

1. Вопрос 1

1.1. Основы квантово-механической теории строения атома в контексте образования химической связи.

В соответствии с волновой механикой, какая-либо микросистема описывается функцией состояния, или волновой функцией, которая является функцией координат всех частиц, образующих эту систему и от времени, если эта система находится не в стационарном состоянии. Вероятность нахождения частицы в бесконечно малом объёме пропорциональна квадрату ψ^2 ее волновой функции или произведению $\psi \cdot \psi$, где ψ^* - комплексно-сопряженная ψ , если волновая функция - комплексная величина. Как и другие волны, волновая функция имеет области положительных и отрицательных амплитуд, но знак не имеет физического смысла, если в одной области пространства есть только одна волновая функция. Если же их две, знак волновой функции имеет чрезвычайно важное значение.

В результате их интерференции амплитуда результирующей волновой функции может либо повыситься, если исходные волновые функции имели одинаковые знаки в данной области, либо понизиться, если волновые функции имеют противоположные значения.

Термин «химическая связь» не имеет строгого определения. Для ковалентных соединений с позиций квантовой механики это есть результат взаимодействия нескольких волновых функций. Согласно методу валентных связей, волновая функция электронной пары формируется путем наложения волновых функций для отдельных фрагментов молекулы, то есть является суперпозицией волновых функций каждой конфигурации. Образование связи можно представить как высокую вероятность нахождения двух электронов между двумя ядрами. Например, связь в молекуле водорода описывается следующим образом. Были выбраны орбитали каждого атома с одним электроном ($\psi(A)$ и $\psi(B)$), и соответствующие волновые функции объединяют в волновую функцию одновременно двух электронов.

$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_A(2)$$

Эту операцию называют спариванием электронов, что является процессом с проигрышем энергии.

С позиции метода молекулярных орбиталей, движущей силой образования ковалентной связи является делокализация электронов. Одноэлектронные функции - молекулярные орбитали, каждую из которых можно рассмотреть как линейную комбинацию атомных орбиталей – сумму атомных орбиталей с различными коэффициентами. Пример для H_2 :

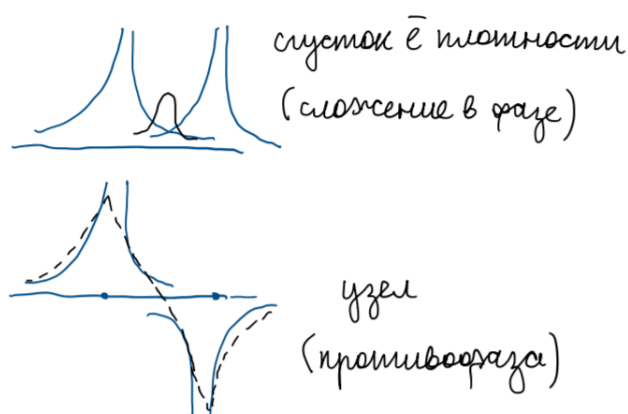
$$\psi = C_A\varphi_A + C_B\varphi_B$$

$$1) C_A = C_B = 1; \psi_+ = \varphi_A + \varphi_B$$

Связывающая орбиталь. Связывающий характер объясняется интерференцией двух атомных орбиталей с одинаковыми по знаку амплитудами, что является причиной повышения амплитуды волновой функции между ядрами. Электрон, занимающий эту орбиталь, с повышенной вероятностью находится в межъядерном пространстве и может сильнее взаимодействовать с обоими ядрами.

$$C_A = 1; C_B = -1; \psi_- = \varphi_A - \varphi_B$$

Разрыхляющая орбиталь. Большая энергия электрона на этой орбитали возникает вследствие интерференции двух атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, при этом амплитуды волновых функций вычитаются и между двумя ядрами образуется узловая плоскость.



1.2. Ионная связь. Строение ионных соединений в твердой фазе и в растворе.

В основе ионных соединений лежит кулоновское взаимодействие. У ионных кристаллов в узлах решётки находятся положительные и отрицательные ионы, в отличие от атомов или молекул в узлах ковалентных кристаллов. Ионы в узлах ионного кристалла расположены таким образом, что силы притяжения между разнозаряженными ионами максимальны, а силы отталкивания между одинаково заряженными ионами минимальны.

Согласно модели жёстких сфер, ионы рассматриваются как практически несжимаемые жёсткие сферы, почти не смещающиеся со своих позиций. Невозможно обнаружить сходство свойств иона и атома, образовавшего этот ион.

Свойства катиона не зависят от свойств аниона и наоборот. В ионных соединениях невозможно выбрать направление связи, нет валентных углов. Основные требования при образовании ионных соединений заключаются в том, что атомы металла должны иметь относительно низкий потенциал ионизации, а атомы неметаллов или радикалы - сравнительно высокое сродство к электрону.

В состав ионного соединения должны входить элементы с сильно различающимися значениями электроотрицательности. Общая электронная пара локализуется у атома с большей электроотрицательностью. В отличие от ковалентной связи, разделение зарядов практически полное.

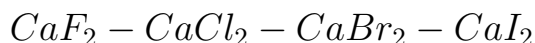
Тем не менее, ионных на 100 процентов соединений не существует, поскольку за «идеал» ионного взаимодействия берётся связь протона и электрона, там разделение зарядов 100-е.

Степень разделения зарядов можно определять по величине дипольного момента молекулы, который измеряется в Дебаях (Д). Помимо кулоновского притяжения двух находящихся рядом противоположно заряженных ионов, будет осуществляться и взаимодействие, обусловленное взаимной поляризацией. Чем меньше по размеру и более высоко заряжен катион, тем больше он будет стремиться нарушить распределение заряда в соседнем анионе. Поляризуемость аниона растет с ростом его размера и заряда (по модулю). В основном смотрят на деформацию именно анионов катионами, а не наоборот, поскольку анионы по размеру больше катионов. Если при ионной связи поляризация анионов настолько велика, что дает заметное увеличение электронной плотности между ядрами, то уже можно рассматривать это как случай ковалентной связи.

1.2.1. Строение и свойства ионных соединений в твердой фазе

Представляют собой бесконечную периодическую решётку. В идеале, кристалл состоит из бесконечного количества элементарных ячеек. В твёрдой фазе очень много ионных взаимодействий. Электрическая проводимость чаще всего низкая, потому что ионы в узлах решётки закреплены и не могут свободно перемещаться. Ионные соединения имеют высокие температуры плавления, потому что ионные связи обычно сильны и ненаправленны (распространяются во всех направлениях). Ионные соединения обычно твёрдые, но хрупкие. Твёрдость объясняется невозможностью образования кратных связей вследствие разделения ионов в пространстве и отсутствия теплового движения ионов. Хрупкость объясняется природой ионной связи: даже при относительно небольшом сдвиге ионов возникают контакты анион-анион и катион-катион и вместо сил притяжения появляются силы отталкивания, вследствие чего кристалл раскалывается.

1.2.2. Пример проявления поляризации

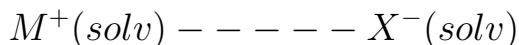


В этом ряду слева направо уменьшается температура плавления соединения, потому что увеличиваются радиусы анионов, что увеличивает их поляризуемость. Это снижает энергию кристаллической решётки, так что для расплавления вещества требуется меньше энергии.

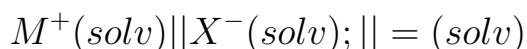
1.2.3. Строение и свойства ионных соединений в растворе

Ионные соединения в растворе взаимодействуют с полярными молекулами растворителя. За счёт большой энергии сольватации происходит выигрыш в энергии. В растворе можно обнаружить следующие ассоциаты:

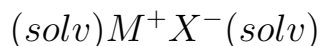
1) Сольватированные ионы (реально встречаются только при низких концентрациях)



2) Сольватно-разделенные ионные пары (сольватированные ионы разделены молекулой растворителя)



3) Контактные ионные пары



В растворе ионные соединения имеют высокую проводимость, поскольку в этих веществах имеются ионы, которые могут свободно двигаться под действием электрического поля. Ионные соединения заметно растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Энергия взаимодействия двух заряженных частиц в некоторой среде обратно ей пропорциональна:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon r}$$

1.3. Различные методы описания ковалентной связи.

В ковалентных соединениях молекулы обособлены, то есть любые внутри-молекулярные взаимодействия много сильнее, чем межмолекулярные. Также могут быть определены межатомные радиусы. Отличия от ионной связи:

1) Направленность (способность атома выбирать себе направление для смещения электронной плотности)

2) Насыщаемость (способность образовывать определенное количество связей)

Из первого отличия следует, что для ковалентных связей можно изучить некоторые геометрические характеристики: длина связи, валентные и торсионные углы.

Для образования химической связи орбитали должны быть способными перекрыться по симметрии, энергии их должны быть довольно близки, должно наблюдаться сближение в пространстве.

В методе валентных связей движущей силой образования химической связи является обобществление электронов и образование электронных пар. Тем не менее, важно помнить, что спаривание электронов - это очень невыгодный процесс. Метод валентных связей не может объяснить некоторые молекулы. Например, в PCl_5 у фосфора реально 10 электронов, а не 8 (МВС можно рассматривать как выражение идей Льюиса в терминах волновой механики, а по Льюису каждый атом делит электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами); в молекуле кислорода по МВС все электроны спарены, хотя эта молекула - бирадикал.

Согласно методу валентных связей, волновая функция электронной пары формируется путем наложения волновых функций для отдельных фрагментов молекулы, то есть является суперпозицией волновых функций каждой конфигурации. Образование связи можно представить как высокую вероятность нахождения двух электронов между двумя ядрами. Например, связь в молекуле водорода описывается следующим образом. Были выбраны орбитали каждого атома с одним электроном ($\psi(A)$ и $\psi(B)$), и соответствующие волновые функции объединяют в волновую функцию одновременно двух электронов.

$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_A(2)$$

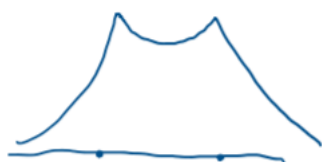
В соответствии с принципом Паули эта волновая функция может описывать только электроны со спаренными (разными) спинами, поэтому в МВС только спаренные электроны могут участвовать в спаривании. Когда происходит спаривание спинов, возникают силы притяжения, и образуется электронная пара связи.

Эту волновую функцию можно «улучшать» и дальше, учитывая экранирование ядер и ионное распределение электронов к какому-либо одному атому, но она никогда не достигнет такого улучшения, при котором расчетная энергия окажется равной истинному значению энергии системы.

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что движущей силой образования химической связи является делокализация электронов (это выигрышный по энергии процесс). Он основан на допущении, что связывающие электроны находятся в молекуле на молекулярных орбиталях, как в атоме - на атомных.

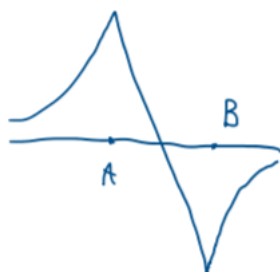
Принимается возможность образования молекулярных орбиталей при линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО-МО). Если в поле двух атомных ядер А и Б находится один электрон, то он может находиться то у одного ядра, то у другого. Суперпозиция этих состояний может быть выражена с помощью ЛКАО.

$$\psi = \psi_A + \psi_B$$



Связывающая орбиталь. Связывающий характер объясняется интерференцией двух атомных орбиталей с одинаковыми по знаку амплитудами, что является причиной повышения амплитуды волновой функции между ядрами. Электрон, занимающий эту орбиталь, с повышенной вероятностью находится в межъядерном пространстве и может сильнее взаимодействовать с обоими ядрами. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится ниже, чем энергия изолированных атомов.

$$\psi^* = \psi_A - \psi_B$$



Разрыхляющая орбиталь. Большая энергия электрона на этой орбитали возникает вследствие интерференции двух атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, при этом амплитуды волновых функций вычитаются и между двумя ядрами образуется узловая плоскость. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится выше, чем энергия отдельных атомов. Преобладает отталкивание между электронами \Rightarrow ослабление связывания атомов. Разрыхляющая орбиталь всегда разрыхляет больше, чем связывающая - связывает.

Важно, что по ММО для n атомных орбиталей получается n молекулярных.

Для двухэлектронных систем волновая функция будет равна произведению одноэлектронных волновых функций. Например, для молекулы водорода.

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 = (\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2))$$

Вероятностное распределение электронной плотности пропорционально квадрату волновой функции:

$$\begin{aligned}\psi^2 &= \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2 \\ \psi^{*2} &= \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2\end{aligned}$$

Интеграл перекрывания:

$$S = \int \psi_a \psi_B dV$$

$$E_{\pm} = \frac{E_F \pm \beta}{q \pm S}$$

$E_A = E_B$ - исходный уровень

β - резонансный интеграл

S - интеграл перекрывания

В области связывания интеграл перекрывания больше нуля, в области разрыхления меньше нуля. Он также может быть равен нулю для несвязывающих орбиталей. Чтобы образовалась связь, должно доминировать положительное перекрывание.

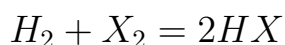
На основании диаграмм молекулярных орбиталей можно определить магнитные свойства молекулы, общий спин, кислотность или основность по Льюису, увидеть способные к донированию или акцептированию орбитали.

1.4. Соединения галогенов в степени окисления (-1), межгалогенные соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

1.4.1. Галогенводороды

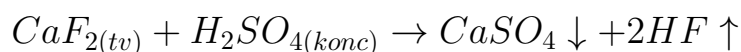
Получение

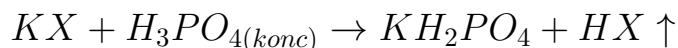
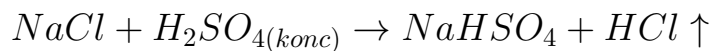
1) Прямой синтез из элементов



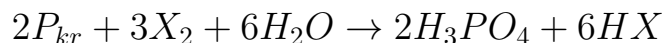
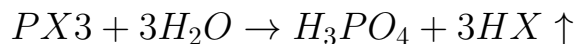
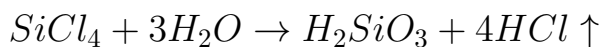
(F_2, Cl_2 - со взрывом, Br_2, I_2 - спокойнее, т.к. равновесие смещено влево)

2) Вытеснение HX из солей





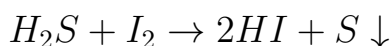
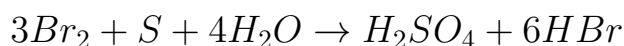
3) Гидролиз галогенидов неметаллов



4) Галогенирование углеводородов

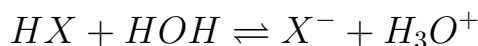
Побочные продукты при хлорировании и бромировании алканов и циклоалканов

5) Концентрированные кислоты



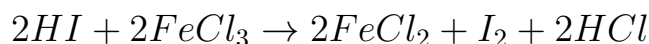
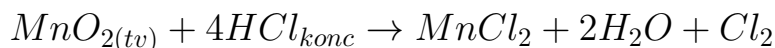
Химические свойства

1) Кислоты в водных растворах



HF - слабая, HCl, HBr, HI - сильные, увеличение силы кислот

2) Восстановители (кроме HF)

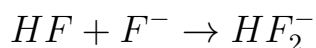


3) Азеотропные смеси с водой

4) Особые свойства HF

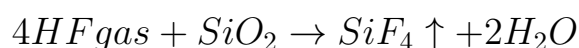
а) Водородные связи

б) Образование гидрофторидов



$[F - H - F]^-$ - линейный

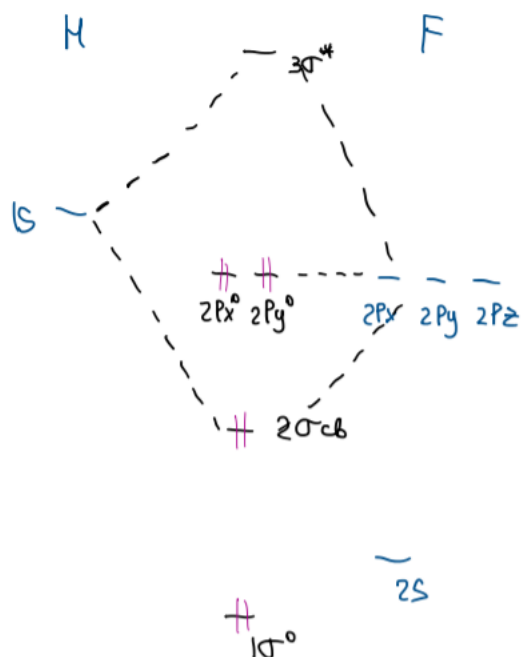
в) с SiO_2



Электронное и геометрическое строение молекул

Линейные полярные молекулы

Мо на примере HF:



диамантинна,

мощь

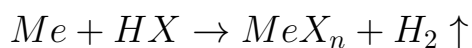
основание Льюиса

в газовой фазе - димеры

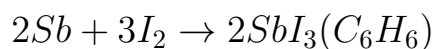
1.4.2. Галогениды

Способы получения

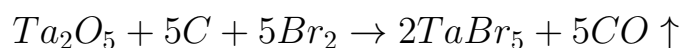
- 1) Обменные реакции солей
- 2) Металлы (до Сг) с HX



- 3) Прямое воздействие металла с X_2

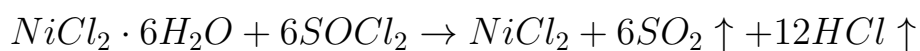


- 4) Галогенирование оксидов с помощью $Cl_2(Br_2)$ в присутствии угля



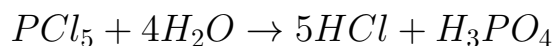
(галогенирующими веществами могут быть NH_4Cl , CCl_4 , $CoCl_2$, ClF_3)

- 5) Дегидратация кристаллогидратов

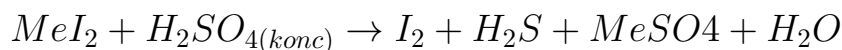


Химические свойства

- 1) Обменные реакции с солями 2) Гидролиз



- 3) Восстановители



Электронное и геометрическое строение молекул

- 1) Ионные (Щ, Щ/М, РЗ металлы)

$NaCl$ - ГЦК, $кч=6$

$CsCl$ - ОЦК, $кч = 8$

CaF_2 - КЧ(Ca^{2+}) = 8; $кч(F^-) = 4$

- 2) Ковалентные

d-Me в низких с.о., p-Me с низкой эо.

