### 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.	4
2.	Периодическая система химических элементов. Структура таблицы Д.И. Менделеева, группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.         2.1. Периодическая таблица	<b>5</b> 5 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. 4.1. Аллотропные и полиморфные модификации. 4.2. Основные классы неорганических соединени.	10 10 11
<b>5</b> .		13
6.	Квантовые числа электрона. Принципы заполнения орбиталей. Электронная формула атома и иона. Диаграмма энергетических уровней атома.         6.1. Квантовые числа	14 14 14
7.	Образование химической связи между атомами. Ковалентная связь. Валентность. Правило октета. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении.           7.1. Ковалентная связь	16 16 16 16
8.	Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь, ее природа, свойства и роль в жидкостях, молекулярных кристаллах и макромолекулах. Ван-дерваальсова связь, различные виды диполь-дипольных взаимодействий.	19
9.	Классификация химических реакций. Стехиометрическое описание химической реакции. Энергетическая кривая элементарной химической реакции. Прямая и обратная реакции.  9.1. Химические реакции и их классификации  9.2. Стехиометрическое описание химической реакции.  9.3. Энергетическая кривая химической реакции.	22 22 23 24
<b>10</b>	.Обратимые реакции. Химическое равновесие – определение и общие свойства. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.	26

11. Растворы, их классификация. Способы выражения состава раствора – мольная и массовая доли, молярная концентрация. Полярные и неполярные рас-	
творители. Отличие свойств растворов от свойств индивидуальных веществ.	<b>27</b>
11.1. Растворы и их классификация	27
11.2. Способы выражения состава раствора	27
11.3. Полярные и неполярные растворители	28
11.4. Отличия свойств растворов от свойств индивидуальных веществ	28
12.Положение металлов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов	<b>2</b> 9
12.1. Общие свойства	29
13.Электролитическая диссоциация, электролиты и неэлектролиты. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, константа диссоциации. Диссоци-	
ация кислот, оснований и солей.	31
13.1. Диссоциация кислот и оснований	$\frac{32}{32}$
14.	33
15. Кислоты и основания по Аррениусу. Ион гидроксония. Сильные и слабые кислоты и основания. Константы кислотности и основности. Ступенчатая диссоциация на примере фосфорной кислоты.	34
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.	36
16.1. Кислотность по Бренстеду	36
16.2. рН растворов	37
17.Гидролиз солей. Буферные растворы. Кислоты и основания по Льюису	39
17.1. Механизм гидролиза солей	39
17.1.1. Слабое основание + сильная кислота	39
17.1.2. Сильное основание + слабая кислота	40
17.1.3. Слабое основание $+$ слабая кислота	40
17.1.4. Сильное основание $+$ сильная кислота	40
17.2. Буферные растворы	40
17.3. Кислоты и основания по Льюису	41
18. Понятия окисления и восстановления. Типичные восстановители и окислите-	
ли. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций: мето-	
ды электронного и электронно-ионного баланса.	42
18.1. Типичные окислители и восстановители	43 43
19.	46
20	47

21.Положение неметаллов в Периодической системе. Типичные свойства и степени окисления неметаллов. Основные типы соединений, образуемых неме-	
таллами.	48
21.1. Химические свойства неметаллов	49
22.Галогены. Галогеноводороды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислород-	
ные соединения галогенов.	51
22.1. Галогены	51
22.2. Галогеноводороды	51
22.3. Кислородные соединения галогенов	
23.	<b>5</b> 3
24.	<b>5</b> 4
25.	<b>5</b> 5
26.Понятие комплексного соединения. Координационная теория Вернера. Типы	1
центральных атомов и лигандов. Геометрическое строение, координационные	<del>)</del>
числа и изомерия комплексов.	<b>5</b> 6

### 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  $^{12}$  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

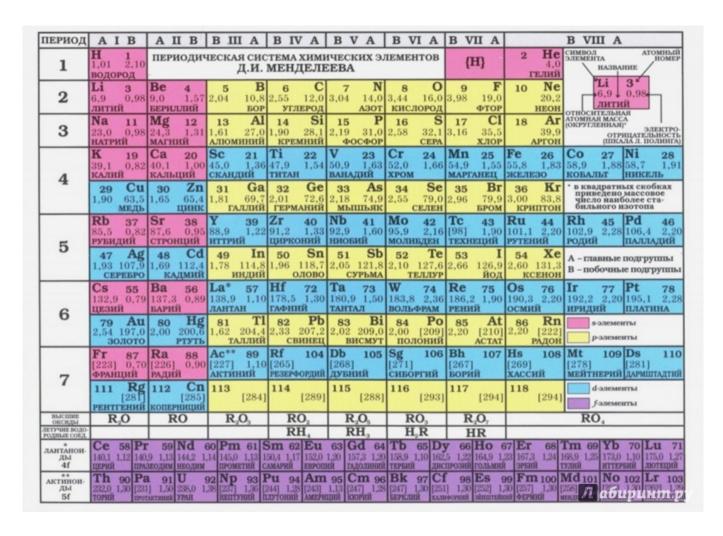


Рис. 1. Периодическая таблица Менделеева: краткая форма

#### 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.

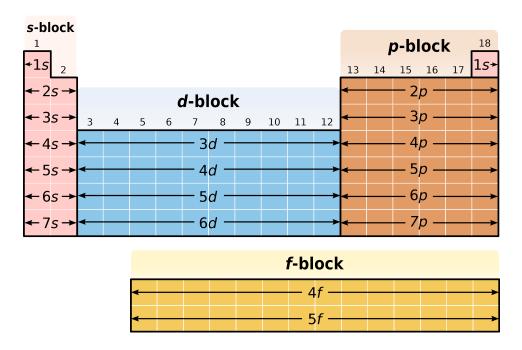


Рис. 2. Деление на блоки

#### 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:

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

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) назвать coedunenusmu нельзя.

