCl, серная кислота H₂SO₄, сероводород H₂S или азотная HNO₃. Катионы водорода здесь выделены красным цветом, а оставшаяся (синяя) часть называется кислотным остатком. По количеству *n* потенциально отдаваемых катионов (кислых атомов) водорода кислоты классифицируются, как *n*-основные (например серная кислота является двухосновной).

-
- **Основания.** Здесь по аналогии с кислотами есть два подхода. Основание – химическое соединение, способное образовывать ковалентную связь с протоном (подход Брёнстеда), более обобщённо соединение с вакантной орбиталью другого химического соединения (основание Льюиса). В узком смысле под основаниями понимают основные гидроксиды – сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах отщепляется только один вид анионов – гидроксид-ионы OH^- . Примерами оснований могут послужить гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или гидроксид калия $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Частным случаем оснований являются щёлочи – основания образованные щелочными или щелочно-земельными металлами и гидроксид группой OH^- , например гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия KOH .
 - **Соли** – химические соединения, состоящие из катионов металлов и анионов кислотных остатков. Соли так же могут рассматриваться более обобщённо, в качестве катиона в них могут выступать и другие соединения, например аммоний NH_4^+ .

Реакции между основаниями и кислотами называются **реакциями нейтрализации**. Результатом такой реакции чаще всего является соль с соответствующим кислотным остатком и основным катионом и слабодиссоциирующее соединение (вода). Например (2).



5.

6. Квантовые числа электрона. Принципы заполнения орбиталей. Электронная формула атома и иона. Диаграмма энергетических уровней атома.

6.1. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s).

Главное квантовое число

Определяет энергетический уровень электрона, принимает целые значения ($n = 1, 2, 3, \dots$).
Номер периода атома = число энергетических уровней атома.

Например:

Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Орбитальное квантовое число

Характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с одинаковыми n и l - подуровнем. Обозначаются буквами s, p, d, f...

Магнитное квантовое число

Принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$.

6.2. Принципы заполнения орбиталей

Принцип Паули

В атоме может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии):

Заполнение электронами орбиталей в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$. При одинаковой сумме раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n .

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$$

Правила Хунда

- Минимальной энергией обладает терм с максимальным значением S
- Из термов с одинаковым значением S наименьшей энергией обладает терм с максимальным значением L

6.3. Электронная формула атома и иона

Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$ (n - номер энергетического уровня).

Энергетический уровень может быть завершенным или незавершенным. В завершенном энергетическом уровне все орбитали заполнены, электроны спарены.

Заполнение энергетических уровней идет по принципу наименьшей энергии. Электрон занимает орбиталь с наименьшей энергией.

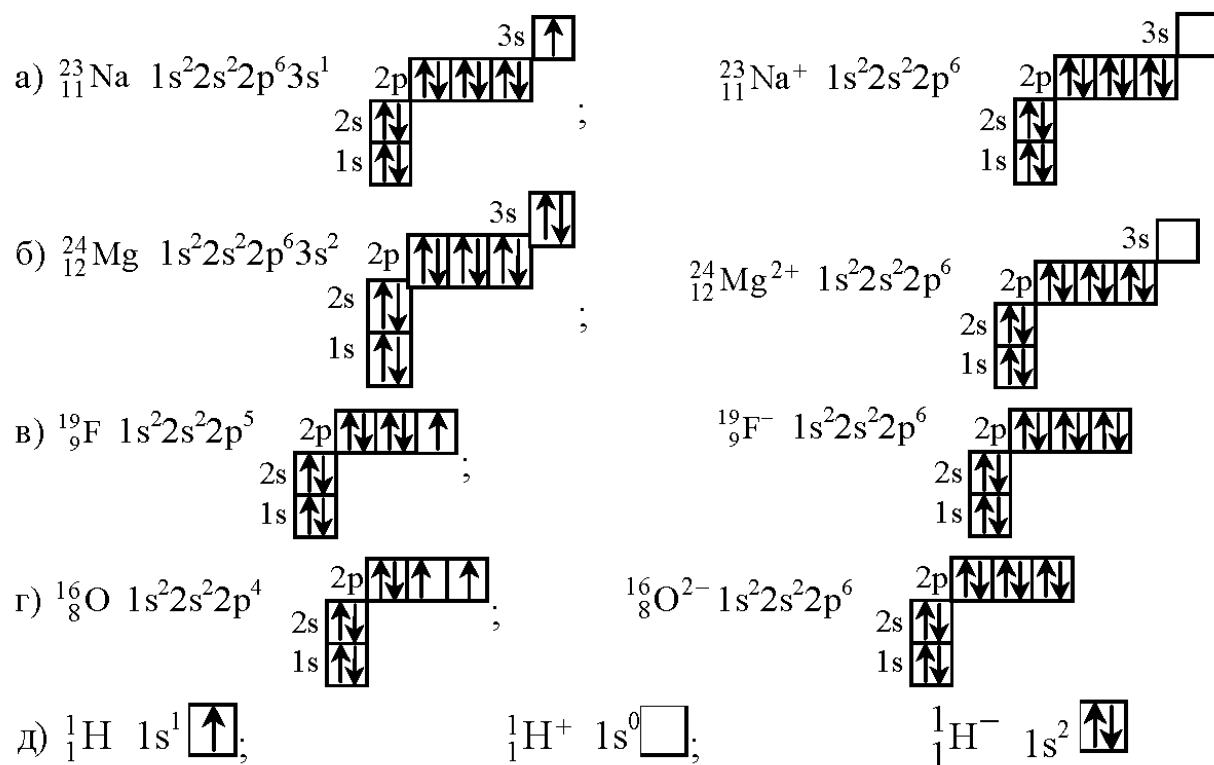


Рис. 6. Примеры формул электронного строения и диаграмм уровней

7. Образование химической связи между атомами. Ковалентная связь. Валентность. Правило октета. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении.

Свободные атомы большинства элементов стремятся объединяться друг с другом, образуя системы с более низкой энергией — молекулы, цепи, слои, каркасы. Здесь будем в основном говорить о молекулах, все остальное больше касается органики.

Молекула — устойчивая электронейтральная частица, представляющая собой мельчайшую частицу вещества, обладающую его химическими свойствами.