- 3) Молекулярные

p-Me с высокой эо, d-Me в высших с.о.

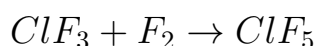
1.4.3. Межгалогенные соединения

Способы получения

- 1) Непосредственное взаимодействие простых веществ при варьировании соотношения реагентов, температуры и давления
- 2) Из сложных веществ галогенирующими агентами



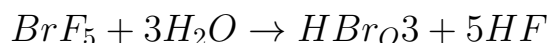
- 3) Галогенирование низших галогенидов



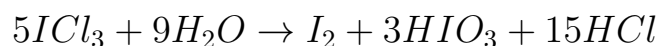
Химические свойства

- 1) С H_2O

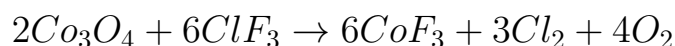
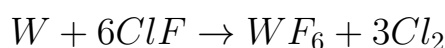
- а) Гидролиз



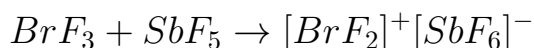
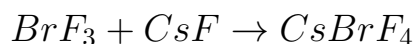
- б) Диспропорционирование



- 2) В качестве галогенирующих агентов



3) Кислотно-основные свойства



4) С растворами щелочей до соответствующих солей:



Электронное и геометрическое строение

Все молекулы диамагнитны

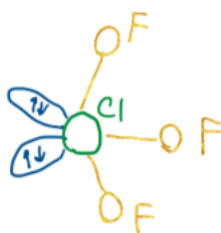
Строение описывается на основе метода Гиллеспи

примеры:



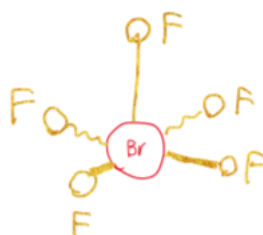
$$7\bar{e}(\text{Cl}) + 3\bar{e}(\text{F}) = 10\bar{e} \Rightarrow 5 \text{ пар}$$

AB_3E_2 T-образная



$$7\bar{e}(\text{Br}) + 5\bar{e}(\text{F}) = 12\bar{e} \Rightarrow 6 \text{ пар}$$

AB_5E_1 квад. пирамида

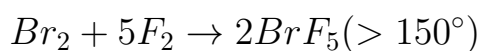
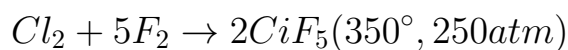


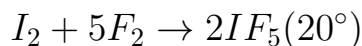
1.5. Основные типы соединений галогенов в высших степенях окисления, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

1.5.1. Межгалогенные соединения

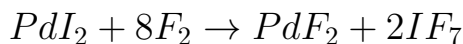
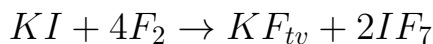
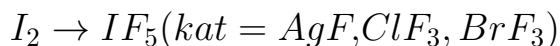
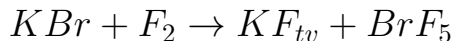
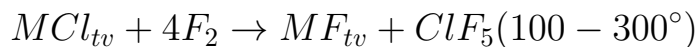
Способы получения

1) Прямой синтез

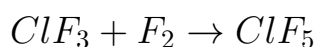




2) Из сложных веществ

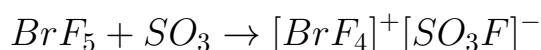
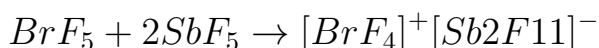
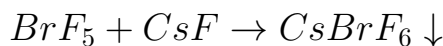
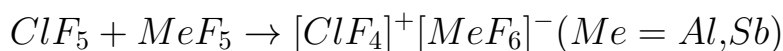
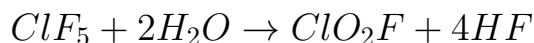


В частности фторирование низшего фторида:

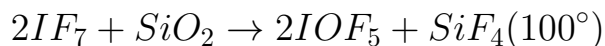
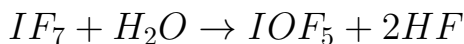


Химические свойства

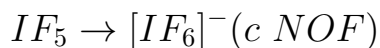
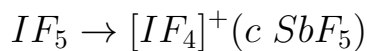
ClF_5 , BrF_5 , IF_7 - исключительно сильные фторирующие агенты, IF_5 - более мягкий



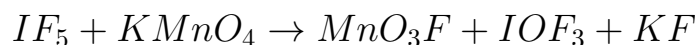
IF_7 - с большинством простых веществ;



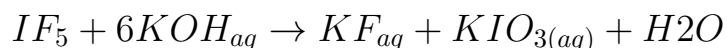
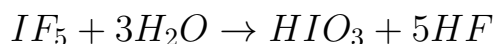
IF_5 - донор фторид-иона (AsF_5, SbF_5), акцептор фторид-иона (CsF, NOF)



Часто фторирование до частично фторированных аддуктов:



Образует аддукты с XeF_2 , XeF_4



С простыми веществами:

В, Р, As, Sb - воспламеняются; // Мо, W - загораются при нагревании или бурно реагируют.

Электронное и геометрическое строение

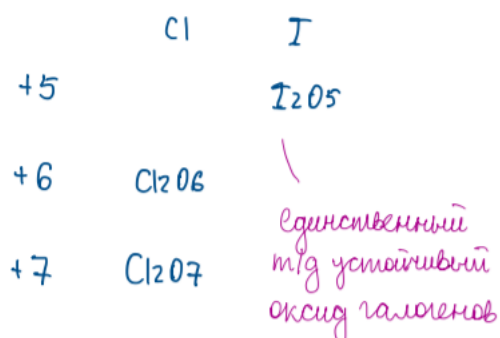
Определяется методом Гиллеспи:

$XF_5 - AB_5E$ - квадратная пирамида, где центральный атом расположен чуть ниже плоскости 4-х атомов F в основании пирамиды. (C_{4v})

IF_7 пентагональная бипирамида (D_{5h})

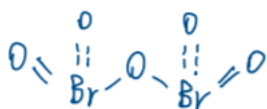
AB_7 с небольшими искажениями.

1.5.2. Оксиды



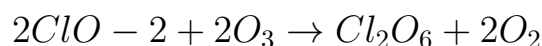
Br - очень неустойчивый в высших степенях окисления, немного информации о Br_2O_5 :

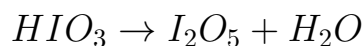
Бесцветное твердое вещество, стабильно при температуре ниже -20° ;
Структура $O_2Br - O - BrO_2$, каждая BrO_3 -группа пирамидальная с атомом Br в вершине.



МБ получен реакцией Br_2 с O_3
в ДХМ при низких t°

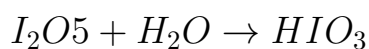
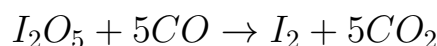
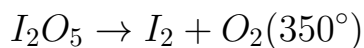
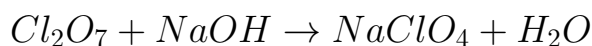
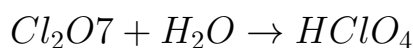
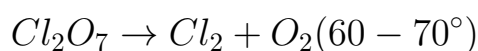
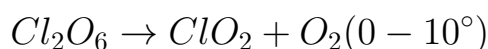
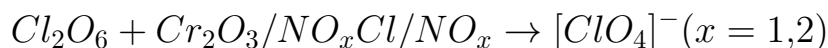
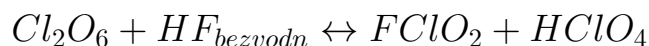
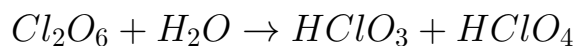
Получение



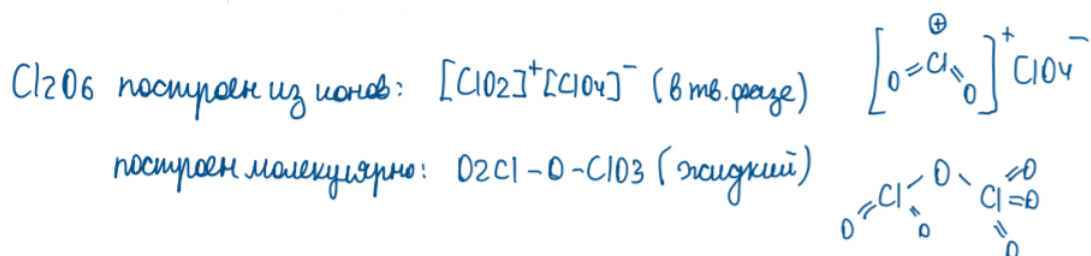


(I_2O_5 можно получить разложением неустойчивых I_4O_9, I_2O_4 или $I_2 + O_2$ (тлеющий разряд))

Химические свойства

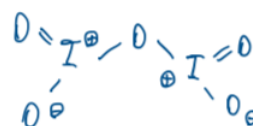


Электронное и геометрическое строение



Cl_2O_7 построен из двух тетраэдров ClO_4 , имеющих общую вершину

I_2O_5 состоит из молекулы $O_2I-O-I_2O_2$



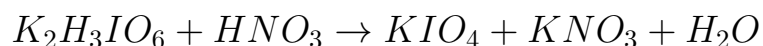
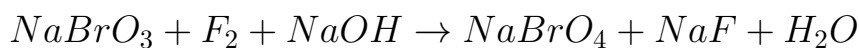
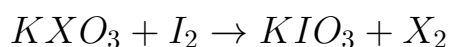
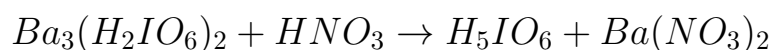
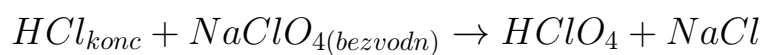
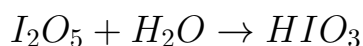
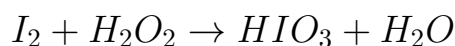
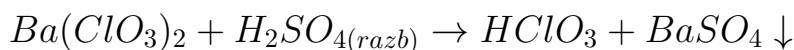
1.5.3. Оксокислоты и их соли

	Cl	Br	I
+5	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7	HClO ₄	*	H ₅ IO ₆ \

* HBrO₄ неуст. даже в разбавленных р-рах

это HIO₄ в водном р-ре

Получение



В степени окисления +5 окислительная способность меняется по ряду $Cl \approx Br > I$, сила кислот падает $Cl > Br > I$.

С увеличением степени окисления увеличивается сила кислот, но уменьшается окислительная активность.

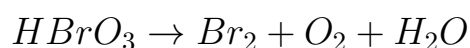
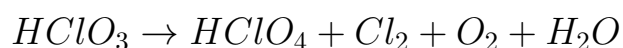
В ряду $ClO_4^- \leq BrO_4^- \leq H_2IO_6^{3-}$ растут скорости реакции окисления

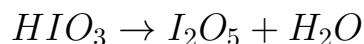
Химические свойства

Уменьшение силы кислот:

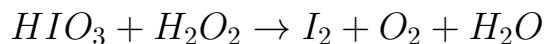


Разложение:

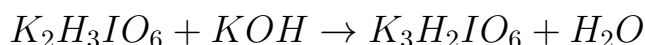
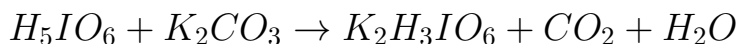




ОВР:

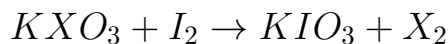
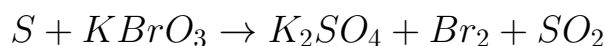


Степень окисления +7 - сильные окислители ($HClO_4$ только в концентрированных растворах)

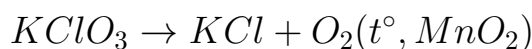


В растворе нет 5-замещенных солей

Твердые галогенаты - сильные окислители



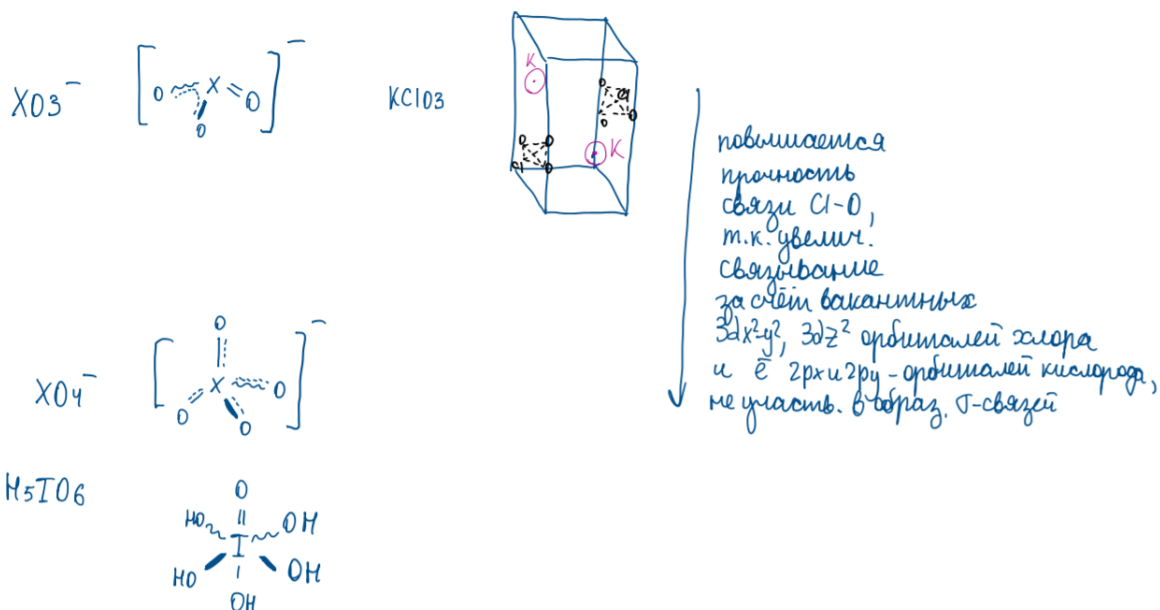
$KClO_3$ - бертолетова соль



Степень окисления +7 - сильные окислители (но слабее, чем сами кислоты)



Электронное и геометрическое строение

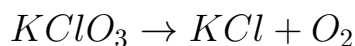
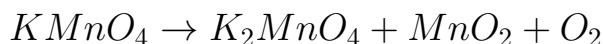
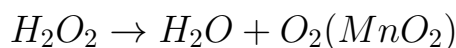


1.6. Соединения кислорода и родственные им соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

1.6.1. Кислород

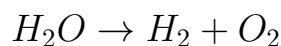
Способы получения

Лабораторные:



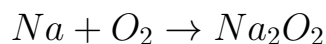
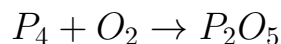
Промышленные:

Из воздуха на мембранах

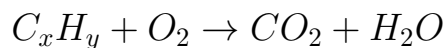
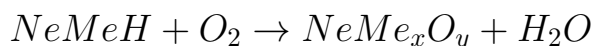
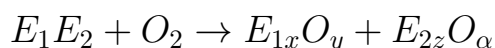


Химические свойства

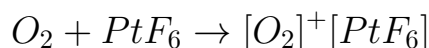
1) Окисляет металлы и неметаллы (кроме легких галогенов, инертных газов и Au, Pt)



2) Окисляет органические и неорганические соединения



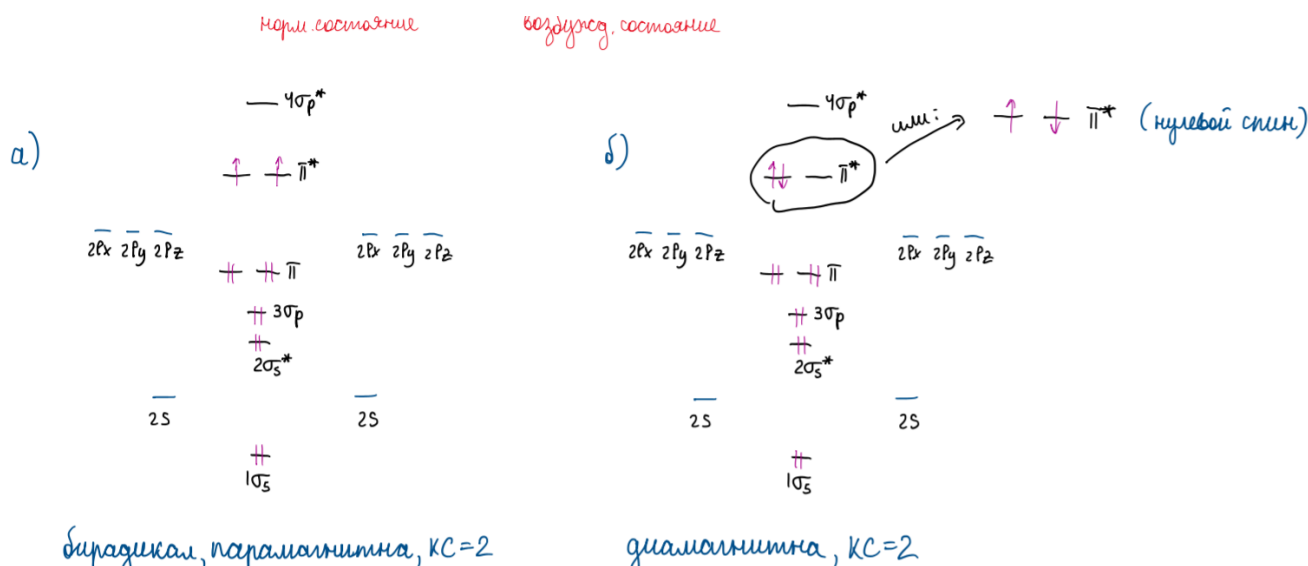
3) Окисляется сильными окислителями



Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула

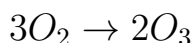
Может быть триплетном (а) и возбужденном (б) состоянии



1.6.2. Озон

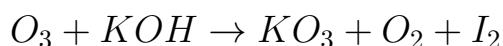
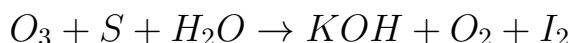
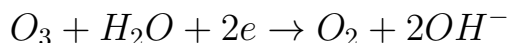
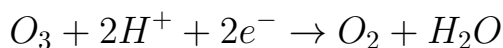
Способы получения

- 1) Озонирование воздуха
- 2) При действии тихого электрического разряда на O_2



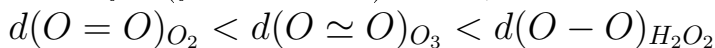
Химические свойства

Сильнейший окислитель (сильнее O_2)



Электронное и геометрическое строение

Изогнута (угол O-O-O) = $116,8^\circ$



Каждый атом O образует одну связь с соседним атомом p-электрона. Отслабные p-орбитали комбнируются с образованием одной несвязывающей и одной разрыхляющей орбиталей. Количество электронов точно соответствует заселению связывающей и несвязывающей МО.