Состав соединения записывается в виде химической формулы:

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

Структурная формула показывает взаимное расположение атомов в молекуле.

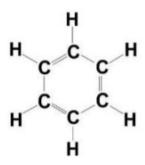


Рис. 4. Структурная формула бензола.

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	N	0	F	Si	P	S	CI	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  $2\,{\rm H}_2 + {\rm O}_2 \longrightarrow 2\,{\rm H}_2{\rm O}$  количества прореагировавших веществ относятся как:

$$n(H_2): n(O_2): n(H_2O) = 1:2:1.$$

### 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 элементнов 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 ( $\alpha$ -Sn) мелкокристаллический порошок, полупроводник, имеющий алмазоподобную кристаллическую решётку, существует при температуре ниже 13, 2°C. Белое олово ( $\beta$ -Sn) — пластичный серебристый металл, устойчивый в интервале температур 13, 2 — 161°C. Высокотемпературное гамма-олово ( $\gamma$ -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 соединени.

**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
- КВг бромид калия
- $Fe_2O_3$  оксид железа(III)
- $\bullet$  CS $_2$  дисульфид углерода или сульфид углерода(IV).

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

- PCl<sub>3</sub>O оксид-трихлорид фосфора, или оксихлорид фосфора, трихлороксид фосфора(V)
- CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> диоксид-дихлорид хрома
- $\bullet$  CCl<sub>2</sub>O 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  $H_2O$ , аммиак  $NH_3$ , веселящий газ  $N_2O$ , угарный газ  $CO_2$  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 OF<sub>2</sub>.
- **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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сероводород H<sub>2</sub>S или азотная HNO<sub>3</sub>. Катионы водорода здесь выделены красным цветом, а оставшаяся (синяя) часть называется кислотным остатком. По количеству *п* потенциально отдаваемых катионов (кислых атомов) водорода кислоты классифицируются, как *п*-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 ОН<sup>-</sup>. Примерами оснований могут послужить гидроксид цинка Zn(OH)<sub>2</sub> или гидроксид калия Ca(OH)<sub>2</sub>. Частным случаем оснований являются щёлочи основания образованные щелочными или щелочно-земельными металлами и гидроксид группой ОН<sup>-</sup>, например гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия КОН.
- 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  $\mathrm{NH_4}^+$ .

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

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$
 (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...). 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.

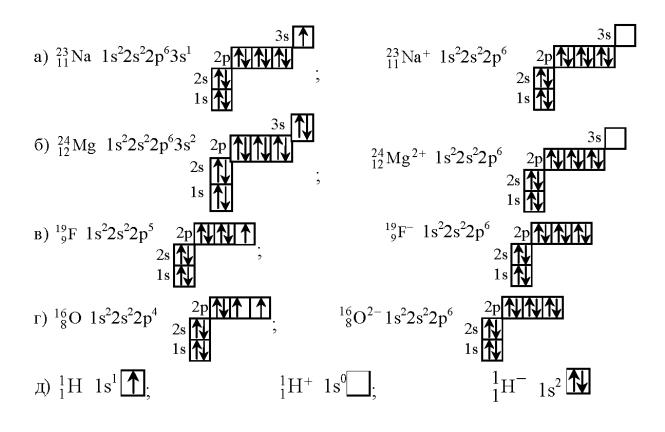


Рис. 6. Примеры формул электронного строения и диаграмм уровней

### 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  $\mathrm{NH_4}^+$  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,  $O_2^{\ 0}$ )
- 2) Степень окисления любого простого одноатомного иона соответствует его заряду  $(\mathrm{Na}^+)$
- 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  $+$  (3)

Понять это лучше помогает пример на рисунке 7.

H  
H-N-H  

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

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

8. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь, ее природа, свойства и роль в жидкостях, молекулярных кристаллах и макромолекулах. Ван-дер-ваальсова связь, различные виды диполь-дипольных взаимодействий.

**Межмолекулярное взаимодействие (ММВ)** — взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей.

От ММВ зависят многие структурные, спектральные, термодинамические и др. свойства.

Существует несколько различных видов ММВ: большинство из них объединяются под названием ван-дер-ваальсовых сил, имеющих универсальный характер (их наличие зависит от физических свойств), но существуют и спецефические виды, как водородная ceязъ, более близкая по свойствам к химической связи, но гораздо слабее её. Порядок величины таких вза-имодействий — 1–50 кДж/моль, т.е. гораздо меньше, чем хим. связей.

Причины возникновения сил Ван-дер-Ваальса - кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. Силы Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния между молекулами, их взаимной ориентации, строения, собственного дипольного момента и поляризуемости молекул. При больших межмолекулярных расстояниях (значительно больших, чем линейные размеры молекул) выделяют **три категории ММВ**:

• Электростатические (ориентационные) — между полярными молекулами (дипольдиполь).