7.1. Ковалентная связь

Подобная связь между атомами называется **химической связью**, которая имеет электростатическую природу (основана на электростатической связи между ядрами и электронами). Атомные химические связи обычно делятся на *ионные*, *ковалентные* и *металлические*. Химические связи также могут возникать при сближении молекул (тогда это межмолекулярные связи), однако такие связи гораздо слабее атомных. При разрыве межмолекулярных связей изменяются не сами вещества, а лишь, например, их агрегатное состояние.

Ковалентная связь — связь, возникающая при перекрывании электронных орбиталей двух атомов и последующем объединении пар электроном (создании обобщенной электронной пары) [согласно методу валентных связей].

Известно два механизма образования такой связи: либо оба взаимодействующих атома предоставляют в общее пользование для пары по одному электрону, либо же один атом (донор) предоставляет пару электронов, а второй (акцептор) — пустую орбиталь для этой пары. Последний механизм называется **донорно-акцепторным**. Результат, независимо от механизма, одинаковый: две орбитали перекрываются, на них оказываются два электрона. бывает и такое, что работают оба механизма. Например, в ионе аммония NH_4^+ три связи образуются перекрыванием одноэлектронных облаков, а одна — по донорно-акцепторному механизму. Связи при этом между собой неразличимы и равноценны.

7.2. Валентность

Валентность — численная характеристика способности атомов элемента соединяться с определенным числом атомов других элементов. Значение указывают (если указывают) римскими цифрами. За единицу валентности принята валентность атомов водорода. Валентность атома элемента в его водородном соединении равна числу атомов водорода в молекуле.

Некоторые элементы имеют постоянную валентность (например, H[I], O[II], Al[III] и т.д.), некоторые же (большинство) имеют переменную валентность (например, N[I, II, III, IV, V]).

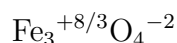
Для объяснения причин появления ковалентных связей в свое время Г.Н. Льюисом было предложено так называемое **правило октета**, согласно которому при образовании молекул атомы удовлетворяют свою потребность в достижении 8-электронной валентной оболочки, которая подобная электронной конфигурации благородных газов. Происходит это как раз за счет попарного обобществления валентных электронов.

7.3. Степень окисления элемента

Степень окисления атома есть численная величина электрического заряда, приписываемого атому в предположении, что соединение состоит исключительно из ионов. В случае

ковалентной связи между одинаковыми атомами электроны делят между атомами поровну. Степень окисления указывается справа сверху от символа элемента в порядке: знак, численное значение (например, $\text{H}_2^+\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$). Существуют следующие правила вычисления:

- 1) Степень окисления любого элемента в простом веществе равна нулю (например, O_2^0)
- 2) Степень окисления любого простого одноатомного иона соответствует его заряду (Na^+)
- 3) Степень окисления водорода в любом неионном соединении равна +1 (H_2^+O_2^-). Для ионных гидридов металлов (NaH) степень окисления равна -1.
- 4) Степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи $\text{O}-\text{O}$, т.е. в большинстве оксидов (перекись также является исключением: H_2^+O_2^-). Правило не работает со фторидами и свободными радикалами (но это не про неорганику).
- 5) В соединениях неметаллов, не включающих водород и кислород, неметалл с большей электроотрицательностью считается отрицательно заряженным. Степень окисления такого неметалла полагается равной заряду его наиболее распространенного отрицательного иона (например, $\text{C}^{+4}\text{Cl}_4^-$)
- 6) Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в комплексном ионе (катионе либо анионе)/нейтральном соединении должна быть равна его общему заряду (нулю для нейтрального соединения).
- 7) Максимальная положительная степень окисления элемента есть номер его группы в периодической системе (короткой). Максимальная отрицательная степень окисления есть (максимальная положительная -8).
- 8) Как уже было сказано ранее, степень окисления может быть и дробной, например:



7.4. Формальный заряд

Формальный заряд — заряд, обусловленный различием между числом электроном атома и числом протонов в его ядре. **НЕ ТО ЖЕ САМОЕ ЧТО СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ.**

Логика следующая: электроны, которые образуют ковалентную связь, принадлежат каждому из связанных атомов лишь наполовину, а те, которые в нее не образуют, принадлежат атому полностью. Из-за этого фактически атому принадлежат все его электроны, которые не участвуют в создании связей, а также столько электронов, сколько связей атом имеет. Тогда становится логичной следующая формула:

$$\text{Формальный заряд} = \text{Число валентных электронов} - (\text{число связей} + \quad (3)$$

$$+ \text{число валентных электронов, не участвующих в образовании связей}) \quad (4)$$

Понять это лучше помогает пример на рисунке 7.

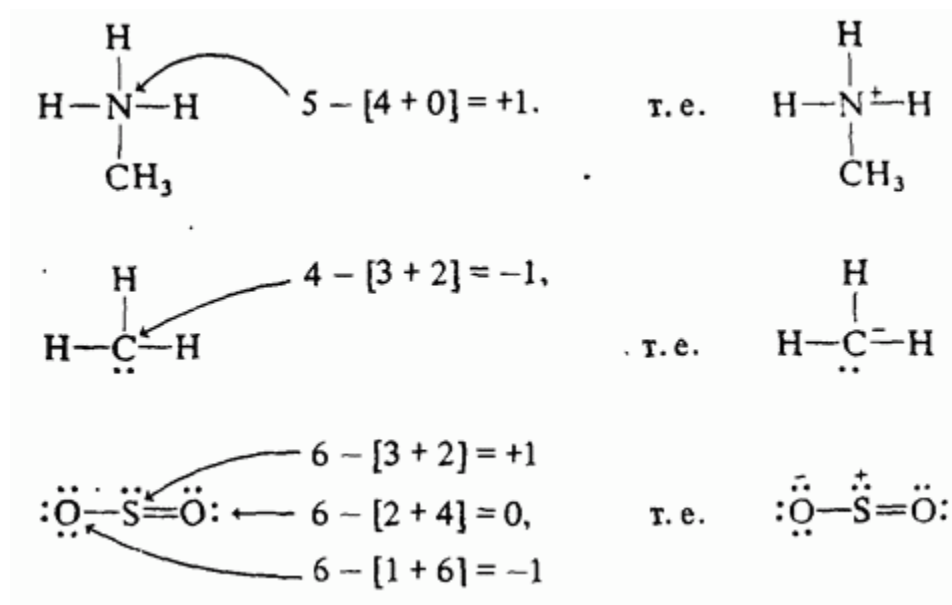


Рис. 7. Пример определения формального заряда атома в соединении с помощью структур Льюиса

8.