Молекула диамагнитна

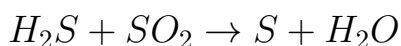
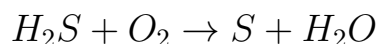
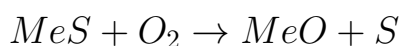
1.6.3. Сера

Аллотропия S:

- ромбическая S_8 устойчивая
- Моноклинная S_8
- Пластическая S_n

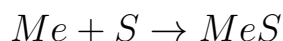
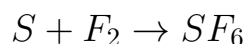
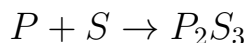
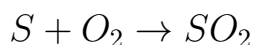
Способы получения

Неполное сгорание MeS и H_2S



Химические свойства

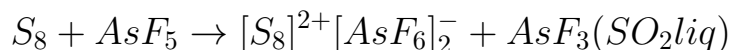
1) С простыми веществами



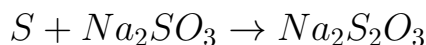
2) Окисление



3) Образование поликатионов



4) Диспропорционирование



Электронное и геометрическое строение

Устойчивые гомоцепи -S-S- (зигзагообразно)

S_8 - циклическая молекула, форма короны

Ромбическая - форма прямоугольного параллелепипеда;

моноклинная - скошенный параллелепипед;

пластическая - скрученные спиральные цепи.

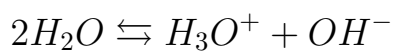
1.6.4. Вода

Способы получения

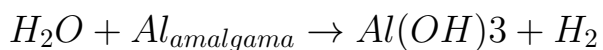
- 1) Продукт в огромном количестве реакции
- 2) Физические методы (дистилляция)
- 3) $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

Химические свойства

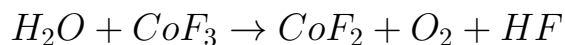
- 1) Автопротолиз



- 2) Окислитель

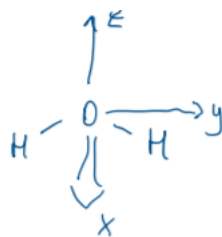
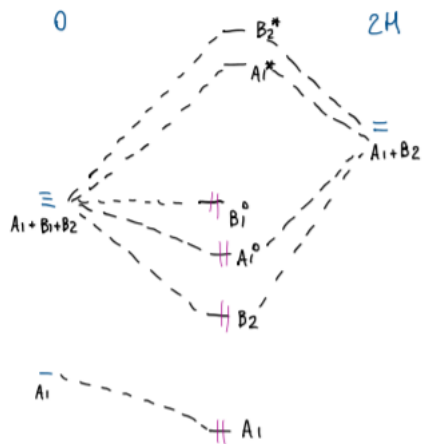


- 3) Восстановитель



Электронное и геометрическое строение

Угловая форма (AB_2E_2 по Гиллеспи)

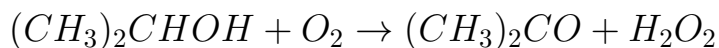
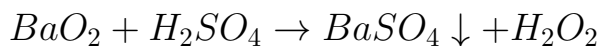


диамантинна,
мале основанне
мале

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$s(o)$	1	1	1	1	A_1
$p_x(o)$	1	-1	1	-1	B_1
$p_y(o)$	1	-1	-1	1	B_2
$p_z(o)$	1	1	1	1	A_1
$2s(H)$	2	0	0	2	A_1+B_2

1.6.5. Пероксид водорода

Методы получения



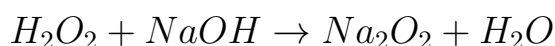
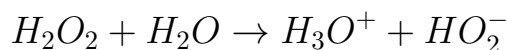
Окисление гидроантрахинонаксилородом воздуха в органическом растворителе

Химические свойства

1) Разложение

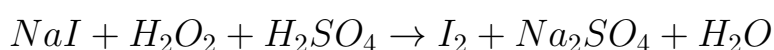


2) Слабая кислота

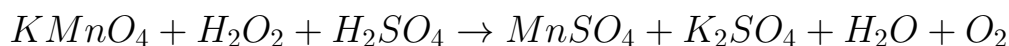


3) *Red/ox* свойства

- сильный окислитель в кислой среде



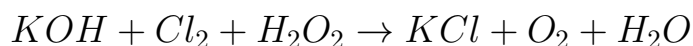
- Восстановитель в кислой среде



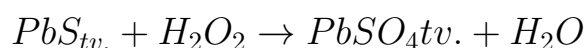
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

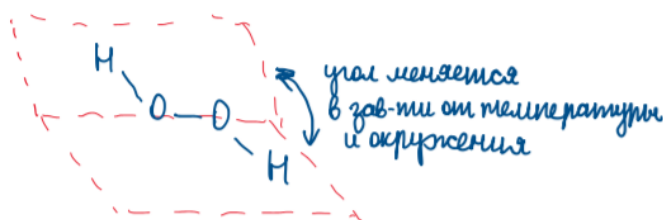
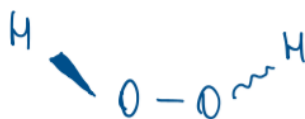


Электронное и геометрическое строение

Строение обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами e^- O и e^- связи $O-H$

Молекула сильно полярна

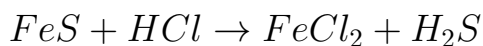
НЭП 0 \Rightarrow Д/А связи



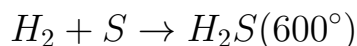
1.6.6. Сероводород

Пиросульфаны H_2S_n термодинамически неустойчивы, например, H_2S_2 разлагается водой на S и H_2S ; проявляет окислительные свойства, строение близко к H_2O_2

Способы получения

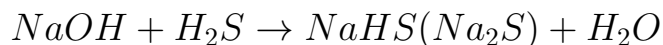
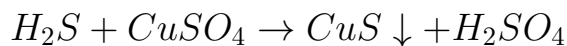


Гидролиз CaS, BaS, Al_2S_3

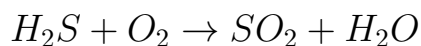
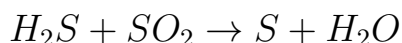
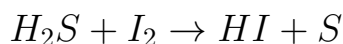


Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе

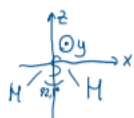


2) Окисление

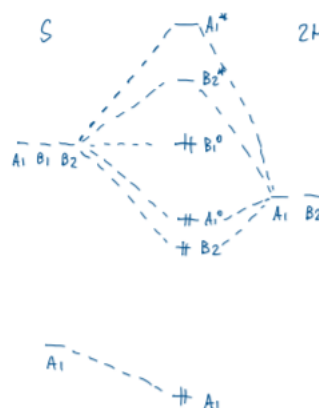


Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$s(s)$	1	1	1	1	A_1
$p_x(s)$	1	-1	1	-1	B_1
$p_y(s)$	1	-1	-1	1	B_2
$p_z(s)$	1	1	1	1	A_1
$2s(H)$	2	0	2	0	A_1+B_2

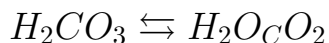
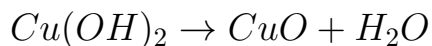
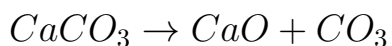


диаманитна,
малое основание
лиганд (по числу H2O)

1.6.7. Оксиды - большое многообразие (кислотные, основные, амфотерные)

Способы получения

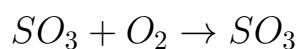
- 1) Взаимодействие простых веществ
- 2) Термическое разложение некоторых солей, кислот, оснований



- 3) Горение бинарных соединений

Химические свойства

- 1) Если элемент не в высшей степени окисления, то окисление



- 2) Основные оксиды:

- с H_2O (Щ и Щ/М металлы кроме Mg, Be)
- с H^+
- с кислотными и амфотерными оксидами

- 3) Амфотерные оксиды:

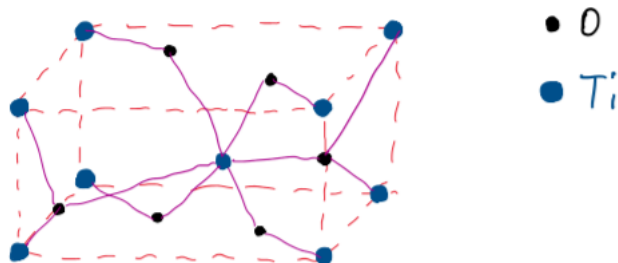
- с H^+ и OH^-
- с основными и кислотными оксидами

Электронное и геометрическое строение

Многообразие форм.

К примеру, оксиды p и d элементов в низких с.о. - полимерные структуры; в высоких с.о. - молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи. Некоторые оксиды задают структурные типы:

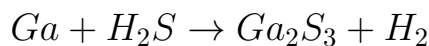
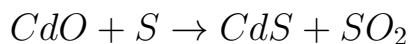
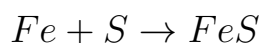
Рутил TiO_2



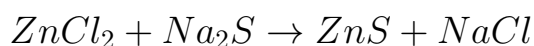
1.6.8. Сульфиды

Способы получения

1) $Me + S$

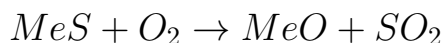
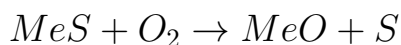


2) Обменные реакции

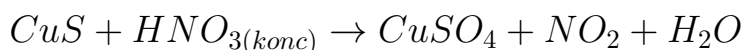


Химические свойства

1) Горение



2) Окисление



3) Растворимые сульфиды - с солями тяжелых металлов

4) С сильными кислотами до $H_2S \uparrow$ (некоторые растворимы в кислотах : $PbS, CuS, Ag_2S, HgS, CoS, Li_2S$)

5) Необратимый гидролиз до основания и H_2S

Электронное и геометрическое строение

M_2S - структура типа флюорита (каждый атом S окружен кубом из 8 атомов Me, а каждый атом Me - тетраэдром из 4 атомов S)

MS - структура типа $NaCl$ (каждый атом Me и S окружен октаэдром из атомов другого сорта)

1.7. Соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

1.7.1. S_n

Аллотропия S:

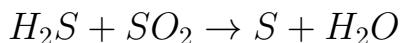
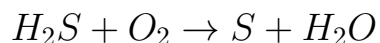
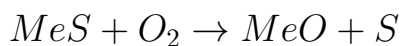
- ромбическая S_8 - устойчивая

- моноклинная S_8

- пластическая S_n

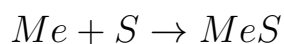
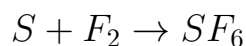
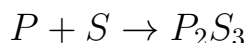
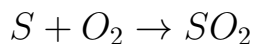
Способы получения

1) Неполное сгорание MeS и H_2S



Химические свойства

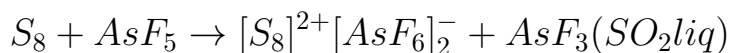
1) С простыми веществами



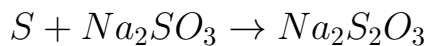
2) Окисление



3) Образование поликатионов



4) Диспропорционирование



Электронное и геометрическое строение

Устойчивые гомоцепи -S-S- (зигзагообразно)

S_8 - циклическая молекула, форма короны

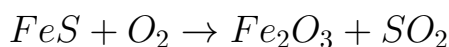
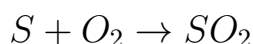
Ромбическая - форма прямоугольного параллелепипеда;

моноклинная - скошенный параллелепипед;

пластическая - скрученные спиральные цепи.

1.7.2. SO_2

Способы получения



Химические свойства

1) Высокая растворимость (40л SO_2 в 1 л H_2O)



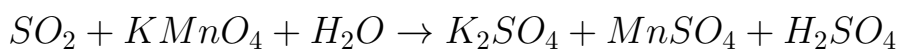
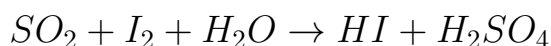
2) Горение



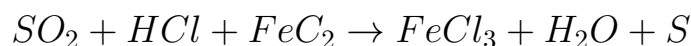
3) Восстановитель в щелочной среде



4) Восстановитель в кислой среде



5) Слабый окислитель в кислой среде

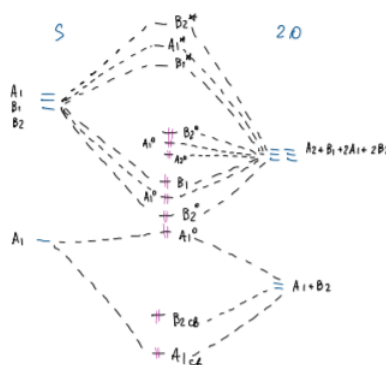


Электронное и геометрическое строение

Молекула изоэлектронна молекуле озона и имеет угловую форму



C_{2V}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$S(s)$	1	1	1	1	A_1
$P_x(s)$	1	-1	1	-1	B_1
$P_y(s)$	1	-1	-1	1	B_2
$P_z(s)$	1	1	1	1	A_1
$2s(o)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$
$2p_x(o)$	2	0	0	-2	$A_2 + B_1$
$2p_y(o)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$
$2p_z(o)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$



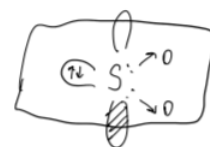
$$ПС = 3$$

$$КС = \frac{3}{2}$$

диаллантинна

кислота Льюиса
за счёт B_1^*
(т.к. $КС > 1$)

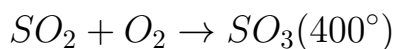
но $МБ$ и оснований



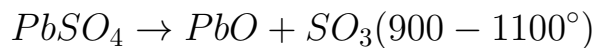
1.7.3. SO_3

Способы получения

1) Горение SO_2



2) Распад (ди-)сульфатов

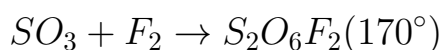
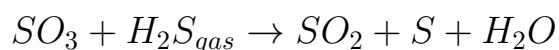
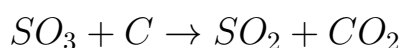


Химические свойства

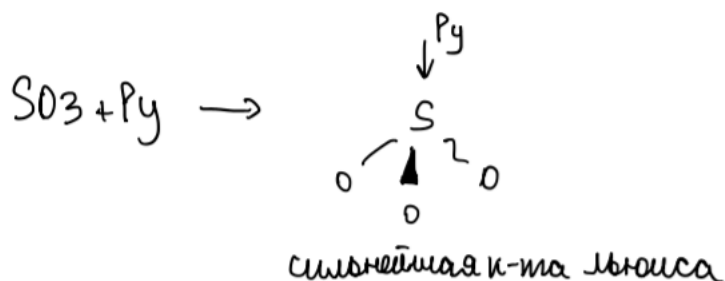
1) Свойства кислотного оксида:



2) Окислительные свойства



3) Легко реагирует с донорами e^-



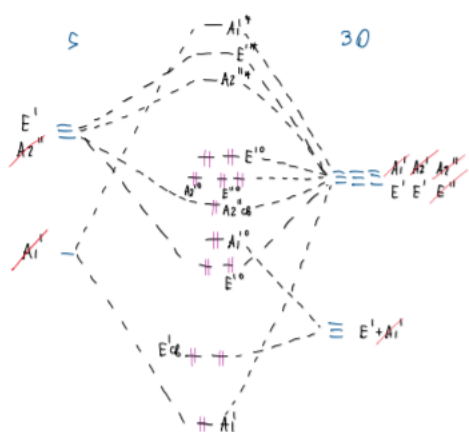
Электронное строение

Газообразное : плоский треугольник



Кристалл - циклические тримеры S_3O_9 из тетраэдров SO_4 с общими вершинами

	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$s(s)$	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
$P_x(s)$ $P_y(s)$	2	-1	0	2	-1	0	0	E'
$P_z(s)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
$3 \times s(o)$	3	0	1	3	0	1	1	$E' + A_1'$
$3 \times P_x(o)$	3	0	1	3	0	1	1	$E' + A_1'$
$3 \times P_y(o)$	3	0	-1	3	0	-1	1	$E' + A_2''$
$3 \times P_z(o)$	3	0	-1	-3	0	1	1	$E'' + A_2''$