Возникают при такой взаимной ориентации молекул, что область локализации отрицательного заряда на одной молекуле и положительного на другой примерно совпадают, возникает притяжение. Например, HCl–HCl.

• *Поляризационные (индукционные)* — между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь — наведенный диполь).

Под влиянием электростатического поля одной молекулы происходит деформация электронной оболочки другой молекулы, что приводит к понижению общей энергии = к притяжению. Пример:  $Br_2-H_2O$ .

• *Дисперсионные* — между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь).

Определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности частиц. Возникает корреляция движения электронов двух взаимодействующих молекул, среднее расстояние между ними несколько увеличивается, а энергия взаимодействия уменьшается. Данный вид взаимодействия реализуется между всеми частицами вне зависимости наличия у них заряда или собственных мультипольных моментов. Как пример:  $Cl_2-Cl_2$ .

Притяжение тем больше, чем тяжелее молекула, больше её полярность или поляризуемость.

**Водородная связь** — притяжение между атомом водорода (+) при полярной связи одной молекулы и атомом F, O, N (-) при полярной связи другой молекулы.

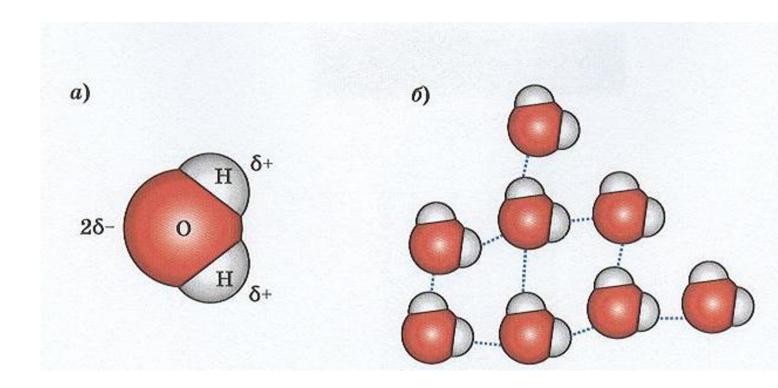


Рис. 8. Водородные связи в воде.

Несмотря на то, что водород сильно связан с атомом в одной молекуле, он имеет небольшое, но заметное сродство к другому электроотрицательному атому. Такое взаимодействие обусловено малым размером поляризованного атома водорода (кроме валентного, электронов больше нет).

Водородная связь влияет на многие свойства вещества, такие как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, кислотность, несмотря на то, что она сильно слабее химической связи.

Одним из доказательств наличия водородных связей является аномально высокая температура кипения бинарных соединений водорода с *p*-элементами (см. картинку):

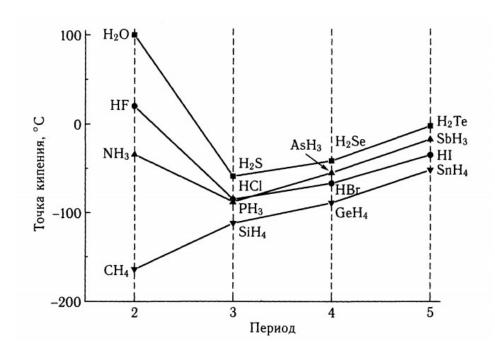


Рис. 9. Нормальные температуры кипения соединений водорода с неметаллами.

Видно, что точки кипения для гидридов элементов F, O, N сильно отклоняются от почти прямолинейной зависимости. Это легко объясняется наличием MMB, вызванным сильными водородными связями.

Водородными связями легко объясняется каркасная структура льда, из-за чего он имеет меньшую плотность, чем вода.

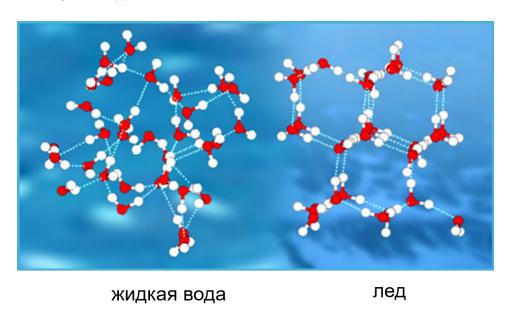


Рис. 10. Водородные связи в жидкой воде и льде.

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 варииантов.

- 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:

$$4 \operatorname{Li} + \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{O}$$

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:

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$$

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):

$$2 \operatorname{Li} + 2 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow 2 \operatorname{LiOH} + \operatorname{H}_2 \uparrow$$

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:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$
 (5)

- 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):

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \uparrow$$

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:

$$NaNO_2 + H_2O \Longrightarrow HNO_2 + NaOH$$

- 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:

$$2 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2 \text{O} \longrightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + Q$$

Q — выделевшееся 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:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^{\circ}} CaO + CO_2 \uparrow$$

Так же реакции можно классифицировать по агрегатному состоянию реагентов и продуктов, по наличию каталлизатора 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 OBP).

#### 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

$$\sum_{i=1}^{N} n_i X_i = \sum_{j=1}^{M} m_j Y_i, \text{ где } N, M, n_i, m_i \in \mathbb{N}$$
 (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 xumuuhocmb 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 уравнять таким образом довольно сложно, поэтому используются другие методы (например электронный баланс в случае OBP).