9. Классификация химических реакций. Стехиометрическое описание химической реакции. Энергетическая кривая элементарной химической реакции. Прямая и обратная реакции.

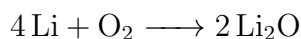
9.1. Химические реакции и их классификации

Химическая реакция – превращение одного или нескольких исходных веществ (**реагентов**) в другие вещества (**продукты**), при котором ядра атомов не меняются, при этом происходит перераспределение электронов и ядер, и образуются новые химические вещества.

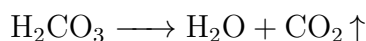
Классификацию химических реакций можно проводить по разным параметрам. Далее приведено несколько вариантов.

- По типу превращений реагирующих частиц:

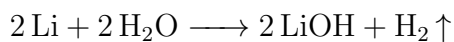
- 1) **Реакция соединения** – химическая реакция, в результате которой из двух или большего числа исходных веществ образуется только одно новое. В такие реакции могут вступать как простые, так и сложные вещества. Примером может служить окисление лития с получением оксида лития:



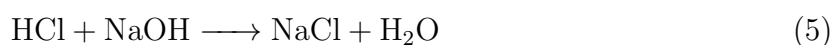
- 2) **Реакция разложения** – химическая реакция, в результате которой из одного вещества образуется несколько новых веществ. В реакции данного типа вступают только сложные соединения, а их продуктами могут быть как сложные, так и простые вещества. Примером может служить разложение угольной кислоты на воду и углекислый газ:



- 3) **Реакция замещения** – химическая реакция, в результате которой атомы одного элемента, входящие в состав простого вещества, замещают атомы другого элемента в его сложном соединении. Как следует из определения, в таких реакциях одно из исходных веществ должно быть простым, а другое сложным. Примером может послужить реакция лития (простое вещество) с водой (сложное), с получением гидроксида лития (сложное вещество) и водорода (простое):



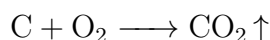
- 4) **Реакции обмена** – реакция, в результате которой два сложных вещества обмениваются своими составными частями. Примером может послужить рассмотренная ранее реакция нейтрализации соляной кислоты и гидроксида натрия с получением поваренной соли и воды:



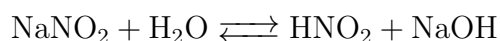
- По направлению протекания:

- 1) **Необратимые** химические реакции, «протекающие лишь в одном направлении» в том смысле, что реагенты реагируют с получением продуктов, но продукты реакции не реагируют с получением реагентов. О таких химических процессах говорят, что

они протекают «до конца». К ним относят реакции горения, а также реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых или газообразных веществ. Примером может послужить горение углерода (с получением углекислого газа):

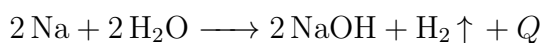


- 2) **Обратимыми** называются химические реакции, «протекающие одновременно в двух противоположных направлениях». В уравнениях таких реакций знак равенства заменяется двумя противоположно направленными стрелками. Среди двух одновременно протекающих реакций различают прямую (протекает «слева направо») и обратную (протекает «справа налево»). Поскольку в ходе обратимой реакции исходные вещества одновременно и расходуются, и образуются, они не полностью превращаются в продукты реакции. Поэтому об обратимых реакциях говорят, что они протекают «не до конца». В результате всегда образуется смесь исходных веществ и продуктов взаимодействия. Примером может послужить гидролиз (то есть реакция с водой) нитрита натрия:



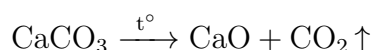
- По тепловому эффекту:

- 1) **Экзотермические реакции** – реакции, которые идут с выделением тепла, (положительный тепловой эффект) например, реакции горения. Так же показательным примером являются реакции активных металлов с водой, далее дана такая реакция для натрия:



Q – выделенное тепло.

- 2) **Эндотермические реакции** в ходе которых тепло поглощается (отрицательный тепловой эффект) из окружающей среды. Характерный пример разложение карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ при нагреве:



Так же реакции можно классифицировать по агрегатному состоянию реагентов и продуктов, по наличию катализатора или ингибитора или самопроизвольности (по изменению энергии Гиббса). Выделяют важнейший класс реакций, в которых атомы одного элемента (**окислителя**) восстанавливаются, то есть присоединяют электроны и понижают свою степень окисления, а атомы другого элемента (**восстановителя**) окисляются, то есть отдают электроны и повышают свою степень окисления. Такие реакции называются **окислительно-восстановительными** (сокращённо ОВР).

9.2. Стехиометрическое описание химической реакции.

Стехиометрия – система законов, правил и терминов, обосновывающих расчёты состава веществ и количественных [относительных] соотношений между массами (объёмами для газов) веществ в химических реакциях. Стехиометрия включает нахождение химических формул, составление уравнений химических реакций, расчёты, применяемые в препаративной химии и химическом анализе.

Для большинства реакций можно записать химическое уравнение, в правой части которого стоят реагенты, а в левой – продукты (вместо знака равно между ними обычно пишут значок

—→). Большинство уравнений реакций написанных в этом конспекте используют стехиометрические правила. Стехиометрическое уравнение — уравнение, показывающее количественные соотношения реагентов и продуктов химической реакции. Общий вид стехиометрического уравнения химической реакции таков:

$$\sum_{i=1}^N n_i X_i = \sum_{j=1}^M m_j Y_j, \text{ где } N, M, n_i, m_i \in \mathbb{N} \quad (6)$$

Натуральные числа n_i и m_j называются стехиометрическими коэффициентами. Эта запись означает, что n_1 молекул реагента X_1 , n_2 молекул реагента X_2 , ..., n_N молекул реагента X_N , вступив в реакцию, образуют m_1 молекул вещества Y_1 , m_2 молекул вещества Y_2 , ..., m_M молекул вещества Y_M .