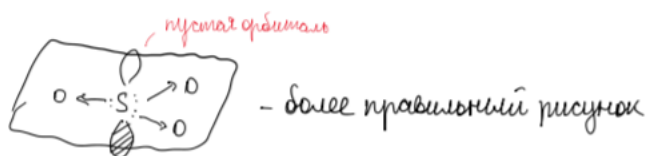


$$KC = 1 \frac{1}{3}$$

диалогична
сильная к-та
львоиса (сильнее SO2)
(ниже LUMO)

не выполняется правило ин. газа
(тут 12e у S, если рисовать с двойными связями)

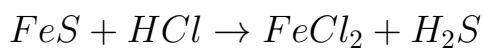
Из диаграммы видно, что есть только 3 орбитали, где S участвует в связывании



1.7.4. H_2S

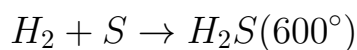
Способы получения

1) Реакции обмена



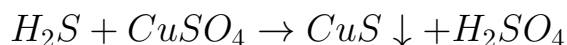
2) Гидролиз CaS , BaS , Al_2S_3

3) Из простых веществ



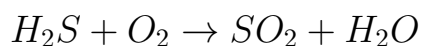
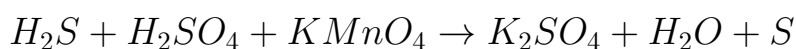
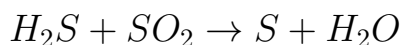
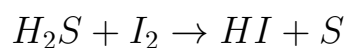
Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе



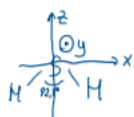


2) Окисление

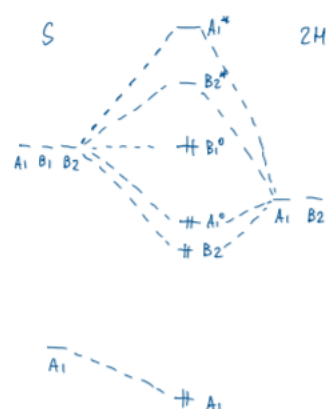


Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$S(s)$	1	1	1	1	A_1
$P_x(s)$	1	-1	1	-1	B_1
$P_y(s)$	1	-1	-1	1	B_2
$P_z(s)$	1	1	1	1	A_1
$2s(H)$	2	0	2	0	A_1+B_2

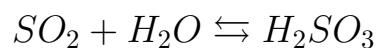


диалогитна,
малое основание
лиганд (но лучше H2O)

1.7.5. H_2SO_3

Способы получения

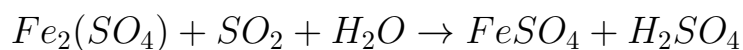
Устойчива только в растворе, в свободном состоянии не выделена



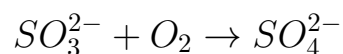
Химические свойства

1) Диссоциация по двум ступеням

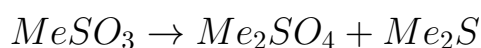
2) Мягкий восстановитель



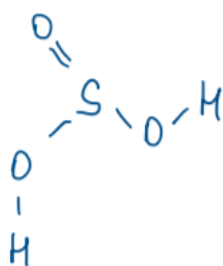
3) Соли - восстановительные свойства



4) Разложение солей



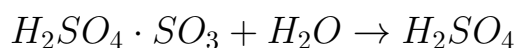
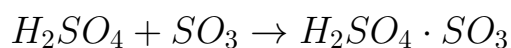
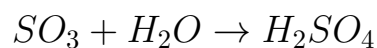
Электронное и геометрическое строение



1.7.6. H_2SO_4

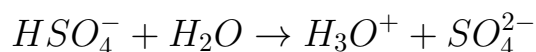
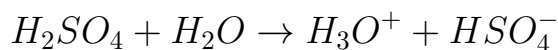
Способы получения

Контактный способ:

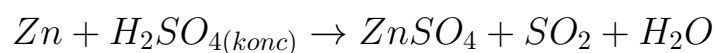


Химические свойства

1) Сильная кислота

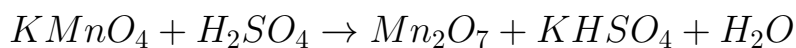


2) Окислитель при $\omega > 70\%$

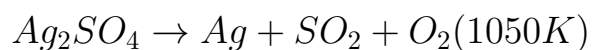
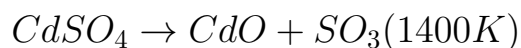


Fe, Cr, Al - при нагревании

3) Водоотнимающее средство

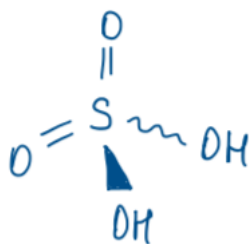


4) Соли обычно растворимы (кроме Ba, Sr, Ca)



Электронное и геометрическое строение

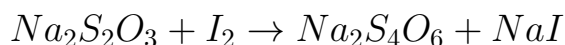
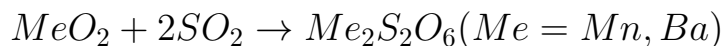
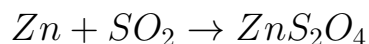
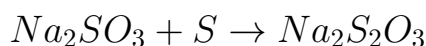
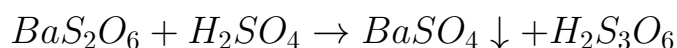
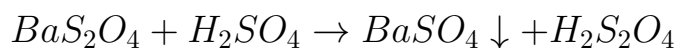
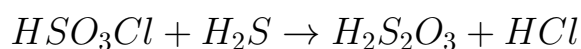
Тетраэдрическое окружение серы



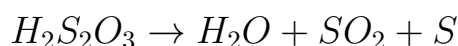
1.7.7. $H_2S_2O_3$ - тиосерная, $H_2S_2O_4$ - дитионистая $H_2S_nO_6$ - ди-, три-, политионовая

Способы получения

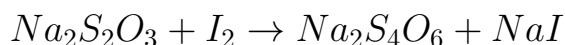
Обычно кислоты не стойкие, существуют только в растворах



Химические свойства

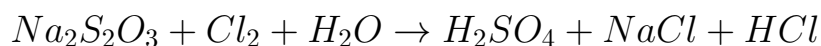


Дитионаты - устойчивы, мягкие восстановители

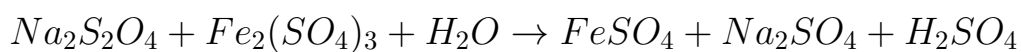


Реакция лежит в основе иодометрии

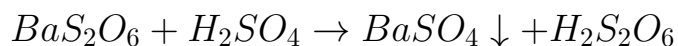
Но: с сильными окислителями до SO_4^{2-}



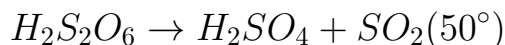
Комплексообразователи:



$S_2O_6^{2-}$ - нет *red/ox* свойств, используются, как инертные анионы.

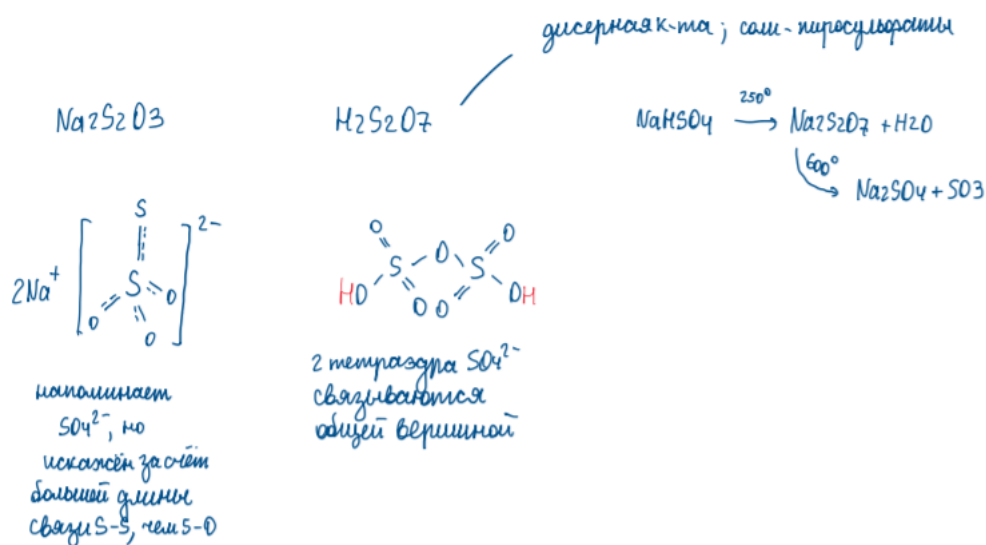


Разложение:



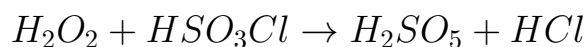
Электронное и геометрическое строение

Удобно рассматривать, как результат замещения O или OH^- на изоэлектронные частицы.



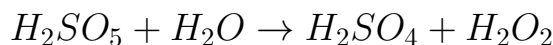
1.7.8. H_2SO_5 - кислота Каро (пероксомonosерная)

Способы получения



Химические свойства

1) Окислитель



Электронное и геометрическое строение

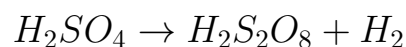
Образуется при замене атома O у OH^- группы в H_2SO_4 на перекисную группу



1.7.9. $H_2S_2O_8$ - пероксодисерная кислота

Способы получения

1) Под действием электрического тока



Химические свойства

1) Сильный окислитель

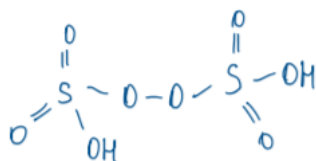


2) Используется для получения H_2O_2



Электронное и геометрическое строение

Образуется при замене мостикового кислорода пирсерной кислоты на перекисную группу $-O-O-$

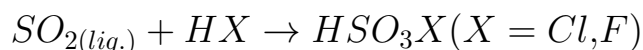


1.7.10. Галоленоукислоты

HSO_3F - фторсульфоная

HSO_3Cl - хлорсульфоная

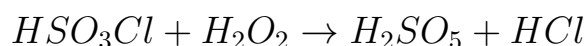
Способы получения



Химические свойства

1) Очень сильные кислоты

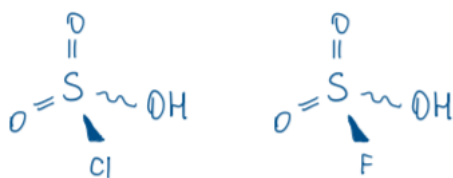
2) С H_2O_2



3) С H_2S (до $HCl, H_2S_2O_3$ при $t < 0^\circ$)

Электронное и геометрическое строение

Получаются замещением OH -группы серной кислоты на изоэлектронные группы Cl^- , F^-



1.8. Соединения азота, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

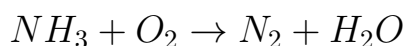
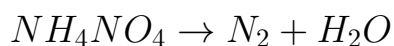
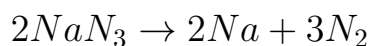
1.8.1. Азот

Способы получения

1) Промышленный

Фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах

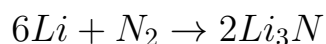
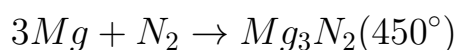
2) Лабораторный



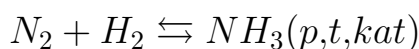
Химические свойства

Низкая реакционная способность

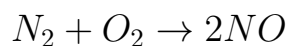
1) С Me при нагревании (с Li при н.у.)



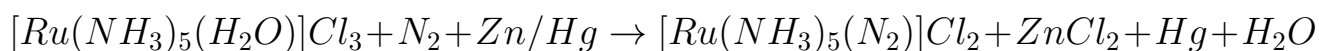
2) С H_2



3) С O_2 (электрический разряд)



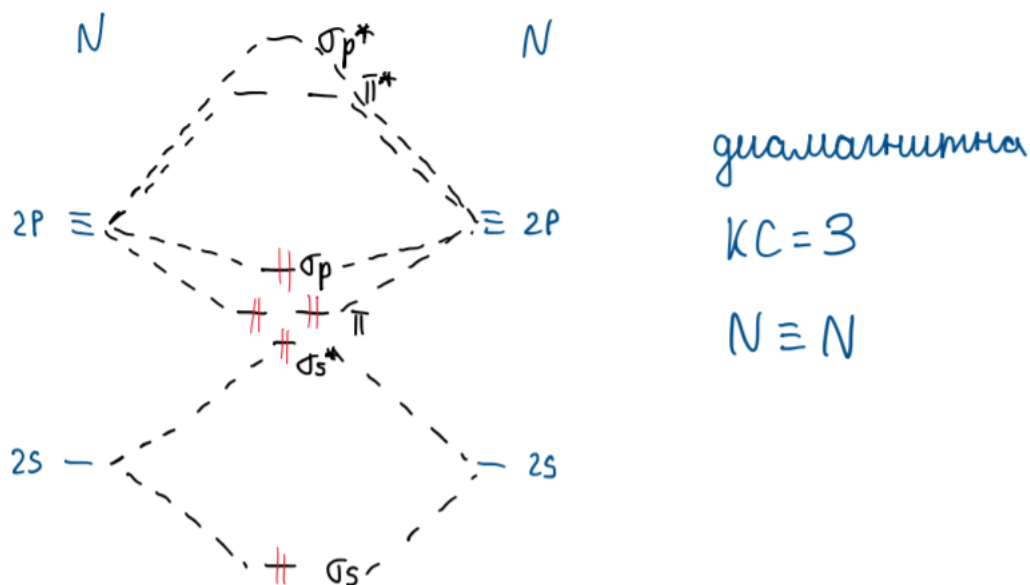
4) С комплексами переходных металлов



Электронное и геометрическое строение

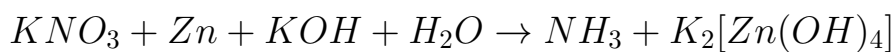
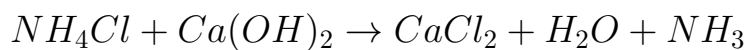
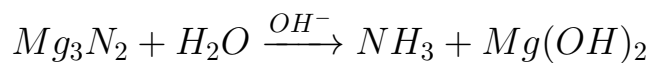
Линейная молекула, $\mu = 0$

Строение молекулярное в паре, жидкости и твердой фазы

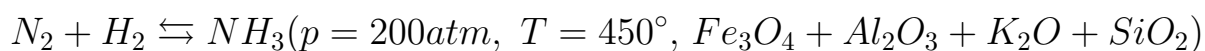


1.8.2. NH_3

Способы получения



Процесс Боша-Хабера:

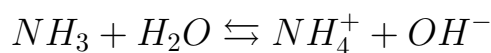


Химические свойства

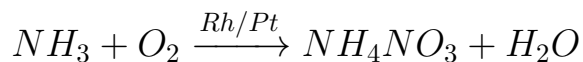
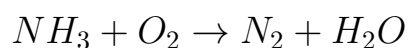
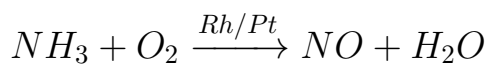
1) Автоионизация



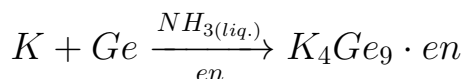
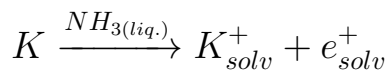
2) Основание



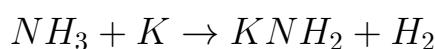
3) Окисление



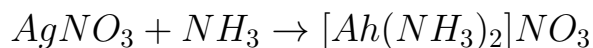
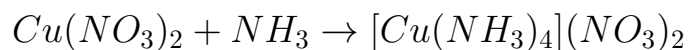
4) Жидкий аммиак растворяет щелочные металлы:



Соли Цинтля - сильнейшие восстановители

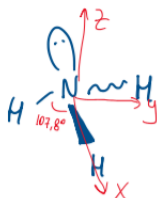


5) Образование комплексных соединений с солями Cu и Ag

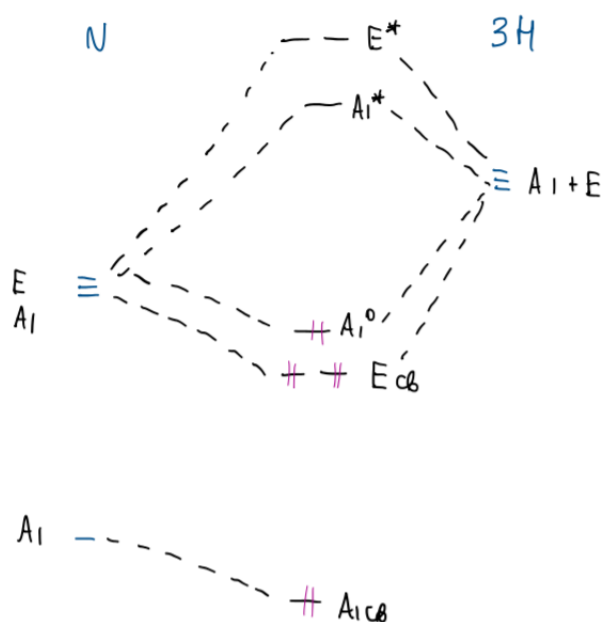


Электронное и геометрическое строение

Пирамидальная молекула, плоская форма не существует, но можно оценить с помощью квантово-химических расчетов.



