## НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ

Факультет физики

### Экзамен

«КимиХ»



### Содержание

1.	Вещество. Классификация химических веществ. Химические элементы. Атом, атомный номер, относительная атомная масса, изотопы.	3
2.	Периодическая система химических элементов. Структура таблицы Д.И. Менделеева, группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.         2.1. Периодическая таблица	4 4 5
3.		7
4.		8
<b>5.</b>		9
6.	Квантовые числа электрона. Принципы заполнения орбиталей. Электронная формула атома и иона. Диаграмма энергетических уровней атома.         6.1. Квантовые числа	10 10 10 10
7.	Образование химической связи между атомами. Ковалентная связь. Валентность. Правило октета. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении.           7.1. Ковалентная связь	12 12 12 12 13
8.		15
9.		16
<b>10</b>	•	17
11		18
<b>12</b>	.Положение металлов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов 12.1. Общие свойства	<b>19</b>
13	•	21
14	•	22
<b>15</b>	•	<b>2</b> 3
<b>16</b>	•	24

17. Гидролиз солей. Буферные растворы. Кислоты и основания по Льюису		
	25	
17.1.1. Слабое основание $+$ сильная кислота	25	
17.1.2. Сильное основание + слабая кислота	26	
17.1.3. Слабое основание $+$ слабая кислота	26	
17.1.4. Сильное основание + сильная кислота	26	
17.2. Буферные растворы	26	
17.3. Кислоты и основания по Льюису	27	
18.	28	
19.	29	
20.	30	
21.	31	
22.	32	
23.	33	
24.	34	
25.	35	
<b>26.</b>	36	

# 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).

 ${f A}{f r}{f o}{f m}$  — 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  $^{12}$  С.

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

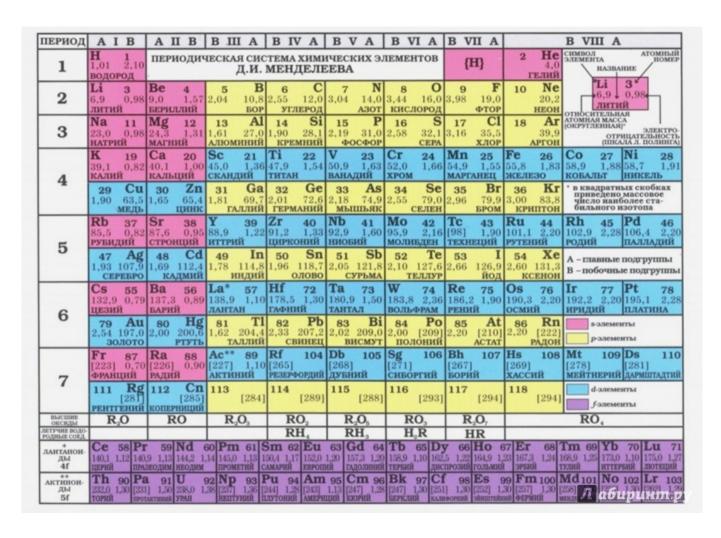


Рис. 1. Периодическая таблица Менделеева: краткая форма

#### 2.2. Структура

#### Период

Ряд в таблице Менделеева; последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся инертным газом.

В направлении «слева направо» атомный радиус обычно сокращается (в силу того, что у каждого последующего элемента увеличивается количество заряженных частиц, и электроны

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 Н)	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.

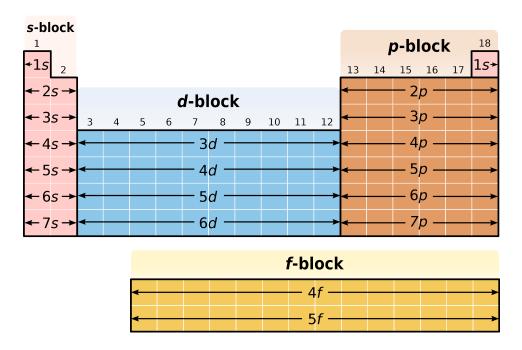


Рис. 2. Деление на блоки

#### 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:

$$2 \operatorname{Na} + \operatorname{Cl}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{NaCl}$$

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

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

$$2P + 3Cl_2 \longrightarrow 2PCl_3$$

# 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...). 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 -1 до +1.