Коэффициенты n_i и m_j определяются так, чтобы количества атомов одного и того же вещества и справа и слева оставалось одним и тем же (тем самым удовлетворяется *химичность* реакции (т.к. элементы не изменяются), а так же выполняется закон сохранения массы). Расчёт коэффициентов n_i и m_j для данных реагентов и продуктов называется уравниванием коэффициентов, и может производиться разными методами, например подбором с учётом валентностей, однако реакции с несколькими сложными реагентами и продуктами уравнивать таким образом довольно сложно, поэтому используются другие методы (например электронный баланс в случае ОВР).

9.3. Энергетическая кривая химической реакции.

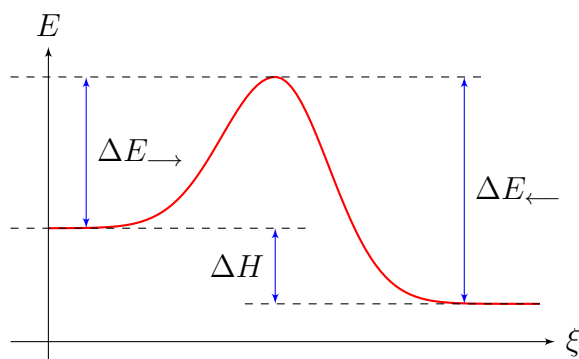


Рис. 8. Энергетическая кривая. E_{\rightarrow} — энергия активации прямой реакции, E_{\leftarrow} — энергия активации обратной реакции.

Точное определение химической переменной ξ_i может быть задано так:

$$\xi_i = \frac{d\mathcal{V}_i}{dn_i} = \frac{\Delta\mathcal{V}_i}{\Delta n_i} = \pm \frac{\Delta\mathcal{V}_i}{n_i} \quad (7)$$

Здесь \mathcal{V}_i — количество молей i -того реагента (для продукта координата определяется так же только с минусом), а n_i — его стехиометрический коэффициент в уравнении рассматриваемой реакции. Изменение Δ подразумевает разницу между началом реакции и каким-то моментом её протекания. Так как n_i входит только в одну из сторон уравнения, то $\Delta n_i = \pm n_i$, где плюс выбирается для реагента, а минус для продукта реакции.

Для химической реакции или процесса энергетическая кривая является теоретическим представлением единственного энергетического пути вдоль координаты реакции, когда реагенты

превращаются в продукты. Диаграммы координат реакций выводятся из соответствующей поверхности потенциальной энергии (ППЭ) (так как таких обобщённых координат у любой кривой вообще говоря несколько), которые используются в вычислительной химии для моделирования химических реакций, связывая энергию молекулы (молекул) с ее структурой (в рамках приближения Борна – Оппенгеймера). Координата реакции - это параметрическая кривая, которая следует за ходом реакции и показывает ее ход.

На рисунке 8 приведён пример энергетической кривой элементарной реакции¹. Так как $\Delta E_{\rightarrow} < \Delta E_{\leftarrow}$ прямая реакция является экзотермической, а обратная – эндотермическая, при этом высвобождаемая или сообщаемая теплота равна ΔH . Внесение катализатора соответствовало бы снижению горба кривой, а ингибитора наоборот – завышению, то есть высота горба характеризует скорость протекания реакции.

¹Элементарна реакция в том смысле, что у графика один пик, соответствующий прямому переходу из реагента в продукт. Большее количество пиков соответствовало бы нескольким промежуточным продуктам.

10.

11. Растворы, их классификация. Способы выражения состава раствора – мольная и массовая доли, молярная концентрация. Полярные и неполярные растворители. Отличие свойств растворов от свойств индивидуальных веществ.

11.1. Растворы и их классификация

Раствор — гомогенные (однородные) смеси переменного состава из двух и более веществ (одно из них — растворитель). Чаще всего растворы жидкие.

Под переменным составом раствора понимают то простое обстоятельство, что соотношение смешанных друг с другом веществ может непрерывно изменяться в определенных пределах. Например, раствор соли можно разбавлять чистой водой или, наоборот, упаривать, но полученные при этом жидкости в любом случае будут называться растворами соли.

Важная ремарка про *растворитель*: из двух или нескольких компонентов раствора растворителем является тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и раствор в целом.

Разумеется, растворять что-то в чем-то можно до определенного предела, а именно до становления раствора **насыщенным**. Его концентрация будет называться растворимостью при данных температуре и давлении.

Растворы делятся на **истинные, коллоидные**, а также **суспензии и эмульсии**.

Истинным растворам фактически дано определение выше.

Коллоидные растворы — системы, линейные размеры частиц в которой лежат в пределах от 1 до 100 нм.

Суспензии — система, в которой твердое вещество строго говоря нерастворимо в жидкости (например, глина, взболтанная в воде). Со временем частички выпадут на дно сосуда. Чем меньше частички, тем дольше существует суспензия.

Эмульсия — система, в которой существуют две жидкости, которые взаимно не смешиваются (например, если налить масла в воду и хорошо взболтать, то получится эмульсия).

Последние две системы (суспензия и эмульсия) являются двухфазными системами.

11.2. Способы выражения состава раствора

Мольная доля — способ выражения концентрации как отношения количества интересующего вещества к общему количеству всех веществ раствора (смеси), т.е.:

$$x_A = \frac{\nu_A}{\sum_i \nu_i} \quad (8)$$

Массовая доля — способ выражения концентрации как отношения массы интересующего вещества к общей массе раствора (смеси), т.е.:

$$\omega_A = \frac{m_A}{\sum_i m_i} \quad (9)$$

Молярная концентрация (молярность) — количество вещества компонента в единице объема смеси, т.е.:

$$c_A = [A] = \frac{\nu_A}{V} \quad (10)$$

Обычно измеряется в моль/л, единицы измерения обозначают как М, например: 1М раствор HCl следует понимать как раствор HCl, концентрация HCl в котором составляет 1 моль/л. В СИ измеряется в моль/м³.

11.3. Полярные и неполярные растворители

Полярные растворители — растворители, состоящие из полярных молекул, т.е. из молекул, которые обладают электрическим дипольным моментом (например, H₂O — вода).