#### 9.3. Энергетическая кривая химической реакции.

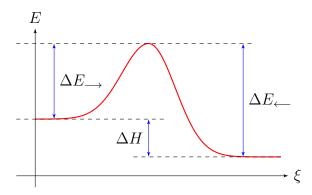


Рис. 11. Энергетическая кривая.  $E_{\longrightarrow}$  — энергия активации прямой реакции,  $E_{\longleftarrow}$  — энергия активации обратной реакции.

Точное определение химической переменной  $\xi_i$  может быть задано так:

$$\xi_i = \frac{\mathrm{d}\mathcal{V}_i}{\mathrm{d}n_i} = \frac{\Delta\mathcal{V}_i}{\Delta n_i} = \pm \frac{\Delta\mathcal{V}_i}{n_i} \tag{7}$$

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  $\Delta$  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 11 привидён пример энергетической кривой элементарной реакции  $^1$ . Так как  $\Delta E_{\longrightarrow} < \Delta E_{\longleftarrow}$  прямая реакция является экзотермической, а обратная — эндотермическая, при этом высвобождаемая или сообщаемая теплота равна  $\Delta H$ . Внесение катализатора соответствовало бы снижению горба кривой, а ингибитора наоборот — завышению, то есть высота горба характерезует скорость протечения реакции.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Элементарна 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. Обратимые реакции. Химическое равновесие – определение и общие свойства. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.

Как известно, химические реакции могут идти только если  $\Delta G < 0$  где G - энергия Гиббса. Если  $\Delta G = 0$  то получается реакция может идти в обе стороны. Это возможно если смогут подобраться такие условия, чтобы  $\Delta H = T\Delta S$ . Учитывая что обе переменные как-то зависят от концентраций дело не безнадежное.

Например

$$I_2 + H_2 \longleftrightarrow 2 HI$$

Пусть есть реакция в равновесии

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$$

Где большие буквы это какие-то формулы, а маленькие это стехиометрические коэффициенты. Тогда константой равновесия называется

$$K := \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Буква в квадратных скобках означает концентрацию. Если это реакция газов, то можно вместо концентраций писать парциальные давления. Они все равно пропорциональны между собой. Константа естественно зависит как-то от температуры. От давления тоже, но если оно не очень большое, то обычно это не учитывают.

Она определена именно так, потому что связана с изменением стандартной энергии Гиббса (так называется изменение энергии Гиббса за 1 моль образовавшихся продуктов)

$$\Delta G^0 = -RT \log K$$
  
 $\Delta G^0_{298} (Дж) = -5.71 \log K_{298}$ 

Нижний индекс это температура. Обычно в таблицах пишут константу равновесия именно при комнатных температурах.

Из этой формулы, вспоминая, что  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  получаем

$$K = \exp\frac{T\Delta S^0 - \Delta H}{RT} \tag{8}$$

Это явная зависимость константы равновесия от температуры.

Принцип Ле Шателье, если не пускаться в статфизику гласит тривиальную вещь. *Если систему в равновесии подвергнуть внешнему воздействию, то равновесие сместится так, чтобы компенсировать воздействие* Глобально это просто следствие того, что система сидит в потенциальной яме. Например, если добавить какого реагента, то реакция усилится в направлении переработки этого реагента.

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 переделах от  $1\ \mathrm{дo}\ 100\ \mathrm{nm}$ .

**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.:

$$x_A = \frac{\nu_A}{\sum_i \nu_i} \tag{9}$$

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

$$\omega_A = \frac{m_A}{\sum_i m_i} \tag{10}$$

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

$$c_A = [A] = \frac{\nu_A}{V} \tag{11}$$

Обычно измеряется в моль/л, единицы измерения обозначают как M, например: 1M раствор HCl следует понимать как раствор HCl, концентрация HCl в котором составляет 1 моль/л. В CИ измеряется в моль/м $^3$ .

#### 11.3. Полярные и неполярные растворители

**Полярные растворители** — растворители, состоящие из полярных молекул, т.е. из молекул, которые обладают электрическим дипольным моментом (например,  $H_2O$  — вода).

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

- Правильную тетраэдрическую (СН<sub>4</sub> метан)
- Правильную треугольную (SO<sub>3</sub> триоксид серы)
- Линейную ( $CO_2$  углекислый газ)
- Правильную октаэдрическую (SF $_6$  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 отличатся 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 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:

$$2 \operatorname{Na}^{0} + \operatorname{Cl}^{0} \longrightarrow 2 \operatorname{Na}^{+1} \operatorname{Cl}^{-1}$$
$$2 \operatorname{Al}^{0} + 3 \operatorname{S}^{0} \longrightarrow \operatorname{Al}_{2}^{+3} \operatorname{S}_{3}^{-2}$$

• Восстановительная активность характеризуется электрохимическим рядом:

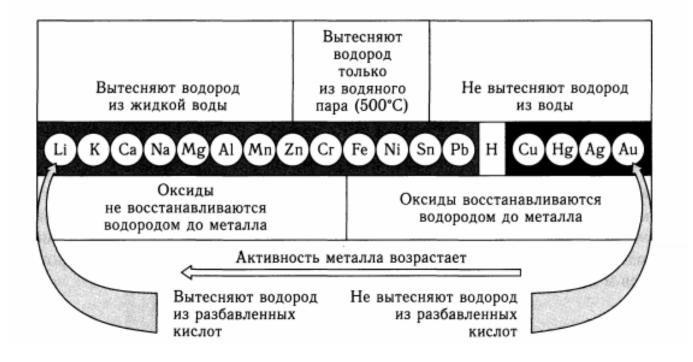


Рис. 12. Электрохимический ряд напряжений

- 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:

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

# 13. Электролитическая диссоциация, электролиты и неэлектролиты. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, константа диссоциации. Диссоциация кислот, оснований и солей.