#### 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+1. 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.

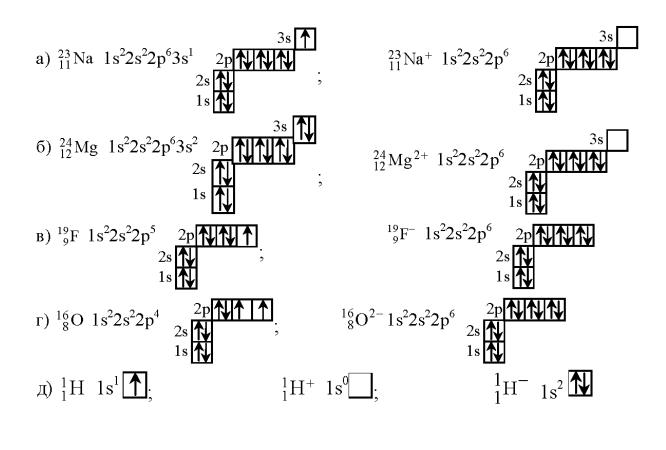


Рис. 4. Примеры формул электронного строения и диаграмм уровней

# 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  $\mathrm{NH_4}^+$  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 число 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,  ${\rm H_2}^+{\rm S}^{+6}{\rm O_4}^{-2}$ ). Существуют следующие правила вычисления:

- 1) Степень окисления любого элемента в простом веществе равна нулю (например,  $O_2^{\ 0}$ )
- $(Na^{+})$  Степень окисления любого простого одноатомного иона соответствует его заряду  $(Na^{+})$
- 3) Степень окисления водорода в любом неионном соединении равна  $+1~({\rm H_2}^+{\rm O_2}^-)$ . 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 O-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 заряжённым. Степень окисления такого неметалла полагается равной заряду его наиболее распространённого отрицательного иона (например,  $C^{+4}Cl_4^{-}$ )
- 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:

$$\text{Fe}_3^{+8/3} \text{O}_4^{-2}$$

#### 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 ее 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:

Формальный заряд 
$$=$$
 Число валентных электронов  $-$  (число связей  $+$  (2)

Понять это лучше помогает пример на рисунке 5.

H  
H-N-H  

$$CH_3$$
 $5 - [4+0] = +1$ .
 $T. e.$ 
 $H-N-H$   
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $T. e.$ 
 $H-N-H$   
 $CH_3$ 
 $T. e.$ 
 $H-C-H$ 
 $H-$ 

Рис. 5. Пример определения формального заряда атома в соединении с помощью структур Льюиса

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

В периодической системе металлы расположены в начале периодов, (s- и некоторые рэлементы) а также в побочных подгруппах 1. В зависимости от конфигурации металлы делят на s-металлы (щелочные и щелочноземельные), р-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
- $\bullet$  способность образовывать катионы  $M^{n+}$ , n=1-4, но не проявляют отрицательные степени окисления
- твердое состояние при комнатной температуре(крроме ртути)
- в реакциях выступают в роли восстановителей:

$$\begin{split} &2\operatorname{Na}^0 + \operatorname{Cl}^0 \longrightarrow 2\operatorname{Na}^{+1}\operatorname{Cl}^{-1} \\ &2\operatorname{Al}^0 + 3\operatorname{S}^0 \longrightarrow \operatorname{Al}_2^{+3}\operatorname{S}_3^{-2} \end{split}$$

• Восстановительная активность характеризуется электрохимическим рядом:

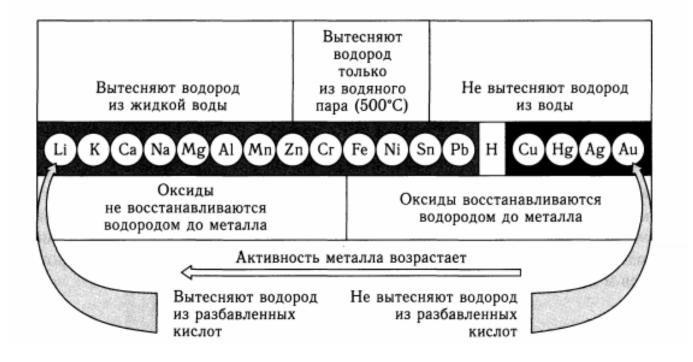


Рис. 6. Электрохимический ряд напряжений

- менее активные металлы могут реагировать с водяным паром, образуя оксид и водород  $3\,{\rm Fe_2}^+{\rm H_2O} \xrightarrow{\ t\ } {\rm Fe_3O_4} + 2\,{\rm H_2}$
- металлы, стоящие левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот:  ${\rm Mg} + 2\,{\rm HCl}\,({\rm pas6.}) \longrightarrow {\rm MgCl}_2 + {\rm H}_2$
- более активные металлы могут вытеснять менее активные из солей, если обе соли(и исходная, и получившаяся) растворимы в воде:

$$\mathrm{CuSO_4} + \mathrm{Fe} \longrightarrow \mathrm{FeSO_4} + \mathrm{Cu}$$

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

 $\underline{\Gamma}$ идролиз – 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  $\mathrm{H}^+$  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:

$$H_2O \Longrightarrow H^+ + OH^-$$

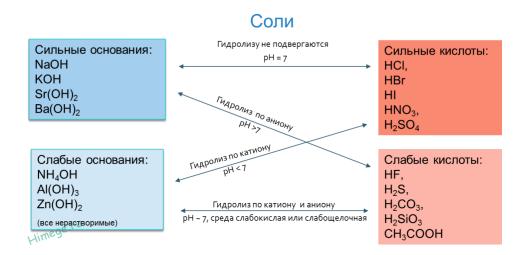


Рис. 7. Диссоциация кислот и оснований

#### 17.1.1. Слабое основание + сильная кислота

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

 $NH_4Cl \Longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$  – слабое онование + сильная кислота

 $\mathrm{NH_4}^+ + \mathrm{HOH} \Longrightarrow \mathrm{NH_4OH} + \mathrm{H}^+$  – выделяются катионы водорода => среда кислая.

 $Cl^- + HOH \neq$ 

Итого:

 $NH_4Cl + H_{20} \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$ 

Гидролиз по катиону, среда кислая (рН<7).

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

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

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

#### 17.1.2. Сильное основание + слабая кислота

 $CH_3COOK \Longrightarrow CH_3COO^- + K^+$ 

 $K^+ + HOH \neq$ 

 $CH_3COO^- + HOH \Longrightarrow CH_3COOH + OH^-$  – выделяются гидроксид-ионы, среда щелочная.

Итого:

 $CH_3COOK + H_2O \Longrightarrow CH_3COOK + KOH$ 

Гидролиз по аниону, среда щелочная, (рН>7),

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

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

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

#### 17.1.3. Слабое основание + слабая кислота

 $CH_3COONH_3 \Longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$ 

 $\mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{HOH} \Longrightarrow \mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{OH^-}$  – выделяются гидроксид-ионы.

 $NH_4Cl \Longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ 

 $NH_4^+ + HOH \longrightarrow NH_4OH + H^+$  – выделяются катионы водорода.

Итого:

 $CH_3COONH_4 + H_2O \Longrightarrow CH_3COOH + NH_4OH$ 

Гидролиз и по аниону и по катиону, среда нейтральная (рН=7).

#### 17.1.4. Сильное основание + сильная кислота

$$Na_2SO_4 \Longrightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

 $Na^+ + HOH \neq$ 

 $So_4^{2-} + HOH \neq$ 

Гидролиз не идет, среда нейтральная (рН=7).

#### 17.2. Буферные растворы

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

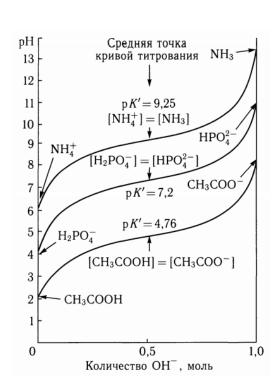
**Кислотно-основные буферы** это смесь кислоты  ${\rm HA}$  и сопряженного ей основания  ${\rm A}^-$  или слабого основания  ${\rm B}$  и сопряженной ему кислоты  ${\rm BH}^+$ 

Механизм действия буферной системы:

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

$$A^- + H^+ \longrightarrow HA$$

А если добавить щелочь, ее действие нейтрализуется кислотой HA:



$$\mathrm{HA} + \mathrm{OH}^- \longrightarrow \mathrm{A}^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

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

Уравнение Гендерсона-Хассельбаха: 
$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$
 (4)

#### 17.3. Кислоты и основания по Льюису

<u>Основания Льюиса</u> – 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:  $SnCl_4$ ,  $SO_3$ ).

$$BF_3 + F^- \longrightarrow [BF_4]$$
 (5)

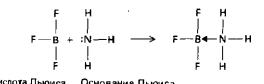


Рис. 9. Взаимодействие основания и кислоты Льюиса — образование связи по донорноакцепторному механизму