Отдельно уточним, какую формулу молекула точно иметь **не** может, чтобы быть полярной:

- Правильную тетраэдрическую (CH₄ — метан)
- Правильную треугольную (SO₃ — триоксид серы)
- Линейную (CO₂ — углекислый газ)
- Правильную октаэдрическую (SF₆ — фторид серы VI)

Помимо формы, важна также различная электроотрицательность составляющих молекулу атомов (чтобы молекула приобрела полярность).

Логично, что в полярных растворителях лучше растворяются полярные вещества, в неполярных, соответственно, неполярные.

11.4. Отличия свойств растворов от свойств индивидуальных веществ

Свойства растворенных веществ отличаются от свойств чистого вещества в силу появления дополнительных сил межмолекулярных взаимодействий веществ в растворах (например, сил Ван дер Ваальса, водородных связей и т.п.).

12. Положение металлов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов

В периодической системе металлы расположены в начале периодов, (s- и некоторые p-элементы) а также в побочных подгруппах 1. В зависимости от конфигурации металлы делят на s-металлы (щелочные и щелочноземельные), p-металлы, d-металлы и f-металлы (лантаноиды и актиноиды). Элементы группы проявляют схожие свойства.

12.1. Общие свойства

- высокая тепло- и энергопроводность
- низкая электроотрицательность
- низкая энергия ионизации атомов
- восстановительные свойства простых веществ
- способность образовывать катионы M^{n+} , $n = 1 - 4$, но не проявляют отрицательные степени окисления
- твердое состояние при комнатной температуре(кроме ртути)
- в реакциях выступают в роли восстановителей:
$$2\text{Na}^0 + \text{Cl}^0 \longrightarrow 2\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$$
$$2\text{Al}^0 + 3\text{S}^0 \longrightarrow \text{Al}_2^{+3}\text{S}_3^{-2}$$
- Восстановительная активность характеризуется электрохимическим рядом:

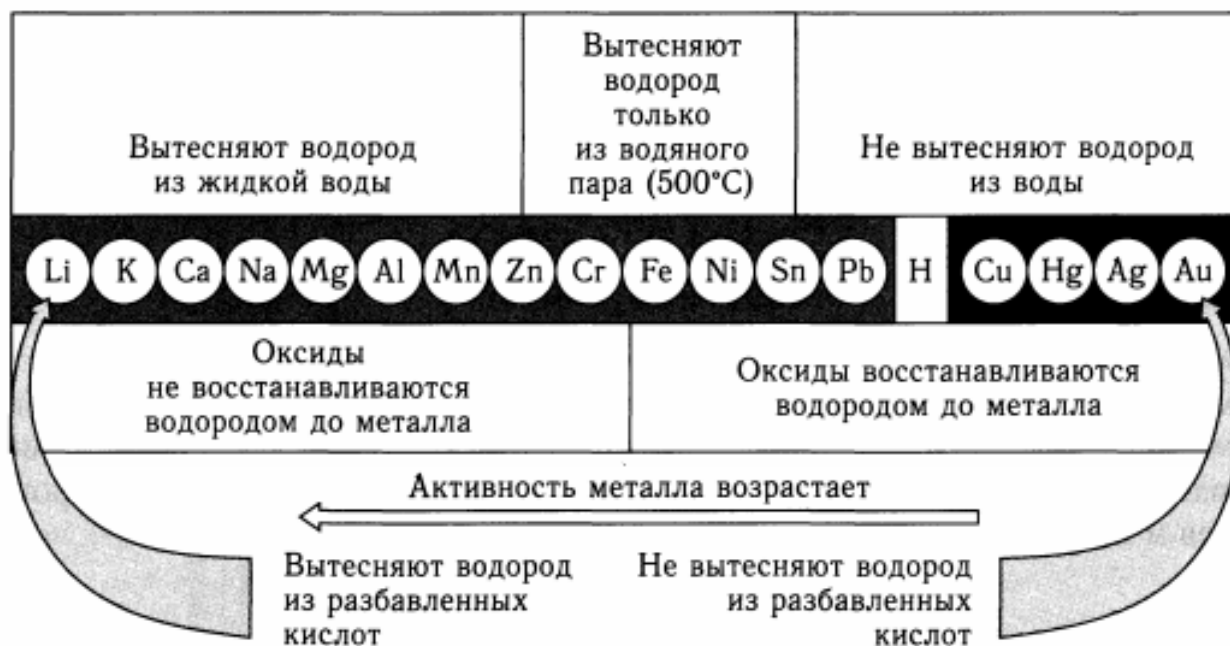
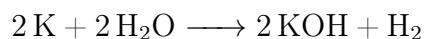
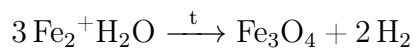


Рис. 9. Электрохимический ряд напряжений

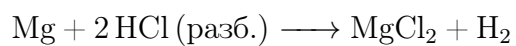
-
- металлы до цинка способны вытеснять водород из воды, образуя гидроксиды:



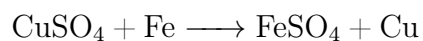
- менее активные металлы могут реагировать с водяным паром, образуя оксид и водород



- металлы, стоящие левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот:



- более активные металлы могут вытеснять менее активные из солей, если обе соли(и исходная, и получившаяся) растворимы в воде:



13.

14.

15.

16. Кислотность по Бренстеду, сопряженные кислоты и основания. Вода как кислота и основание. Автоионизация воды, ион гидроксония. pH растворов. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований.

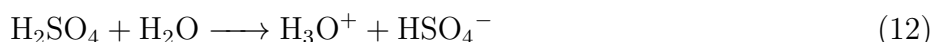
16.1. Кислотность по Бренстеду

По Бренстеду **кислоты** — соединения, которые способны принимать протон, т.е.:



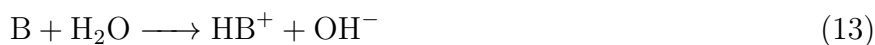
Здесь AH и HB^+ — кислоты, A^- и B — основания. При этом AH и A^- , а также HB^+ и B называются **сопряженными кислотно-основными парами**.

По Бренстеду, вода (H_2O) может выступать как в роли основания, так и в роли кислоты. Например, при растворении серной кислоты в воде последняя выполняет роль основания:

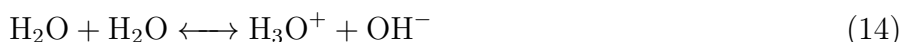


С переходом протона взаимодействующие соединения поменялись ролями - серная кислота превратилась в сопряженное основание, а вода (основание) - в сопряженную кислоту H_3O^+ .