**Электролитическая диссоциация** — процесс распада химического соединения на ионы в растворе или расплаве.

Степень диссоциации сильно зависит от концентрации раствора - большая концентрация подавляет дисссоциацию.

Химические соединения, способные к электролитической диссоциации называют **электро**литами.

Различают сильные и слабые электролиты:

- сильные даже при больших концентрациях диссоциируют практически полностью. Сильные электролиты щелочи, многие неорганические кислоты, почти все соли.
- слабые даже в сильно разбавленном растворе имеют какое-то количество недиссоциированных частиц, сравнимое с количеством распавшихся. Слабые электролиты многие органические и другие слабые кислоты, большинство оснований, некоторые соли  $(ZnCl_2, HgCl_2, Hg(CN)_2, Fe(CNS)_3)$ .

Деление условно, так как всё опять зависит от концентрации.

Для диссоциации можно записать следующие ревновесия:

$$\mathbf{M}_p \mathbf{X}_q = \mathbf{p} \mathbf{M}^+ + \mathbf{q} \mathbf{X}^-.$$

Константа диссоциации — константа равновесия для этого процесса:

$$K_D = \frac{c_+^p c_-^q}{c},$$

где  $c_+, c_-$  — концентрации ионов в растворе, c - концентрация молекул в нем же. В числителе константы стоит  $npouseedenue\ pacmsopumocmu$ .

**Степень** диссоциации — отношение числа продиссоциировавших молекул к полному числу молекул в отсутствие дисссоциации:

$$\alpha = \frac{c_+/p}{c + c_+/p} = \frac{1}{1 + pc/c_+}.$$

То же можно записать и с  $c_{-}/q$ . Выразим константу диссоциации через её степень:

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0,$$

где  $c_0$  — общая концентрация электролита в растворе.

#### 13.1. Диссоциация кислот и оснований

Для кислоты НА уравнение диссоциации запишется в следующем виде:

$$HA \Longrightarrow H^+ + A^-,$$

где  $A^-$  — сопряженное основание.

#### Константа диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

где квадратные скобки — условное обозначение концентрации. Чем меньше  $K_a$ , тем слабее кислота. Если кислота диссоциирует в несколько ступеней (на каждой отрывается водород), то константа полной диссоциации есть произведение констант диссоциации каждой ступени.

Рассматривают ещё отрицательный логарифм:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Аналогично для оснований В:

$$B + H_2O \iff BH^+ + OH^-, K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}, pK_b = -\lg K_b$$

Для слабых кислот и оснований верно:

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C}, \text{ pH} \approx \frac{1}{2} (pK_a - \lg C),$$

$$K_b \approx \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C}, \text{ pH} \approx 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C),$$

где C — молярная концентрация вещества.

#### 13.2. Диссоциация солей

Соли при диссоциации распадаются на катионы металлов (а также катион аммония  $\mathrm{NH_4}^+$ ) и анионы кислотных остатков. Примеры уравнений диссоциации:

$$Na_3PO_4 \Longrightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$$

$$(NH_4)_2SO_4 \Longrightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Заряды кислотных остатков смотрим в таблице растворимости.

14.

# 15. Кислоты и основания по Аррениусу. Ион гидроксония. Сильные и слабые кислоты и основания. Константы кислотности и основности. Ступенчатая диссоциация на примере фосфорной кислоты.

В самом общем определении:

Кислота – вещество которое в реакции отдает ион  $H^+$ 

Основание – вещество которое в реакции отдает ион  $OH^-$ 

Это верно для любых растворов и газов. В более узком смысле понимают, что кислота это вещество которое диссоциирует с образованием иона  $H^+$  или иона гидроксония  $H_3O^+$  (он очень редкий)

$$HA + H_2 O \longleftrightarrow A^- + H_3 O^-$$

Аналогично для оснований. Только заменить ион водорода на ОН-

Чтобы понять слабая кислота или основание или нет надо смотреть на константы диссоциации. Напомню, что если есть реакция диссоциации

$$A_x B_y = xA + yB$$

То константой диссоциации называют

$$K = \frac{x[A] \cdot y[B]}{[A_x B_y]}$$

Где в скобках концентрации.

Если K>1 то кислоту или основание условно считают сильной. И наоборот.

Применительно к кислотам и основаниям константу диссоциации называют константой кислотности и основности соответственно.

Можно слегка переписать определение. Для разложения

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

Имеем

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \tag{12}$$

Тут мы воспользовались тем, что ионов кислотного остатка и водорода ровно одинаковое количество. И C это сумма ионов вообще. Понятно что она остается неизменной. Величину  $pK_a = -\log_{10}K_a$  Называют кислотностью. Для оснований все аналогично, только ионы водорода поменяйте на  $OH^-$  Конечно же все эти константы зависят от температуры. Как именно надо смотреть в таблицу.