C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$	
$s(N)$	1	1	1	A_1
$p_x(N)$ $p_y(N)$	2	-1	0	E
$p_z(N)$	1	1	1	A_1
$3s(H)$	3	0	1	$A_1 + E$

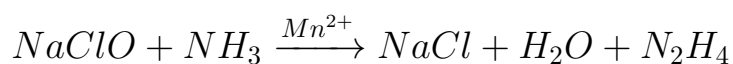


дисимметрична
КС = 1

основание Льюиса
(порядок связи при допировании
с A_1^0 не изменится, но пропадёт
 $8\bar{e}$ -система)

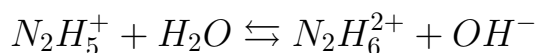
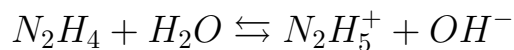
1.8.3. N_2H_4

Способы получения

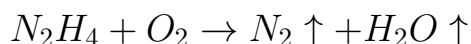


Химические свойства

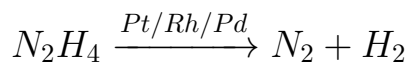
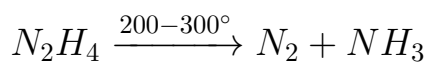
1) Основание



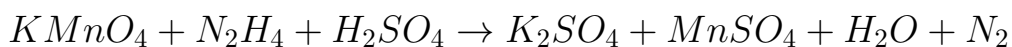
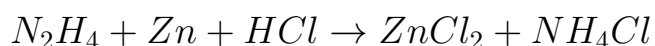
2) Окисление



3) Разложение



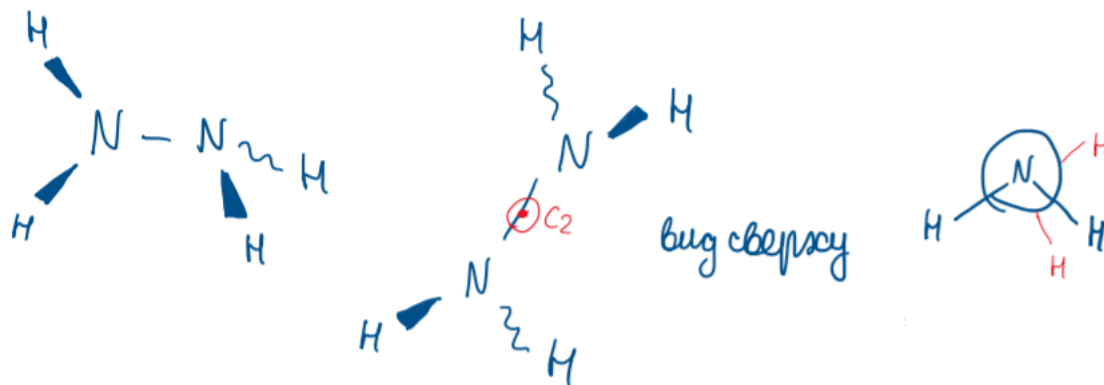
4) Сильный восстановитель



Электронное и геометрическое строение

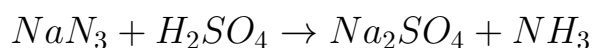
Две группы NH_2 , повернутые относительно друг друга, молекула полярная.

У атомов азота по одной НЭМ.



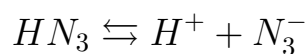
1.8.4. HN_3

Способы получения

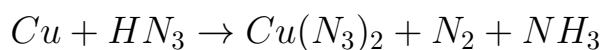


Химические свойства

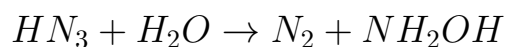
1) Слабая кислота



2) Окислитель



3) Разложение



4) Соли - азиды, неустойчивы и взрывчатые

Азиды щелочных металлов (не Li) и тяжелых металлов при $t \rightarrow Me + N_2$
(Получение очень чистых металлов)

Азиды щелочноземельных металлов и Li разлагаются на нитрид и N_2

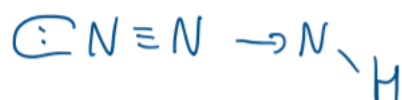
Электронное и геометрическое строение



анион N_3^- симметричный

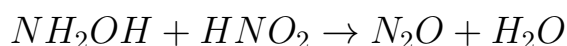
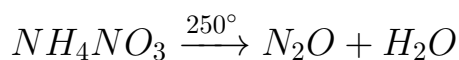


Можно рассмотреть как результат замены в N_2O атома O на группу $\text{N} - \text{H}$



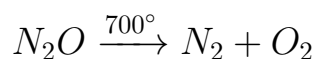
1.8.5. N_2O

Получение

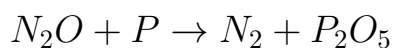
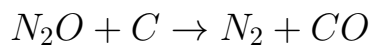
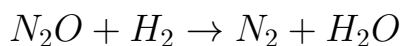


Химические свойства

- 1) Несолеобразующий
- 2) Разложение

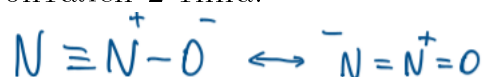


- 3) Поддерживает горение



Электронное и геометрическое строение

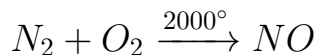
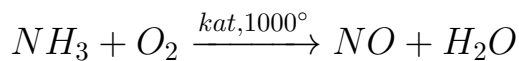
Линейная молекула, помимо σ -связей есть второстепенное взаимодействие р-орбиталей 2-типа.



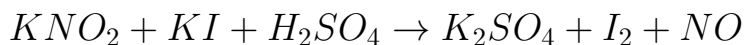
1.8.6. NO

Получение

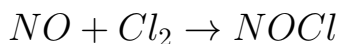
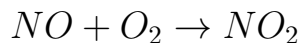
1) Каталитическое окисление аммиака (промышленный способ)



2) В лаборатории

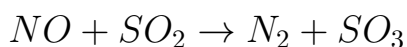
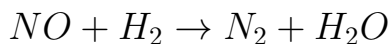


3) Легко окисляется O_2 и Hal_2



4) Нерастворим в воде, не реагирует с H^+ и OH^-

5) Слабый окислитель

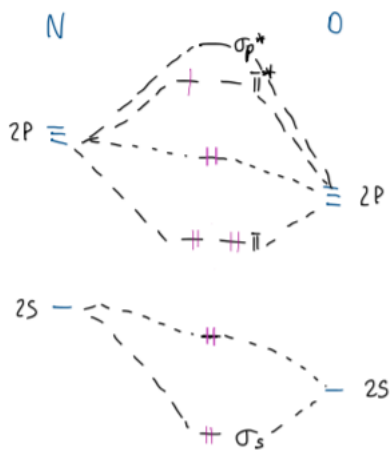


6) Слабый восстановитель



Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула-радикал, нет димеризации



1.8.7. N_2O_3

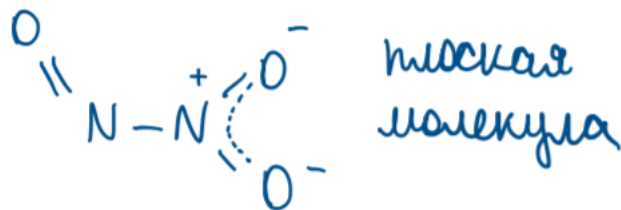
Способы получения



Химические свойства

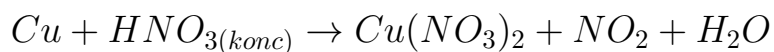
- 1) Неустойчив разлагается на NO и NO_2
- 2) Ангидрид азотистой кислоты $HNO_2 \Rightarrow$ все свойства кислотных оксидов

Электронное и геометрическое строение



1.8.8. NO_2

Способы получения

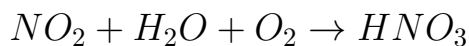
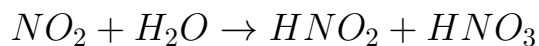


Разложение нитратов:



Химические свойства

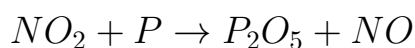
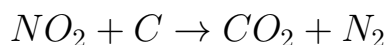
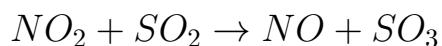
- 1) С H_2O



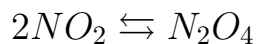
- 2) С щелочами



- 3) Окислитель

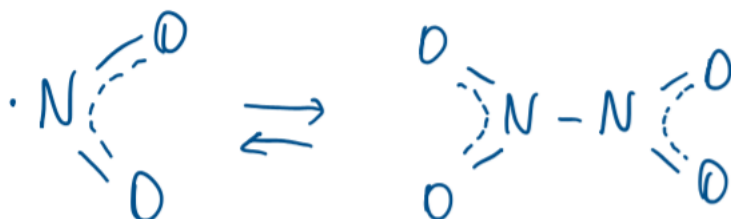


4) Димеризация



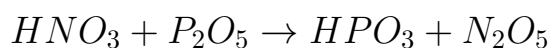
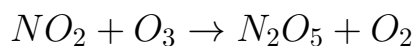
Электронное и геометрическое строение

У NO_2 1 неспаренный электрон на связывающей орбитали \Rightarrow выгодна димеризация



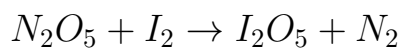
1.8.9. N_2O_5

Способы получения



Химические свойства

- 1) Ангидрит азотной кислоты $HNO_3 \Rightarrow$ все свойства кислотных оксидов
- 2) Сильный окислитель

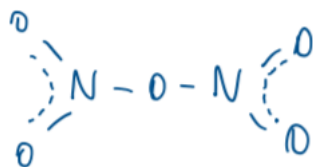


- 3) Легко разлагается (при нагревании со взрывом)



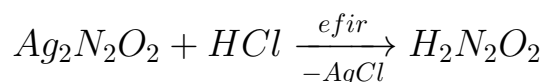
Электронное и геометрическое строение

Не все атомы в одной плоскости



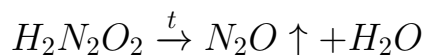
1.8.10. $H_2N_2O_2$ - азотноватистая кислота

Способы получения

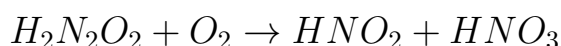


Химические свойства

1) Слабая неустойчивая кислота



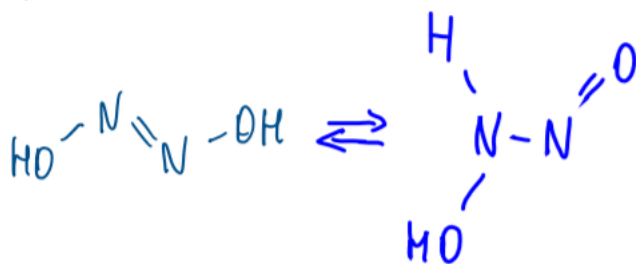
2) Горение



3) Образует комплексы в d-металлами

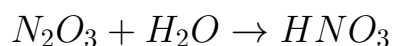
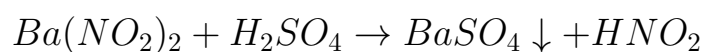
Электронное и геометрическое строение

Плоская молекула



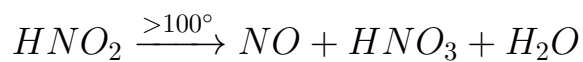
1.8.11. HNO_2 -азотистая

Способы получения

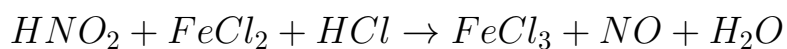


Химические свойства

1) Разложение



2) ОВР

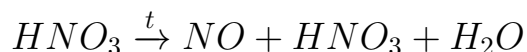
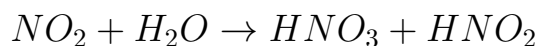
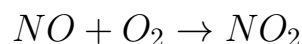
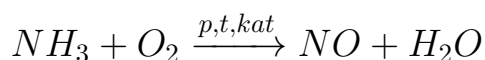


Строение

Плоская молекула

1.8.12. HNO_3 - азотная кислота

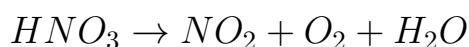
Способы получения



Химические свойства

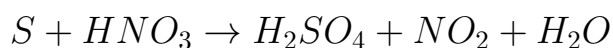
1) Сильная кислота

2) Разложение при н.у (б/в)

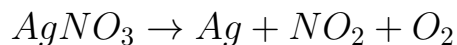
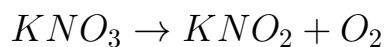


3) С многими металлами H_2 не выделяет, пассивирует Fe, Cr, Al

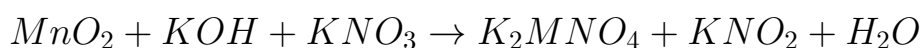
4) С неметаллами: P, S, I, \dots



5) Нитраты растворимы в воде, при t разлагаются



6) Окислители в кислой среде и расплаве

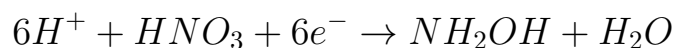


Строение

Плоская молекула

1.8.13. NH_2OH - гидроксилламин

Способы получения

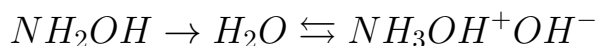


Химические свойства

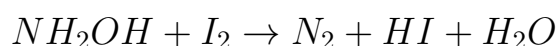
1) Разложение



2) Основание



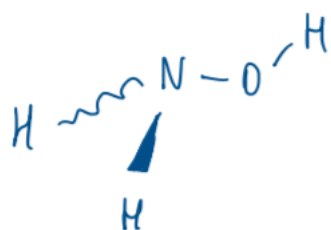
3) Восстановитель (слабее N_2H_4)



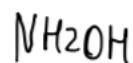
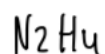
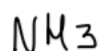
4) Соль-окислитель



Строение



Сравнение силы оснований



← увеличение локализации \bar{e} -плотности на атоме N

← возрастание способности присоединить H^+

← увеличение силы основания

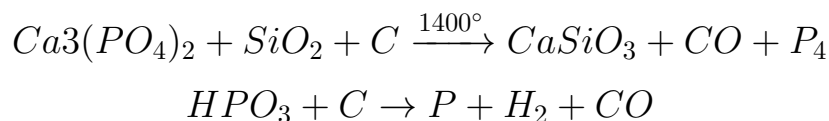
1.9. Соединения фосфора, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

1.9.1. Аллотропия P

- Белый - P_4 - очень реакционно способен, очень токсичный, светится в темноте

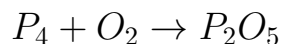
- Красный - Р - малотоксичен, активность меньше белого
- Черный - химически инертный, нетоксичен

Получение

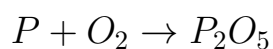


Химические свойства

- 1) Белый фосфор - очень активный, самовоспламеняется на воздухе



- 2) Красный при 260°

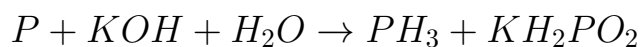
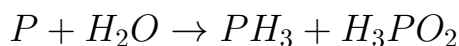


- 3) Черный не горит

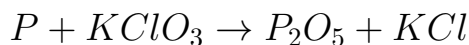
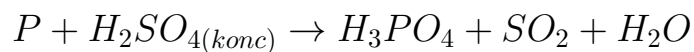
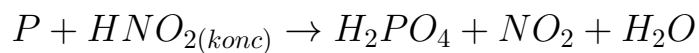
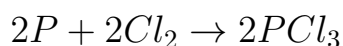
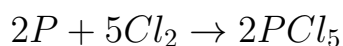
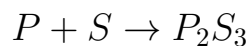
- 4) $P_4 \xrightarrow{250-300^\circ} 4P$

- 5) с H_2 не взаимодействует

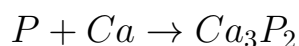
- 6) С водой и щелочами диспропорционирует



- 7) С неметаллами и сильными окислителями - восстановитель



- 8) С металлами - окислитель

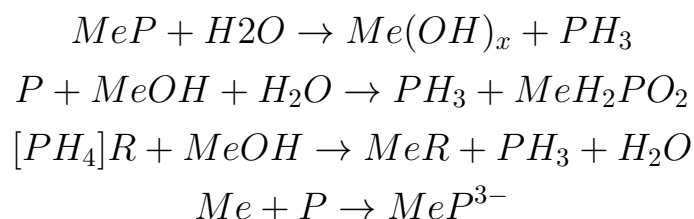


Строение



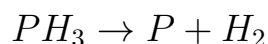
1.9.2. PH_3 и фосфиды

Получение

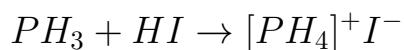


Химические свойства

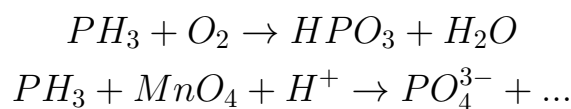
1) Разложение



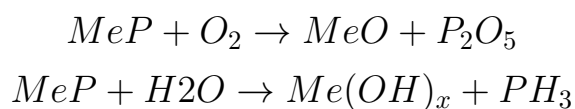
2) Слабые основные свойства



3) Сильный восстановитель

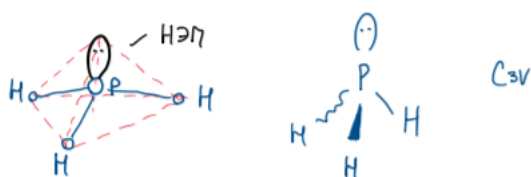


4) Фосфиды гидролиз и горение



Строение

Слабее поляризованы связи $P-H$, чем у $NH_3 \Rightarrow$ слабее как основание;
Активность НЭП $P(3s^2)$ ниже НЭП $N(2s^2)$, нет водородных связей