Если же в воде растворяется основание, то она выполняет роль кислоты и в общем случае происходит следующее:



В силу указанных свойств вода способна к самоионизации:



Указанный ион H_3O^+ называется **ионом гидроксония**. Рассмотрим константу равновесия для ионизации воды:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (15)$$

Здесь a — активность (эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора).

Дальнейшее не факт что стоит говорить: *Последнее равенство достигается в предположении, что сумма химических потенциалов H^+ и H_3O^+ формально равна удвоенному химическому потенциалу H_2O в тех же условиях.*

Активность воды примерно равна 1, поскольку большинство кислотно-основных растворов обычно очень разбавлены. Кроме того, в разбавленных растворах активность частиц растворенного вещества примерно равна их *молярной* концентрации. Тогда получится, что:

$$K = K_w = [H^+][OH^-] \quad (16)$$

При 25°C величина K_w является важной константой и равна $K_w = 10^{-14}$.

16.2. pH растворов

Для определения кислотности растворов вводится величина, характеризующая концентрацию ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (17)$$

Строго говоря, под логарифмом должна стоять активность, но мы скажем, что она примерно равна молярной концентрации (моль/литр).

$\text{pH} < 7$ соответствует кислотному раствору, в то время как $\text{pH} > 7$ — основному.

Для определения pH раствора используются *индикаторы*, меняющие свой цвет в зависимости от среды (см. рисунок 10).

Цвет индикатора, интервал pH:			
Индикатор	в кислой среде	в нейтральной	в щелочной
Лакмус	красный $\text{pH} < 5$	фиолетовый $5 < \text{pH} < 8$	синий $\text{pH} > 8$
Фенолфталеин	бесцветный $\text{pH} < 8$	бледно-розовый $8 < \text{pH} < 9,8$	малиновый $\text{pH} > 9,8$
Метилоранж	красный $\text{pH} < 3,1$	оранжевый $3,1 < \text{pH} < 4,4$	желтый $\text{pH} > 6,3$

Рис. 10. Цвета различных индикаторов в зависимости от pH среды

Для работы с слабыми кислотами и основаниями, которые распадаются на ионы не полностью, а концентрация ионов H^+ , например, в растворе слабой кислоты уже не равна концентрации самой кислоты, используется **закон разбавления Оствальда** для слабых электролитов (опустим его вывод, сказав лишь, что [не факт, что стоит говорить] *получается он из закона действующих масс*). Согласно ему:

$$K = \alpha^2 c \quad (18)$$

Здесь K — постоянная диссоциации, c — концентрация слабого электролита в моль/литр, α — **степень диссоциации**, т.е. отношение числа продиссоциированных молекул вещества к общему числу молекул.

На основании этого:

$$\alpha c = \sqrt{\frac{c^2 K}{c}} = \sqrt{Kc} \quad (19)$$

Для слабых кислот (вместо K пишем K_a):

$$[\text{H}^+] \approx \alpha c \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \lg c)}, \quad \text{где } pK_a = -\lg K_a \quad (20)$$

Для слабых кислот (вместо K пишем K_b):

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] \approx \alpha c &\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (pK_b - \lg c) \Rightarrow \\
 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg c)}, &\quad \text{где } pK_b = -\lg K_b
 \end{aligned}$$

Последнее равенство тривиально следует из [16](#).

17. Гидролиз солей. Буферные растворы. Кислоты и основания по Льюису

Гидролиз – Обменная реакция между водой и растворенным соединением. Так как вода – амфотерное соединение (в зависимости от условий проявляет кислотные или основные свойства), она может как отдавать ионы H^+ основаниям, так и забирать их у кислот.

17.1. Механизм гидролиза солей

Гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого (малодиссоциирующего) электролита.

У солей с водой могут взаимодействовать катионы или анионы. Для составления уравнений гидролиза следует помнить, что в водных растворах присутствуют и катионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- , образующиеся в ходе диссоциации воды:

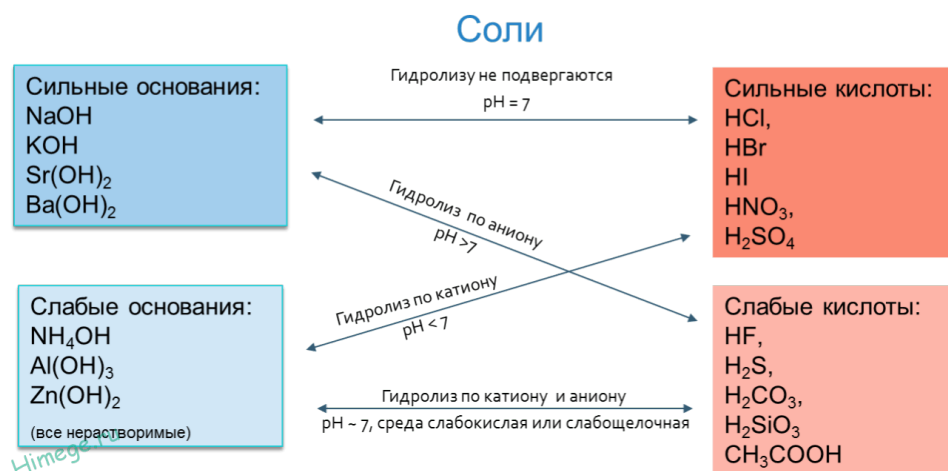
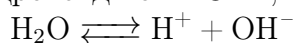
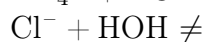


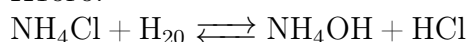
Рис. 11. Диссоциация кислот и оснований

17.1.1. Слабое основание + сильная кислота

В случае, если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, она обратимо отдает ион H^+ молекулам воды – гидролиз идет по катиону.



Итого:



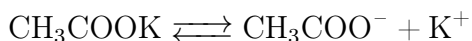
Гидролиз по катиону, среда кислая ($pH < 7$).