Диссоциация для многоосновных кислот протекает ступенчато. Например для фосфорной кислоты

$$H_3PO_4 \longleftrightarrow H^+ + H_2PO_4^- \quad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.25 \cdot 10^{-3}$$
 $H_2PO_4^- \longleftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.31 \cdot 10^{-8}$ 
 $HPO_4^{2-} \longleftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \quad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3.98 \cdot 10^{-13}$ 

Как видно с каждой ступенью константа на пять порядков меньше. Это более-менее общее свойство. Такое эмпирическое правило называется правилом Полинга. Произведение всех констант  $K_1K_2K_3$  соответствует полной диссоциации.

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.:

$$A H + B \longleftrightarrow A^{-} + H B^{+} \tag{13}$$

Здесь A H и  $HB^+$  — кислоты,  $A^-$  и B — основания. При этом A H и  $A^-$ , а также  $H B^+$  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:

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$
 (14)

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:

$$B + H_2O \longrightarrow HB^+ + OH^-$$
 (15)

В силу указанных свойств волна способна к самоионизации:

$$H_2O + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$
 (16)

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

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$
(17)

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:

$$K = K_w = [H^+][OH^-]$$
 (18)

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

## 16.2. рН растворов

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

$$pH = -\lg[H^+] \tag{19}$$

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

pH < 7 соответствует кислотному раствору, в то время как pH > 7 — основному.

Для определения pH раствора используются *индикаторы*, меняющие свой цвет в зависимости от среды (см. рисунок 13).

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

Рис. 13. Цвета различных индикаторов в зависимости от рН среды

Для работы с слабыми кислотами и основаниями, которые распадаются на ионы не полностью, а концентрация ионов  $\mathrm{H}^+$ , 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:

$$K = \alpha^2 c \tag{20}$$

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

На основании этого:

$$\alpha c = \sqrt{\frac{c^2 K}{c}} = \sqrt{Kc} \tag{21}$$

Для слабых кислот (вместо K пишем  $K_a$ ):

$$[\mathrm{H}^+] \approx \alpha c \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pH} = \frac{1}{2} \left( p K_a - \lg c \right), \quad \text{где } p K_a = -\lg K_a$$
 (22)

Для слабых кислот (вместо K пишем  $K_b$ ):

$$[\mathrm{OH^-}] \approx \alpha c \quad \Rightarrow \quad \mathrm{pOH} = \frac{1}{2} \left( p K_b - \lg c \right) \quad \Rightarrow$$
 
$$\Rightarrow \quad \boxed{\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \left( p K_b - \lg c \right)}, \quad \mathrm{где} \ p K_b = -\lg K_b$$

Последнее равенство тривиально следует из 18.

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

<u>Гидролиз</u> – 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  ${\rm H}^+$  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:

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

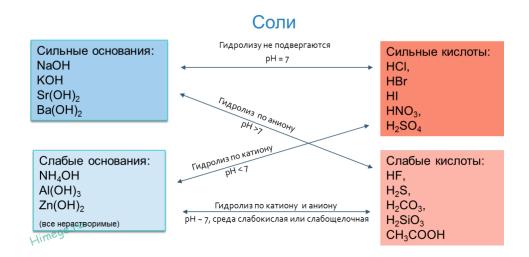


Рис. 14. Диссоциация кислот и оснований

#### 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

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

 $K^+ + HOH \neq$ 

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

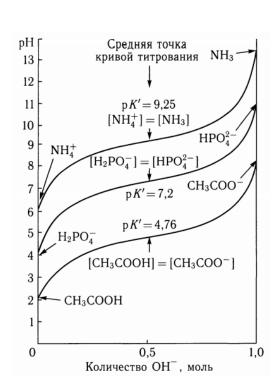
**Кислотно-основные буферы** это смесь кислоты  ${\rm HA}$  и сопряженного ей основания  ${\rm A}^-$  или слабого основания  ${\rm B}$  и сопряженной ему кислоты  ${\rm BH}^+$ 

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: 
$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$
 (23)

## 17.3. Кислоты и основания по Льюису

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

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

$$BF_3 + F^- \longrightarrow [BF_4]$$
 (24)

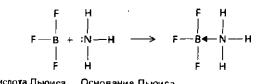


Рис. 16. Взаимодействие основания и кислоты Льюиса — образование связи по донорно-акцепторному механизму

18. Понятия окисления и восстановления. Типичные восстановители и окислители. Составление уравнений окислительно восстановительных реакций: методы электронного и электронионного баланса.

Окислительно-восстановительная реакция состоиз из двух полуреакций — восстановления и оксиления.

Восстановитель — элемент, который теряет электроны (увеличивает степень окисления) — оксиляется.

**Окислитель** — элемент, который получает электроны (уменьшает степень окисления) — восстаноавливается.

Окислителем и восстановителем также называют вещества-реагенты, содержащие соответсвтующие элементы.