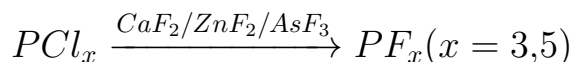
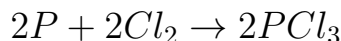
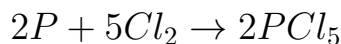


1.9.3. Галогениды

Есть в +3, и в +5, кроме PI_5

Получение

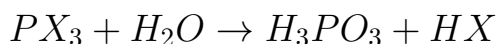
1) Прямой синтезом из простых веществ при разных условиях и соотношениях



Химические свойства

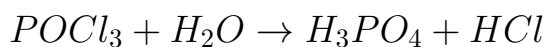
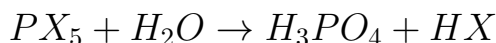
1) PF_3 - яд, не взаимодействует с H_2O , прочные комплексы с d-металлами

2) PX_3 - гигроскопичны ($x = Cl, Br, I$)

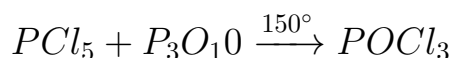
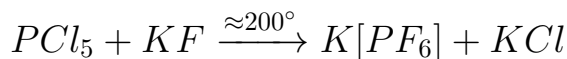
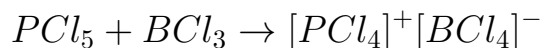


3) PX_3 - донорные свойства ($x = Cl, Br, I$)

4) PX_5 - галогенангидриды



5) Донорные свойства



6) С органическими веществами



Электронное и геометрическое строение

PF_5 - молекулярный

PCl_5 - молекулярный в газовой фазе, в твердой фазе $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$

PBr_5 в твердой фазе $[PBr_4]^+ [Br]^-$

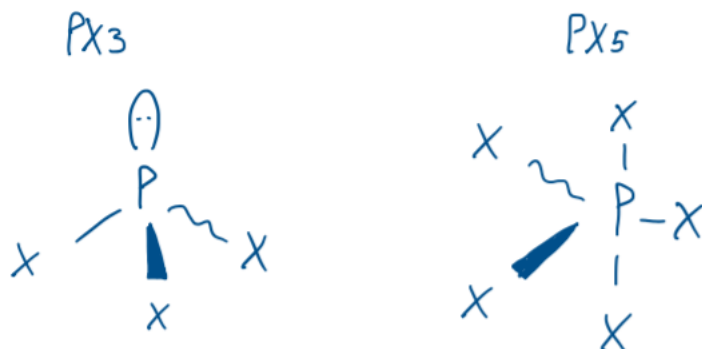


Диаграмма МО на примере PF_5 (рассматриваем р-орбитали F, направленные к Р)



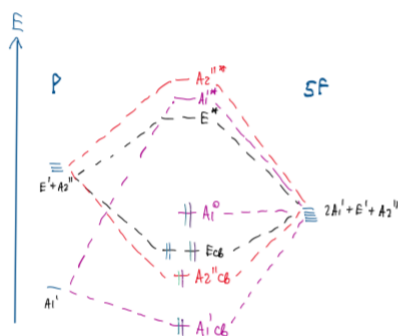
	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3C_2'$	
P: S	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
(Px, Py)	2	-1	0	2	-1	0	0	E'
Pz	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
5F:	P	5	2	1	3	0	3	$2A_1' + E' + A_2''$

$$n(A_1') = \frac{1}{12}(5+4+3+3+9) = 2$$

$$n(E') = \frac{1}{12}(10+4+6) = 1$$

$$n(A_2'') = \frac{1}{12}(5+4-3-3+9) = 1$$

вокруг атома Р 10e-
орбиталей, 5-члб.



диалогичность
 $PC = \frac{8}{2} = 4$
 $KC = \frac{4}{5}$

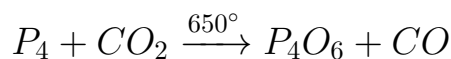
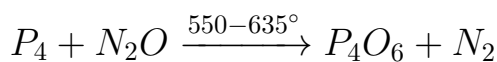
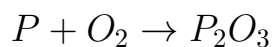
$PC_{p-Feq} = 3, KC_{p-Feq} = 1$ ($A_1'cb, E'cb$)

$PC_{p-Fax} = 1, KC_{p-Fax} = \frac{1}{2}$ ($A_1'^0, A_2''cb$)

Аксиальные связи менее прочные и более длинные

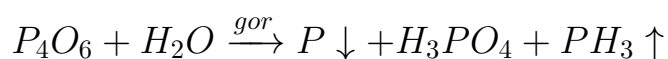
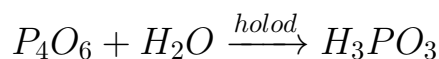
1.9.4. $P_2O_3 \leftrightarrow P_4O_6$

Получение

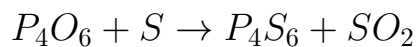
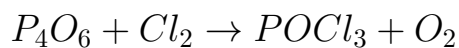
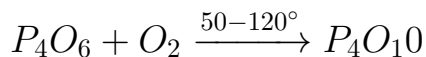


Химические свойства

1) Ангидрид фосфористой кислоты



2) Сильный восстановитель



Строение

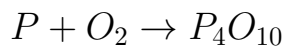
В парах состоит из молекул P_4O_6

Тетраэдр из Р, и на каждом ребре О

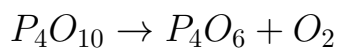


1.9.5. $P_2O_5 \leftrightarrow P_4O_{10}$

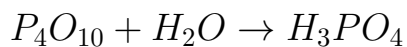
Получение



Разложение при сильном нагревании:

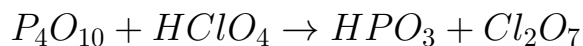
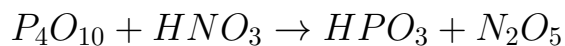


Ангидрид фосфорной кислоты

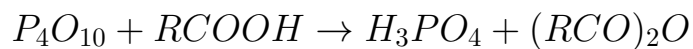


Все свойства кислотных оксидов

Сильное водоотнимающее средство



С RCOOH

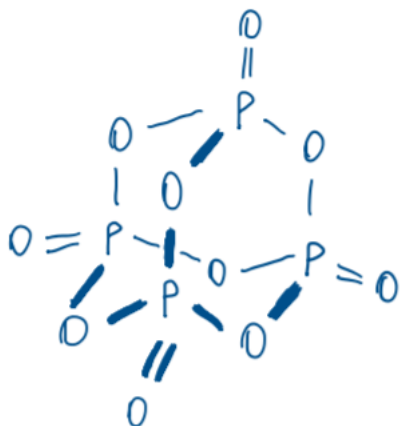


Строение

В парах состоит из молекул P_4O_{10}

Кристаллическое состояние - две метастабильные модификации:

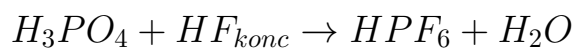
- Гексагональная н-форма (P_4O_{10} 4 группы в виде тетраэдра)
- Орторомбическая о-форма (химически менее активны, полимерные структуры из тетраэдров PO_4)



тетраэдр из P,
на каждом ребре O,
и на каждом P тоже по O

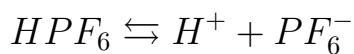
1.9.6. HPF_6

Получение



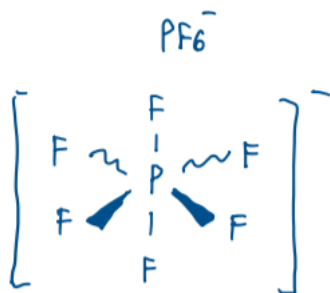
Химические свойства

- 1) Существуют только в растворе



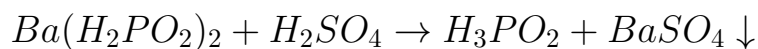
- 2) Не окислитель, не координирующий ион
- 3) Соли растворимы в воде

Строение



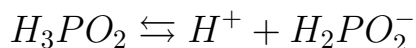
1.9.7. H_3PO_2 - фосфорноватистая

Получение



Химические свойства

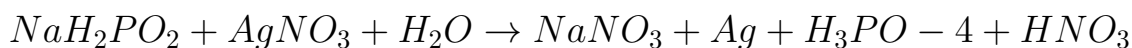
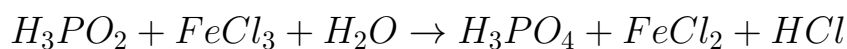
1) Сильная одноосновная кислота



2) Диспропорционирование

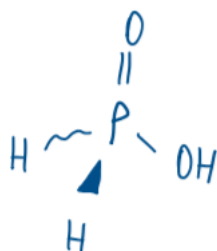


3) Очень сильный окислитель



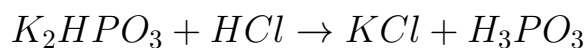
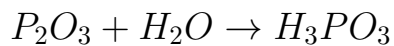
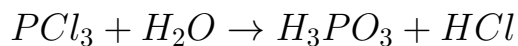
4) Соли - гипофосфиты, хорошо растворимы в воде

Строение



1.9.8. H_3PO_3 - фосфористая

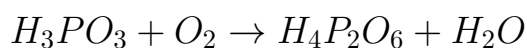
Получение



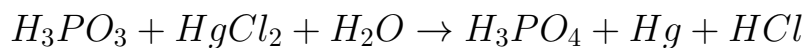
Химические свойства

1) Двухосновная кислота средней силы, соли фосфины

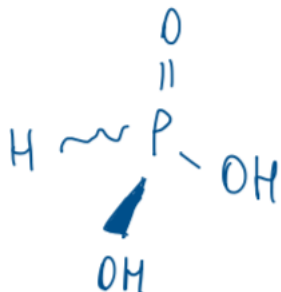
2) Диспропорционирование



3) Восстановительные свойства

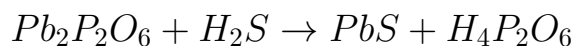
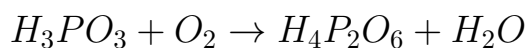


Строение



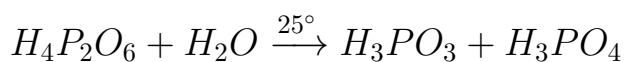
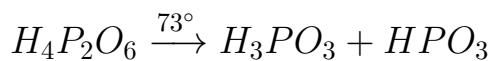
1.9.9. $H_4P_2O_6$ - фосфорноватая

Получение

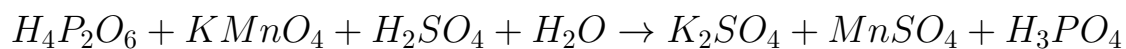


Химические свойства

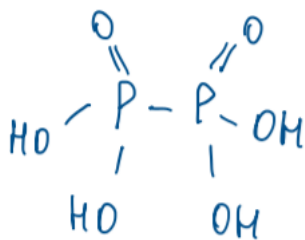
1) Четырехосновная кислота, соли - фосфонаты, все плохо растворимы



2) Восстановитель



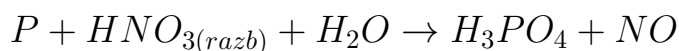
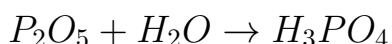
Строение



1.9.10. H_3PO_4 - ортофосфорная

Получение

1) В лаборатории



2) В промышленности



Химические свойства

1) Кислота средней силы трехосновная (по 2 и 3 ступеням даже слабая)

$H_2PO_4^-$ - все соли растворимы

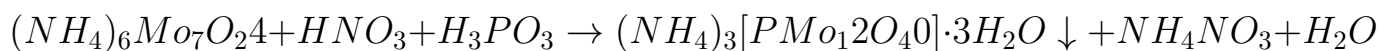
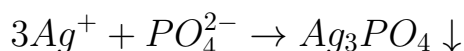
HPO_4^{2-} - растворимы только соли щелочных металлов, кроме Li

PO_3^{3-} - то же самое

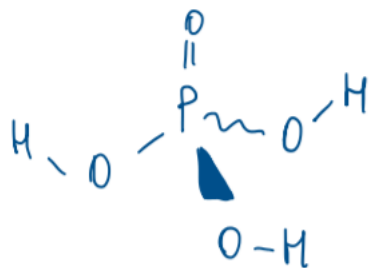


2) Не окислитель

3) Качественные реакции:

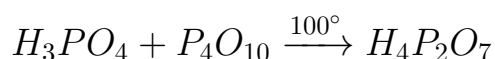
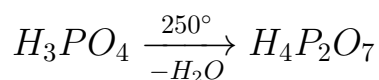


Строение



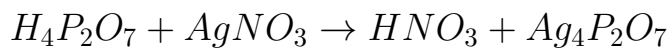
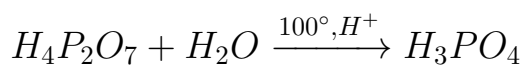
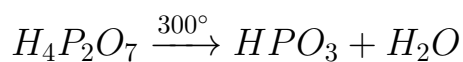
1.9.11. $H_4P_2O_7$ - пиррофосфорная

Получение

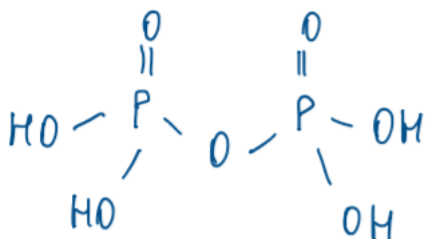


Химические свойства

1) Четырехосновная кислота (сильнее $H_4P_2O_6$)

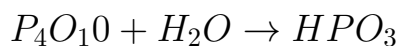
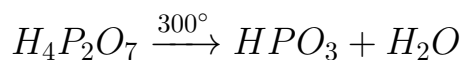


Строение



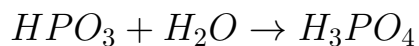
1.9.12. $(HPO_3)_n$ ($n=3...8$) - метафосфорная

Получение

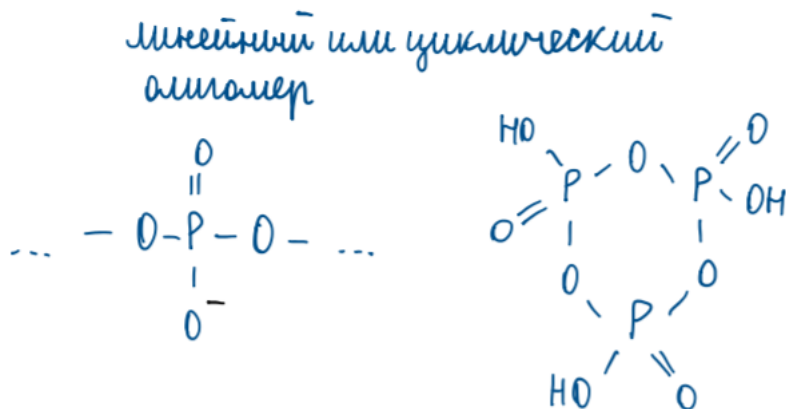


Химические свойства

1) Одноосновная кислота, хорошо растворима в воде



Строение

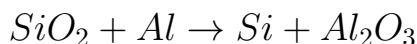
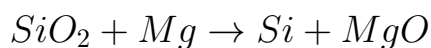


1.10. Соединения олова и кремния, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

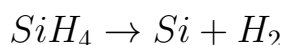
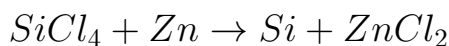
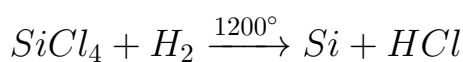
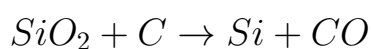
1.10.1. Si и Sn

Получение

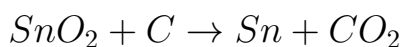
1) Si - в лаборатории



2) Si в промышленности



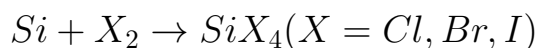
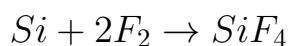
3) Sn - из минерала касситерита



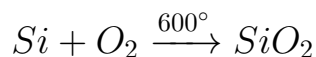
Химические свойства

Si

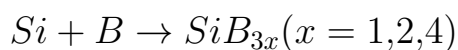
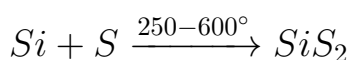
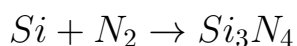
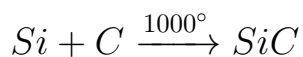
1) С Hal_2



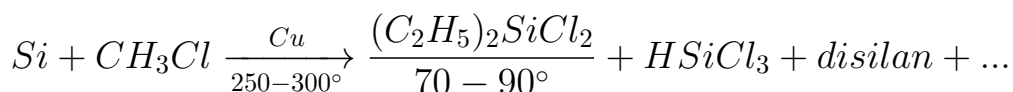
2) С O_2



3) С другими неметаллами

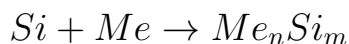


4) Метод Рохова-Петноуда

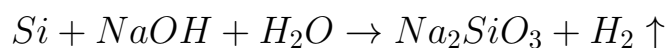


Много побочных соединений, которые потом подвергаются ректификации

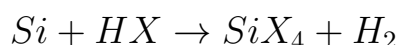
5) С металлами



6) С OH^-

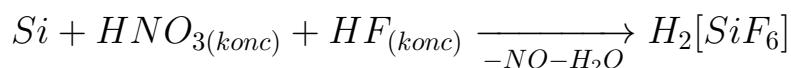


7) С галогенводородами



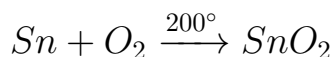
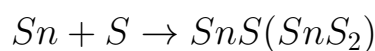
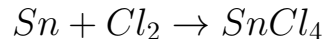
(X = F(н.у) , Cl(300°), Br(500°))