Константу гидролиза можно определить через ионное произведение воды и константу диссоциации соответствующего катиону основания:

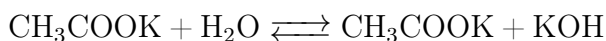
$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b(NH_4OH)}$$

Чем слабее основание (больше K_b), тем больше $K_h \Rightarrow$ сильнее гидролиз соли по катиону.

17.1.2. Сильное основание + слабая кислота



Итого:



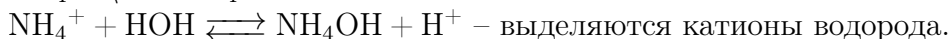
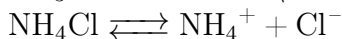
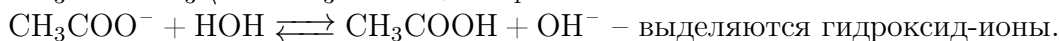
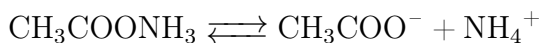
Гидролиз по аниону, среда щелочная, ($\text{pH} > 7$),

Константу гидролиза по аниону также можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации соответствующей аниону кислоты:

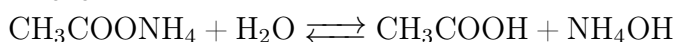
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Чем слабее кислота (чем меньше K_a , тем больше $K_h \Rightarrow$ сильнее гидролиз соли по аниону)

17.1.3. Слабое основание + слабая кислота

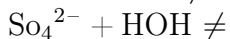
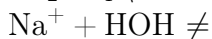
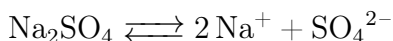


Итого:



Гидролиз и по аниону и по катиону, среда нейтральная ($\text{pH} = 7$).

17.1.4. Сильное основание + сильная кислота



Гидролиз не идет, среда нейтральная ($\text{pH} = 7$).

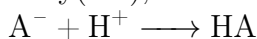
17.2. Буферные растворы

Рассмотрим кривые титрования растворов слабых кислот щелочью (зависимость pH раствора от количества добавленной щелочи). Видно, что в середине всех графиков есть пологий участок в диапазоне $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$. То есть при добавлении даже значительного количества щелочи pH изменится слабо. Растворы с такими пропорциями называются буферными.

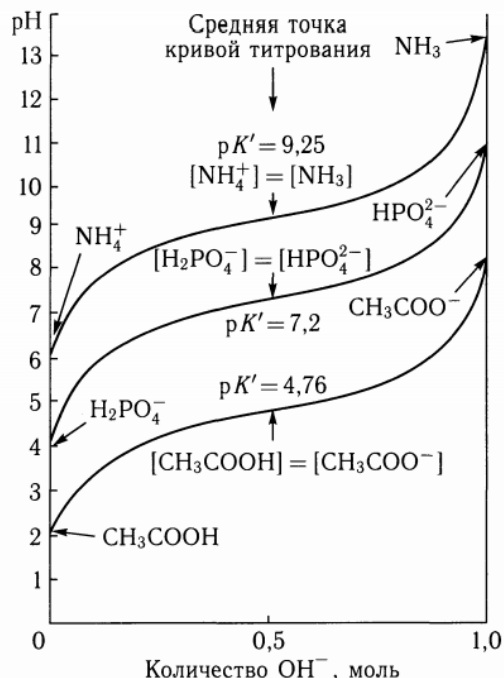
Кислотно-основные буферы это смесь кислоты HA и сопряженного ей основания A^- или слабого основания B и сопряженной ему кислоты BH^+

Механизм действия буферной системы:

Если к сопряженной паре HA/A^- добавить сильную кислоту (H^+), то с ней прореагирует основание A^- :



А если добавить щелочь, ее действие нейтрализуется кислотой HA :





Кислотность раствора можно найти из концентраций $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}]$: $[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$

$$\text{Уравнение Гендерсона-Хассельбаха: } pH = pK_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (21)$$

17.3. Кислоты и основания по Льюису

Основания Льюиса – это доноры пары электронов (все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены).

Кислоты Льюиса – это акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь (ион водорода и катионы металлов: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ; галогены; соединения олова и серы: SnCl_4 , SO_3).

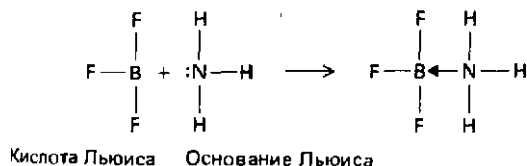
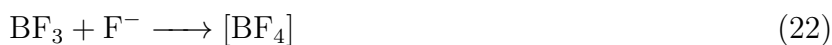


Рис. 13. Взаимодействие основания и кислоты Льюиса — образование связи по донорно-акцепторному механизму

18.

19.

20.

21. Положение неметаллов в Периодической системе. Типичные свойства и степени окисления неметаллов. Основные типы соединений, образуемых неметаллами.

Неметаллические свойства элементов определяются способностью атомов "принимать" электроны, т.е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства.

Неметаллы в таблице Менделеева находятся справа сверху над диагональю от бериллия к астату (см. рисунок 14)

Рис. 14. Положение неметаллов в таблице Менделеева. Выделены цветом.

Практически все неметаллы имеют сравнительно малые радиусы и большое число электронов на внешнем энергетическом уровне от 4 до 7, для них характерны высокие значения электроотрицательности и преимущественно окислительные свойства.



Рис. 15. Ряд электроотрицательности (фрагмент)

Галогены, азот, кислород, водород как простые вещества существуют в виде двухатомных молекул (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , N_2 , O_2 , H_2). Остальные неметаллы могут существовать при нормальных условиях, как в кристаллическом состоянии, так и в аморфном состоянии. Неметаллы в отличие от металлов плохо проводят теплоту и электрический ток.

Для неметаллов также характерно проявление **аллотропии** — существования элемента в форме различных простых веществ, различающихся либо строением и составом молекул (кислород и озон), либо способом упаковки (алмаз и графит). Пример аллотропных модификаций приведен на примере фосфора на рисунке 16.