## Окислительно-восстановительные реакции



Окисли- тель	Полуреакция восстановления						
$\operatorname{Hal}_2$	$Hal_2 + 2e \rightarrow 2Hal^-$						
$O_2$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow}{\rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}}$						
HNO <sub>3</sub>	$\frac{\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow}{\rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}}$						
KMnO <sub>4</sub>	$\frac{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e}{\rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}$						
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow}{\rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}}$						

Рис. 17. Слайды Ильяса — вместо тысячи слов.

## 18.1. Типичные окислители и восстановители

## Важнейшие окислители

□ Кислород О₂
□ Озон О <sub>3</sub>
$\square$ Галогены $F_2 > Cl_2 > Br_2 > l_2$
<ul> <li>□ Пероксиды H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KO<sub>2</sub></li> </ul>
□ Азотная кислота HNO <sub>3</sub>
□ Серная кислота(конц.) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
□ Хлорная кислота HClO <sub>4</sub>
□ Царская водка: смесь HNO <sub>3(конц.)</sub> и HCI <sub>(конц.)</sub> в соотношении 1:3 об.
□ Оксид марганца (IV) MnO <sub>2</sub>
□ Перманганат калия КМnO <sub>4</sub>
□ Дихромат калия K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
□ Фториды благородных газов XeF <sub>6</sub>

Рис. 18. Окислители.

## Важнейшие восстановители

□ Углерод: С
□ Оксид углерода (II): CO
□ Водород: H <sub>2</sub>
□ Водород в момент выделения, [H]: Zn + HCl, Al + NaOH
□ Активные металлы: Na, Ca, Al
□ Сероводород и растворимые сульфиды: H <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> S
□ Гидриды металлов: NaH, CaH <sub>2</sub> , Li[AlH <sub>4</sub> ]
□ Соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления: HI, PH <sub>3</sub> .
<ul><li>Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов</li></ul>

Рис. 19. Восстановители.

## 18.2. Методы электронного и электронно-ионного баланса

В методе электронного баланса рассматривают переход электронов между элементами в определенных степенях окисления:

- У кислорода всегда степень окисления -2
- У фтора всегда -1
- У водорода в соединениях с неметаллами +1, с металлами -1.
- У простых веществ всегда ноль.
- Степень окисления металлов всещда положительна. У металлов сновной группы равна её номеру, у металлов побочной может принимать разные значеия.
- Максимальная положиельная степеь окисления равна номеру группы
- Сумма степеней окисления элементов в атоме равна 0

Смотрим, какие элементы меняют степень окисления (кто отдает и кто принимает эелектроны), далее по количеству электронов уравниваем реакцию, как в примере на картинке 17.

## Метод электронно-ионного баланса

Отличается тем, что учтитывается кислотность/щёлочность/нейтральность среды.



Рис. 20. Составление ОВР с учетом среды.

## Подбор коэффициентов: Метод электронно-ионного баланса

<u>Уравниваем кислород в полуреакциях, используя ионы Н⁺ и воду</u>:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$
 Недостающие атомы кислорода восстановителя берутся из воды

Уравниваем заряды, добавляя или отнимая нужное число электронов:

$$2 \times MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5 \times SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Окончательно в молекулярном виде

 $5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O_4 + 3H_2O_5 +$ 

Рис. 21. Подбор коэффициентов и молекулярное уравнение.

## Метод электронно-ионного баланса

Для мат. баланса	нужен кислород	нужно сбросить кислород
Кислая среда (много Н <sup>+</sup> )	Берем из $H_2O$ с образованием $H^+$ : $NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+$	Сбрасываем на $H^+$ с образованием $H_2O$ : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Нейтральная среда (мало $H^+$ и $OH^-$ , много $H_2O$ )	Берем из $H_2O$ с образованием $H^+$ : $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$	Сбрасываем на $H_2O$ с образованием $OH^-$ : $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$
Щелочная среда (много ОН <sup>-</sup> )	Берем из OH <sup>-</sup> с образованием $H_2O$ : $Cl_2 + 12OH^ 10e^- = 2ClO_3^- + 6H_2O$	Сбрасываем на $H_2O$ с образованием $OH^-$ : $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Рис. 22. Памятка о нахождении и сбросе кислорода с учетом среды.

# 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 23).

ОДЫ		ГРУППЫ																
периоды	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1	Н 1 1,0079 Водород Симаол Порядковый (атомный) номер													Н	He <sup>2</sup> 4,00260 Гелий			
2	Li <sup>3</sup> 6,941 Литий	Be <sup>4</sup> 9,01218 Бериллий		E	Н 1 1,0079 Водород								B 5	С 6 12,011 Углерод	Азот	Кислород	Фтор	Неон
3	Na 11 Mg 12 Hassane Otreccuteness atrouvigs wasca Al 13 Si 14 P 15 S 16										СI 35,453 Хлор	Аr 39,948 Аргон						
4	39,0983	Са <sup>20</sup> 40,08 Кальций	700	<sup>22</sup> Ті <sup>47,88</sup> Титан	50,9415	51,996	54,938		58,9332	58,69 Никель	<sup>29</sup> Cu <sub>63,546</sub> Медь	65,39 Цинк	69,72 Галлий	72,59 Германий	AS 74,9216 Мышьяк	Селен		Kr
o.	Rb <sup>37</sup> 85,4678 Рубидий		88,9059	91,22	92,9064	95,94	<sup>43</sup> Тс <sup>[98]</sup> Технеций	<sup>44</sup> Ru 101,07 Рутений	Родий	106,42 Палладий	107,868 Серебро	112,41 Кадмий	114,82 Индий	118,69	DD 121,75 Сурьма	127,60 Теллур	Иод	xe
6	Cs <sup>55</sup> 132,905 Цезий	Барий	138,905 Лантан	178,49 Гафний	180,9479 Тантал	183,85 Вольфрам	186,207 Рений	190,2	192,22	195,08	<sup>79</sup> Au 196,967 Золото	<sup>80</sup> Нg <sup>200,59</sup> Ртуть	204,383	207,2	208,980	[209]	[210]	Rn <sup>86</sup> [222] Радон
7	Fr <sup>87</sup> (223) Франций	Ra <sup>88</sup> [226] Радий		<sup>104</sup> Rf [261] Резерфорани	<sup>105</sup> Db <sup>[262]</sup> Дубний	<sup>106</sup> Sg <sup>[266]</sup> Сиборгий	<sup>107</sup> Bh <sup>[264]</sup> Борий	[269]	[268]	<sup>110</sup> Ds [271] Дармштадтий	111	112	113	114				