8) Устойчив к действию кислот, кроме реакции:

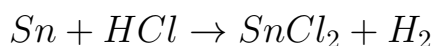


Sn

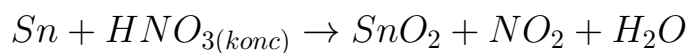
1) При t° с Hal_2, O_2, S



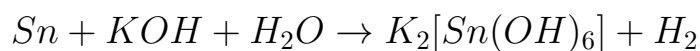
2) Растворим в HR



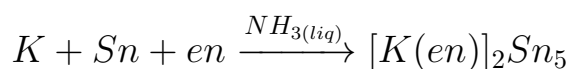
3) С кислотами и окислителями



4) С OH^- при t°



5) С растворами ЩМ в $NH_3(liq)$



Анионы Цинтля $[K(en)]_3Sn_9$

Строение

Si - кубическая решетка типа алмаза (ГЦК)

Модификации Sn:

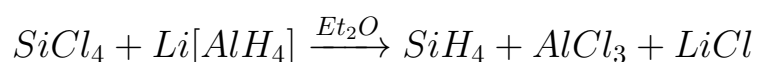
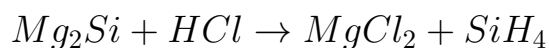
- Белое β -олово, тетрагональное, устойчиво при комнатной температуре
- Серое α -олово, кубическая алмазная структура

Si, Sn - полупроводники

1.10.2. Гидриды вида E_nH_{2n+2} , наиболее изучены EH_4

Получение

SiH_4 - силан



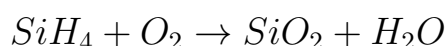
SnH_4 - станнан

Аналогично SH_4

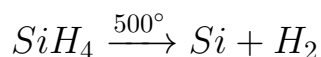
Химические свойства

1) Самовоспламенение на воздухе

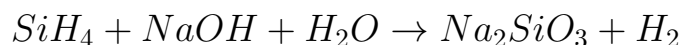
SiH_4



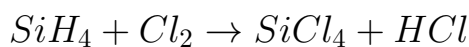
2) Разложение



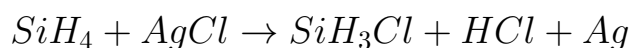
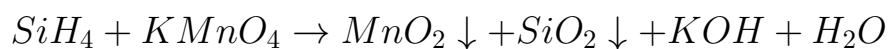
3) С OH^-



4) С Hal_2

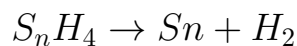


5) Сильный окислитель

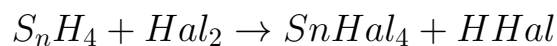


SnH_4

1) Неустойчив

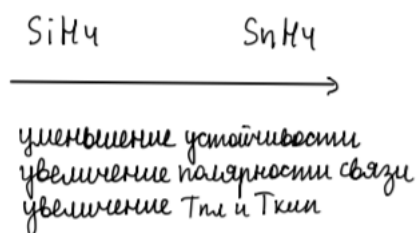
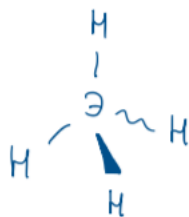


2) Самовоспламенение на воздухе



3) Сильный восстановитель

Строение

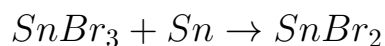


1.10.3. Дигалогениды

Дигалогениды Si неустойчивы, но у Sn есть

Получение

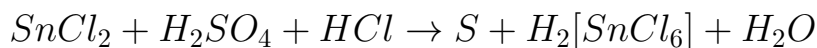
1) Сопропорционирование



Химические свойства

1) Растворимы в воде

2) Сильные восстановители

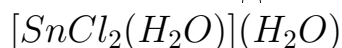


Строение

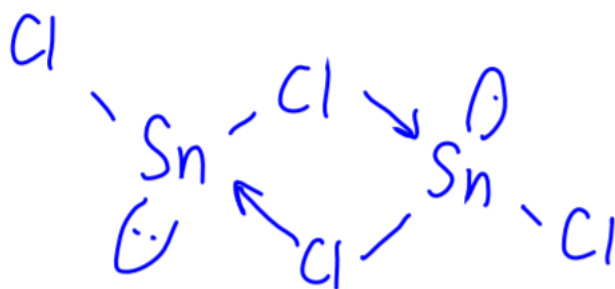
Газ - молекулярная форма,

Твердое - объединение в циклы, цепи, слои

$SnCl_2$ кристаллизуется в растворе в виде $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, причем одна кристаллическая вода не связана с Sn



В газовой фазе и в кристалле не образует соединений с кратной связью, подобно дихлоркарбену, но молекулы ассоциированы Д/А связями

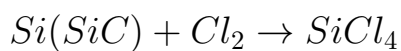


1.10.4. Тетрагалогениды

Тетрагалогениды есть и у Si, и у Sn

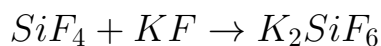
SiX_4

Получение

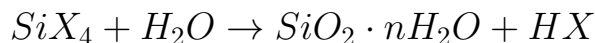


Химические свойства

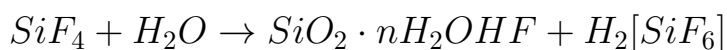
1) SiF_4 легко присоединяет F^-



2) SiX_4 гидролизуются ($x=Cl, Br, I$)



3) SiF_4 при гидролизе реагирует с HF



У реакции много недостатков (мало целевого вещества, с CH_3MgCl не реагирует, нужны инертная атмосфера и высокочистые реагенты)

Строение

Молекулы с формой правильного тетраэдра

SnX_4

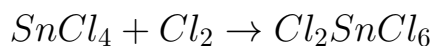
Получение

1) Прямое галогенирование

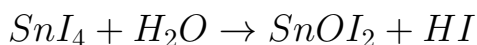


Химические свойства

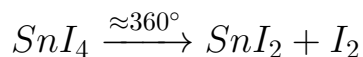
2) Легко присоединяет X^- ($X = F, Cl, Br, I$)



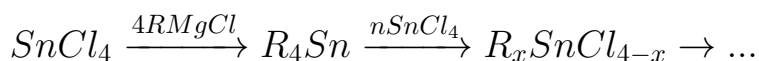
2) Гидролиз при н.у. (кроме SnF_4)



3) SnI_4 - разложение



4) $SnCl_4$ - исходное вещество для получения оловоорганики



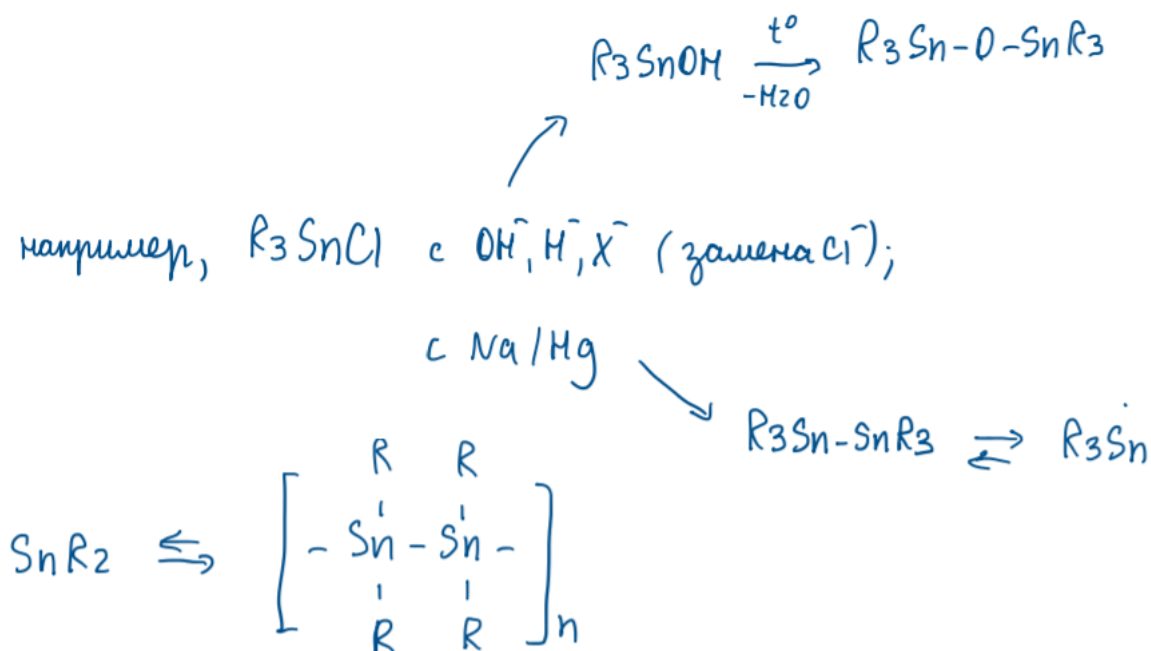
Реакции нуклеофильного замещения, восстановления

Строение

SnX_4 ($X = Cl, Br, I$) - аналогично SiX_4

SnF_4 состоит из полимерных цепей с октаэдрической координацией вокруг Sn

Вниз по 14 группе E(Э-Э) падает, следовательно соединения со связью Sn-Sn легко диссоциируют с образованием радикалов



1.10.5. SiO и SnO

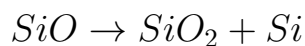
SiO

Получение

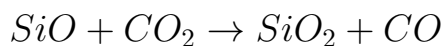
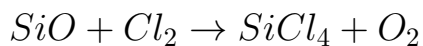


Химические свойства

1) Медленное разложение



2) Сильный восстановитель



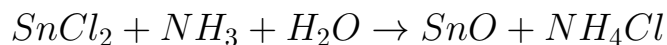
Строение

НЭП на Si:

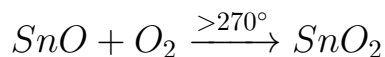
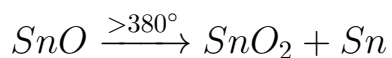


SnO

Получение



Химические свойства



Амфотерный оксид \Rightarrow легко с H^+ , OH^-

Строение

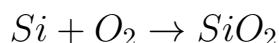


Слоистая структура из квадратных пирамид

1.10.6. SiO_2 и SnO_2

SiO₂

Получение

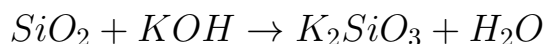


Широко распространен в природе в виде песка, кварца, кремнезёма

Химические свойства

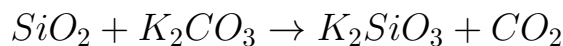
1) $SiO_2 + H_2O \nrightarrow$

2) С OH^- при нагревании

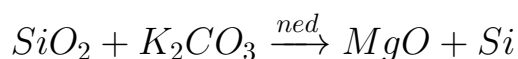
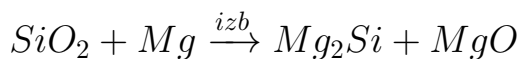


3) С основными оксидами при нагревании

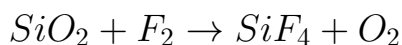
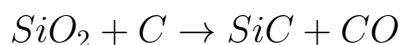
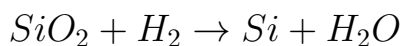
4) С CO_3^{2-} щм при нагревании



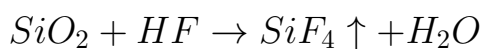
5) С активными металлами



6) С неметаллами



7) С HF



Строение

1) Кварц

2) Тридимит

3) Кристаллобалит

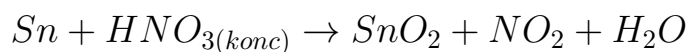
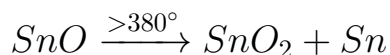
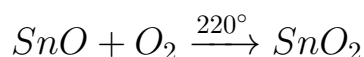
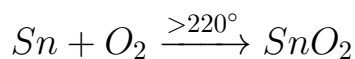
У всех низкотемпературных α -формы, а высокотемпературных β -формы

Построены из тетраэдров SiO_4 , соединенных с соседними тетраэдрами всеми атомами О в 3D-решетке



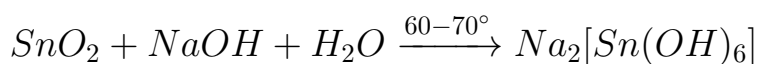
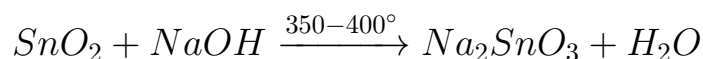
SnO_2

Получение

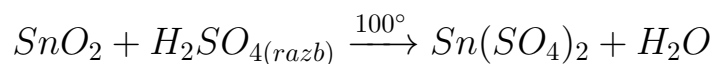
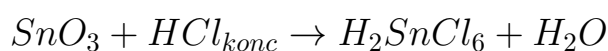


Химические свойства

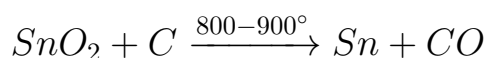
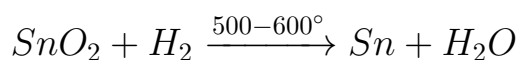
1) с Расплавами и растворами конц. OH^-



2) С концентрированными и разбавленными кислотами при нагревании



3) Восстановление до Sn



Строение

Диамагнитен

Структура типа рутила.

1.10.7. Кислоты Si и Sn

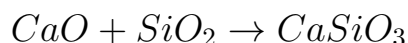
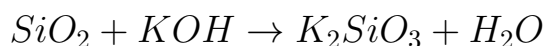
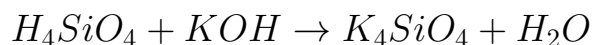


Получение

1) $SiO_3^{2-} + H^+$ (даже H_2CO_3)

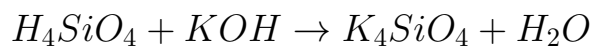
2) $SiH_2Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + HCl + H_2$

3) Получение солей:



Химические свойства

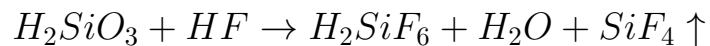
1) С OH^-



2) Разложение

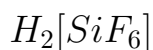
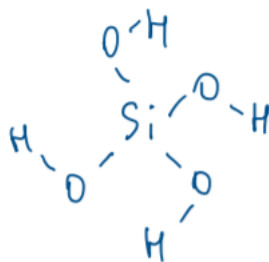
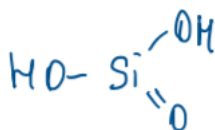


3) С HF

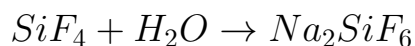
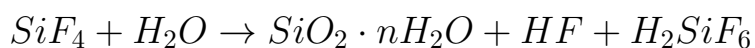
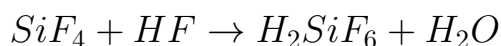


Строение

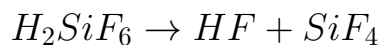
Полимерные вещества - цепочки SiO_4 тетраэдров, связанных общими вершинами



Получение



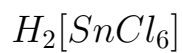
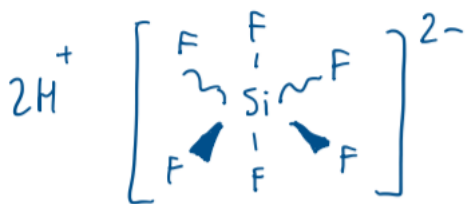
Химические свойства



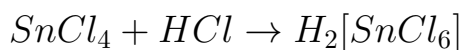
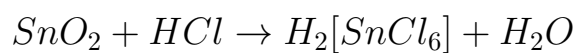
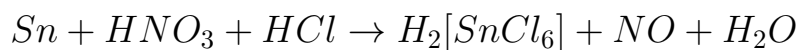
Распадается в свободном состоянии

Сильная кислота

Строение

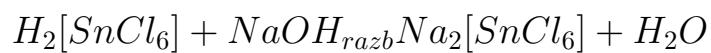
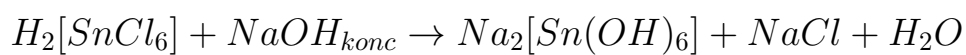


Получение

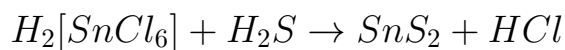


Химические свойства

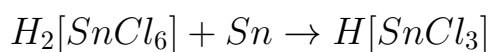
1) С щелочами



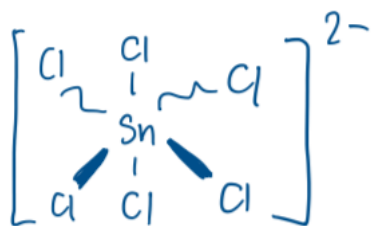
2) С H_2S



3) С Sn



Строение

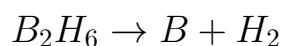


1.11. Соединения элементов 13 группы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

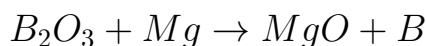
1.11.1. В

Получение

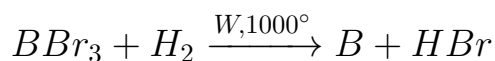
1) Пиролиз бороводородов



2) Металлотермия



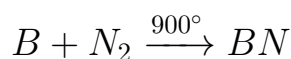
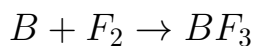
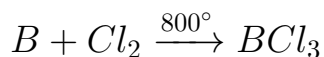
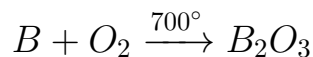
3) Получение кристаллического бора



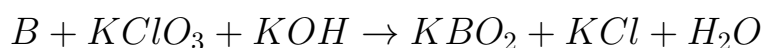
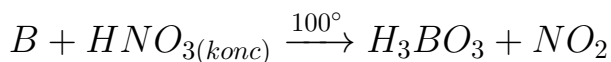
Химические свойства