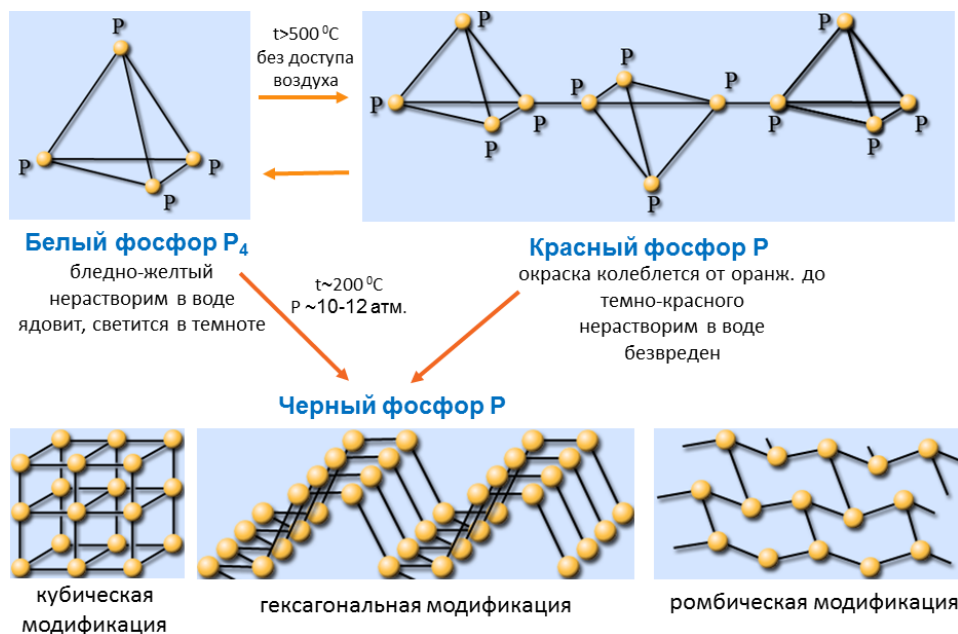


Рис. 16. Аллотропные модификации фосфора

21.1. Химические свойства неметаллов

Наиболее характерными степенями окисления для неметаллов являются отрицательные степени окисления, т.к./т.е. в большинстве реакций они выступают в роли окислителей. Иногда, при взаимодействии с более электроотрицательными неметаллами, например, они могут проявлять восстановительные свойства и принимать положительные степени окисления.

Если неметалл может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента. С увеличением степени окисления кислотные свойства соединений увеличиваются.

- 1) Для неметаллов характерны реакции с металлами, при это они проявляют окислительные свойства и в образующихся бинарных соединениях проявляют отрицательную степень окисления:



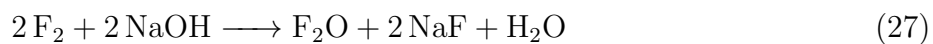
- 2) Неметаллы могут также взаимодействовать и с другими неметаллами, при этом более электроотрицательный металл играет роль окислителя, менее электроотрицательный — роль восстановителя:



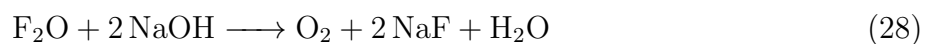
При реакции с водородом неметаллы образуют летучие соединения (в обычных условиях это газы). Их водные растворы могут проявлять как основные (NH_3 , PH_3), так и кислотные (HCl , HF) свойства. В периоде с увеличением заряда ядра кислотные свойства водородных соединений неметаллов в водных растворах увеличиваются.

При реакции с кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды, проявляющие кислотные свойства. Они увеличиваются в периоде и уменьшаются в группе.

При этому наиболее типичные неметаллы — галогены (F, Cl, Br, I) — с кислородом не реагируют (строго говоря, соединения попросту являются неустойчивыми), однако их можно получить косвенным путем, например F₂O можно получить при пропускании фтора через 2%-ый водный раствор NaOH:



Однако, как и было сказано, подобная реакция очень капризна к условиям и при увеличении концентрации NaOH выход F₂O резко уменьшится из-за протекания побочной реакции:



22. Галогены. Галогеноводороды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов.

22.1. Галогены

– элементы главной подгруппы *VII* группы: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Встречаются в природе (кроме астата), но только в виде солей из-за высокой химической активности.

Электронная конфигурация галогенов – ns^2np^5 : до инертного газа им недостает одного электрона, поэтому самая характерная их степень окисления -1.

Простые вещества Все галогены состоят из двухатомных молекул, имеют резкий запах и очень ядовиты. В форме простых веществ плохо растворимы в воде (кроме F₂, который с ней реагирует).

Фтор активно взаимодействует с водой, образуя атомарный кислород, который превращается в O₂:



22.2. Галогеноводороды

– соединения с полярной ковалентной связью, полярность которой уменьшается в ряду HF – HCl – HBr – HI. При обычных условиях все галогеноводороды – газы, очень хорошо растворимы в воде.

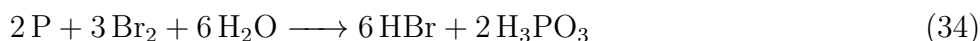
Получение



HBr и HI не удается получить таким образом, т.к. они окисляются серной кислотой до чистых веществ Br₂ и I₂:



Поэтому для их получения используют гидролиз:



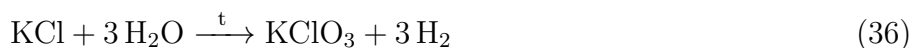
Растворы галогенов в воде это кислоты. Сила кислот увеличивается в ряду HF – HCl – HBr – HI. Кроме HF все кислоты сильные.

22.3. Кислородные соединения галогенов

Все галогены кроме фтора проявляют положительные степени окисления в соединении с кислородом. Фтор во всех кислородных соединениях проявляет степень окисления -1.

Самые характерные кислородные соединения галогенов - оксиды, кислоты состава $HHalO_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) и их соли. Наибольшее значение среди этих соединений имеет калиевая соль хлорноватой кислоты $KClO_3$ – бертолева соль.

Ее получают электролизом:



При нагревании она разлагается:

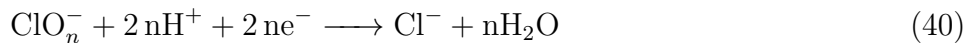


При нагревании с бертолевой солью многие вещества сгорают в выделяющемся кислороде:



Другие кислородсодержащие соединения галогенов – также сильные окислители (особенно в кислых средах).

Как правило, они восстанавливаются до галогенид-ионов:



23.

24.

25.

26.