Рис. 23. 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. 24. 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 25.

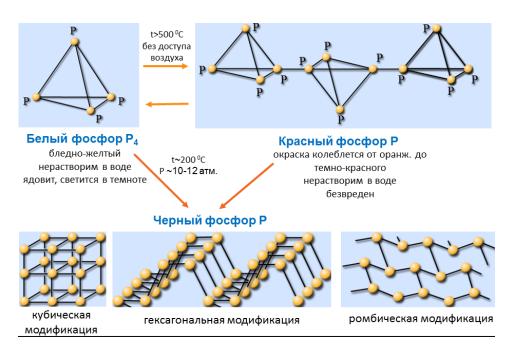


Рис. 25. Аллотропные модификации фосфора

## 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:

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$
 (25)

$$2 \operatorname{Ca} + \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{CaO}$$
 (26)

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

$$S + 3 F_2 \longrightarrow SF_6$$
 (27)

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2 HCl$$
 (28)

При реакции с водородом неметаллы образуют летучие соединения (в обычных условиях это газы). Их водные растворы могут проявлять как основные (NH3, PH3), 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  $F_2O$  можно получить при пропускании фтора через 2%-ый водный раствор NaOH:

$$2 F_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow F_2 O + 2 \text{NaF} + H_2 O$$
 (29)

Однако, как и было сказано, подобная реакция очень капризна к условиям и при увеличении концентрации NaOH выход  $F_2$ O резко уменьшится из-за протекания побочной реакции:

$$F_2O + 2 \text{ NaOH} \longrightarrow O_2 + 2 \text{ NaF} + H_2O$$
 (30)

# 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 инртного 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  $F_2$ , который с ней реагирует).

 $\Phi$ тор активно взаимодейтвует с водой, образуя атомарный кислород, который превращается в  $O_2$ :

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + [O]$$
 (31)

## 22.2. Галогеноводороды

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

#### Получение

$$CaF_2 + H_2SO_4$$
(конц.) =  $2HF + CaSO_4$  (32)

$$NaCl + H_2SO_4(KOHU.) = 2HCl + NaHSO_4$$
 (33)

 ${
m HBr}$  и  ${
m HI}$  не удается получить таким образом, т.к. они окисляются серной кислотой до чистых вечеств  ${
m Br}_2$  и  ${
m I}_2$ :

$$2 \text{ NaBr} + 3 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \text{(конц.)} = \text{Br}_2 + 2 \text{ NaHSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (34)

$$8 \text{ NaI} + 9 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \text{(конц.)} = 4 \text{ I}_2 + 8 \text{ NaHSO}_4 + \text{H}_2 \text{S} + 4 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (35)

Поэтому для их получения используют гидролиз:

$$2P + 3Br2 + 6H2O \longrightarrow 6HBr + 2H3PO3$$
 (36)

$$2P + 3I_2 + 6H_2O \longrightarrow 6HI + 2H_3PO_3$$
 (37)

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 клорноватой кислоты  $KClO_3$  – бертолева соль.

Ее получают электролизом:

$$KCl + 3 H_2O \xrightarrow{t} KClO_3 + 3 H_2$$
 (38)

При нагревании она разлагается:

$$4 \text{ KClO}_3 = \text{KCl} + 3 \text{ KClO}_4$$
 (без катализатора) (39)

$$2 \,\mathrm{KClO_3} = 2 \,\mathrm{KCl} + 2 \,\mathrm{O_2} (\mathrm{в} \,\mathrm{присутствии} \,\mathrm{MnO_2})$$
 (40)

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

$$6 P + 5 KClO_3 \longrightarrow 3 P_2O_5 + 6 KCl$$
 (41)

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

Как правило, они восстанавливаются до галогенид-ионов:

$$ClO_n^- + 2 nH^+ + 2 ne^- \longrightarrow Cl^- + nH_2O$$
 (42)

26. Понятие комплексного соединения. Координационная теория Вернера. Типы центральных атомов и лигандов. Геометрическое строение, координационные числа и изомерия комплексов.

**Комплексные (координационные) соединения** — соединения, которые образуются в результате присоединения к некоторому атому или иону (его называют **комплексообразователем**) нейтральных молекул или других ионов, которые называются **лигандами**.