1) Химически инертен, при н.у. не реагирует с H_2O , H^+ , OH^-

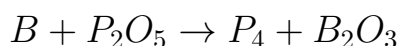
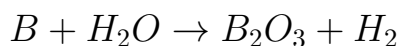
2) С неметаллами



3) Аморфный В активнее кристаллического, окисляется кислотами-окислителями и в OH^- -расплавах



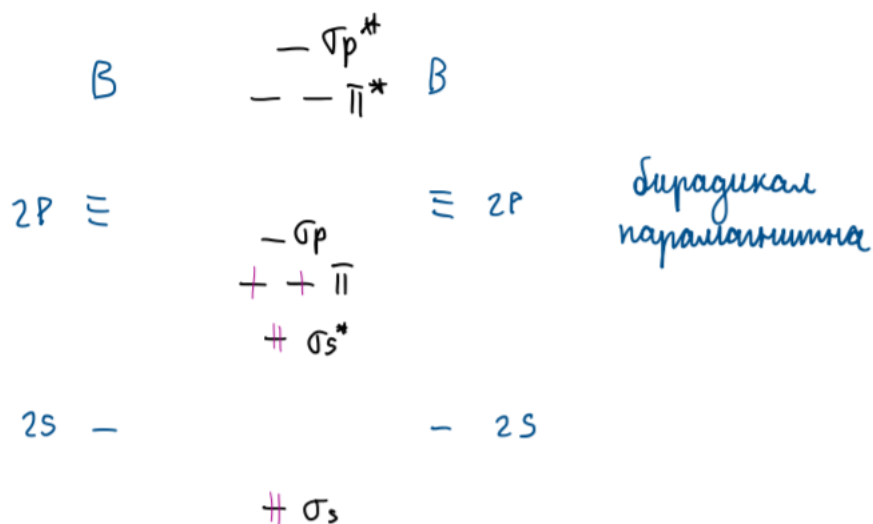
4) При высокой температуре ($> 1000^\circ$) с оксидами



Строение

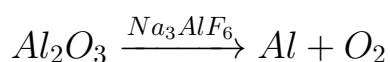
1) В основе кристаллического строения В лежит икосаэдр B_{12}

2) 2 стабильных изотопа ^{10}B , ^{11}B

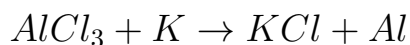


1.11.2. Al

Получение

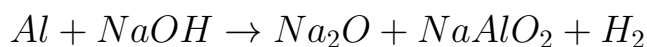
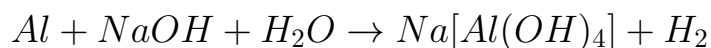


(на графитовых электродах)

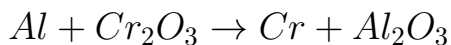
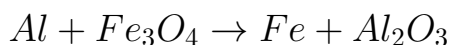


Химические свойства

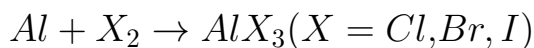
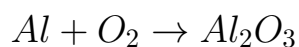
- 1) С кислотами-неокислителями ($HCl, H_2SO_{4(разб)}, \dots$)
- 2) С кислотами-окислителями при нагревании, т.к. идет пассивация (HNO_3, H_2SO_4 - обе концентрированные)
- 3) С OH^-



4) Аллюминотермия



5) С неметаллами



При нагревании с F_2, S, N_2, C

Строение

- 1) В возбужденном состоянии способен отдавать все 3 электрона \Rightarrow характерна с.о $+3$
- 2) Плотнейшая кубическая решетка типа Cu, КЧ =12

1.11.3. Ga, In, Tl

Получение

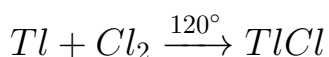
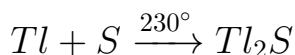
- 1) Электролиз водных растворов солей
- 2) Ga, In из отходов производства Al и Zn
- 3) Tl - сопутствует Pb в S^{2-} рудах

Химические свойства

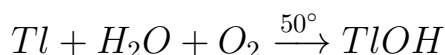
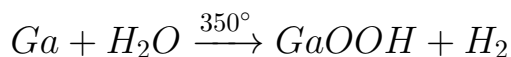
- 1) В кислотах-неокислителях: Ga, In $+3$, Tl $+1$
- 2) С OH^-



- 3) С неметаллами



- 4) С H_2O



Строение

- 1) Постпереходные элементы
- 2) $6s^2$ пара Tl понижает стабильность соединений в высшей с.о
- 3) Есть d- и f- сжатие (Tl)

Ga - слоюная орторомбическая решетка

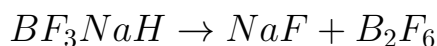
In - тетрагональная решетка, искажение структуры Cu, кч =12

Tl - гексагональная структура типа Mg, кч = 12

1.11.4. Гидриды

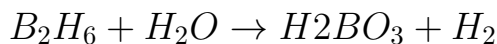


Получение

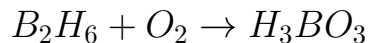


Химические свойства

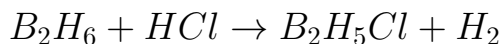
1) Гидролиз



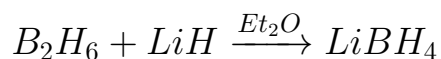
2) Горение



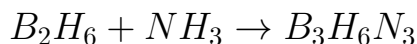
3) С HX



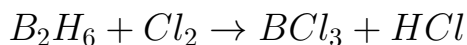
4) С MeH



5) С NH_3



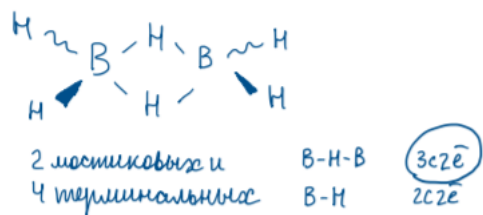
6) С галогенами



Строение

Гидриды очень разнообразны:

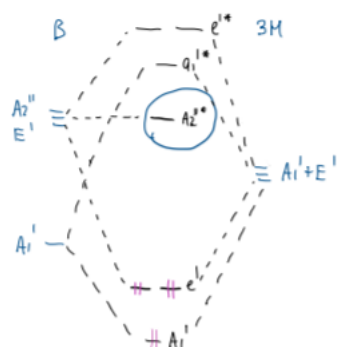
- Клозо-бораны $[B_nH_n]^{2-}$ $n=6-12$
- Нидо-бораны B_nH_{n+4} (в т.ч. B_2H_6) незакрытые с одной стороны полиэдры
- Арахно-бораны B_nH_{n+8} полиэдры с двумя свободными вершинами
- Гиозо-бораны B_nH_{n+8} - 3 свободные вершины
- Конжукто-бораны - сложные комбинации типов выше



диамантмен

$12e^-$: e^- -дефицит. соединение

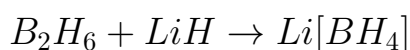
P_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$3x \ 1s(H)$	3	0	1	3	0	1	$A_1' + E'$
$\begin{cases} 2p_x(B) \\ 2p_y(B) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	0	E'
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	1	A_2''
$2s(B)$	1	1	1	1	1	1	A_1'



диамантита
 B_2^{2-} , своб. нес. орбиталь
 \Downarrow
 сильнейшая к-та лиганда

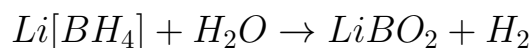
Тетрагидробораны

Получение

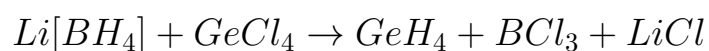
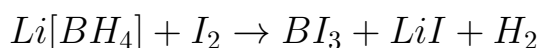


Химические свойства

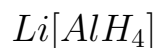
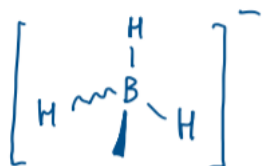
1) Гидролиз ($Na[BH_4]$ растворим)



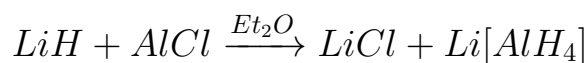
2) Восстановительные свойства



Строение



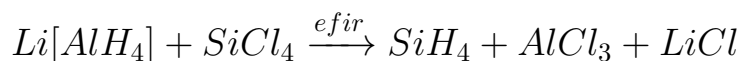
Получение

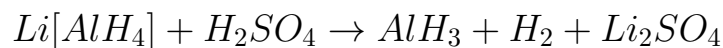


Химические свойства



Сильнейший восстановитель





Строение

$Li[AlH_4]$ - из тетраэдр. группировок AlH_4^- , соединенных мостиковыми атомами Li
 $(AlH_3)_n$ - бесконечный полимерный каркас, октаэдры AlH_6 объединены 6-ю связями $Al - H - Al$

Ga, In, Tl - гидриды неустойчивы, а $M'[MH_4]$, где M' - щелочной, а M = Ga, In, Tl, разлагаются при 0 – 5^{circ}

Вниз по группе падает устойчивость

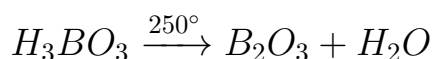
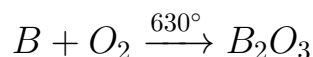
Например при н.у $Ga_2H_6 \rightarrow Ga + H_2$

Химия дигаллана аналогична диборановой

1.11.5. Оксиды и кислоты

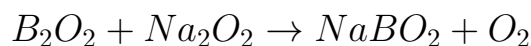
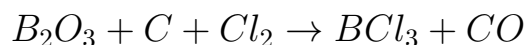
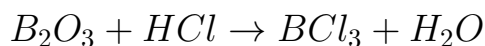
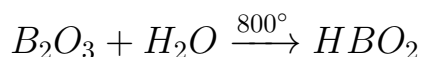
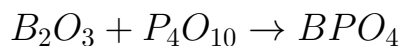


Получение



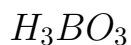
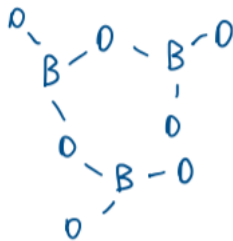
Химические свойства

Кислотный оксид со слабыми признаками амфотерности

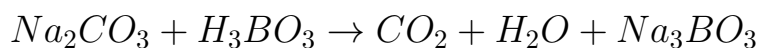
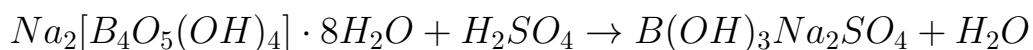


Строение

Построен из плоских треугольников BO_3 , соединенных общими вершинами в 3D-структуру

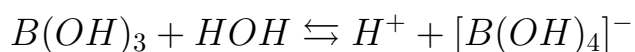


Получение

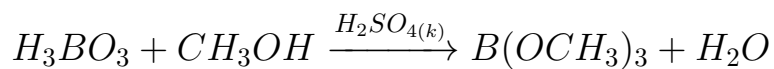


Химические свойства

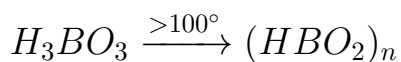
1) Слабая одноосновная кислота



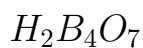
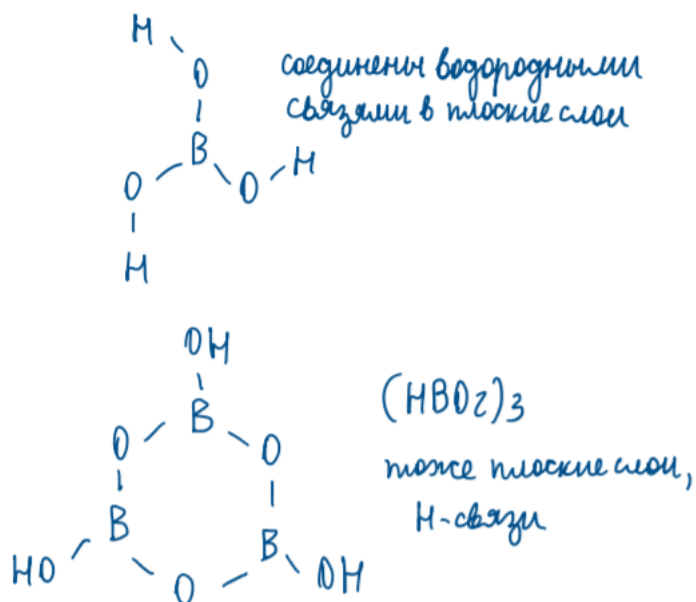
2) Образование эфиров (окрашивание пламя в зеленый)



3) Частичная дегидратация

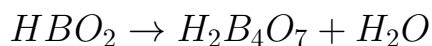
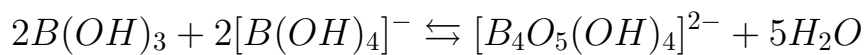


Строение



Получение

1) Процессы поликонденсации

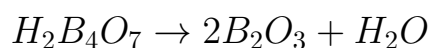


2) Только двузамещенные соли (в растворе только тетрабораны)

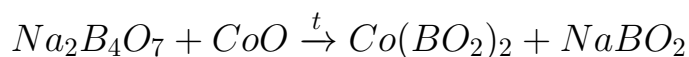
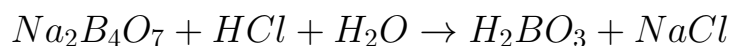
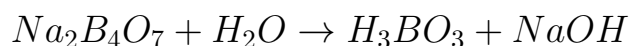
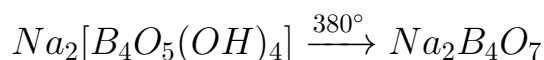
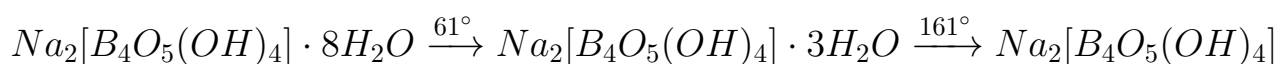


Химические свойства

1) Двухосновная кислота

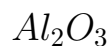
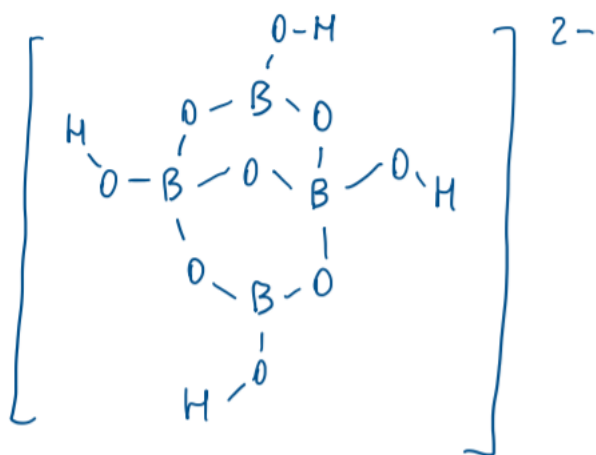


2) Бора

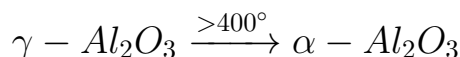
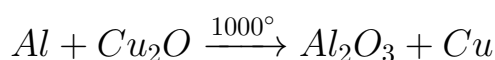
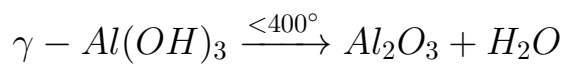


Строение

Минерал бора - содержит четырехъядерные анионы $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, где чередующиеся группы BO_4 и BO_3 связаны общими вершинами



Получение



Химические свойства

1) $\alpha - Al_2O_3$ - химически инертный

2) $\gamma - Al_2O_3$ - химически активный



Превращение в корунд

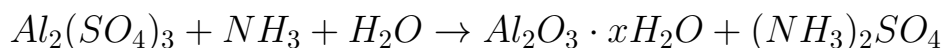
Строение

$\alpha - Al_2O_3, \rho = 4 \frac{g}{cm^3}$ Двухслойная плотнейшая шаровая упаковка из ионов O, в октаэдр. пустотах которой размещены ионы Al

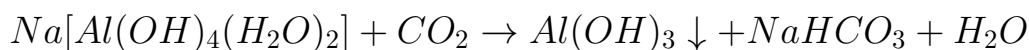
$\gamma - Al_2O_3, \rho = 3,5 \frac{g}{cm^3}$ - кубическая форма

$AlO(OH), Al(OH)_3$

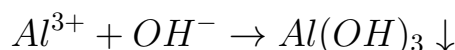
Получение



При старении $Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow AlO(OH)$ - белил



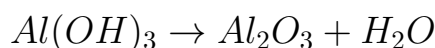
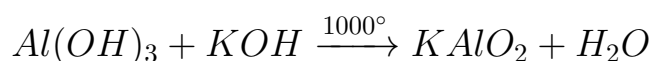
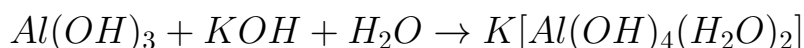
(на холоде $\alpha - Al(OH)_3$ - байерит, в горячем растворе $\gamma - Al(OH)_3$ - гиббсит)



Взаимный гидролиз солей Al^{3+} и солей с анионами $S^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}$

Химические свойства

$Al(OH)_3$ - амфотерный



$AlO(OH)$ - аналогично, но менее реакционноспособен

Строение

$\alpha - Al(OH)_3$ и $\gamma - Al(OH)_3$ - слоистые структуры, состоящие из связанных общими ребрами октаэдров $Al(OH)_6$

(Различие в способе образования стопок из слоев)

$AlO(OH)$ - слоистые структуры, состоящие из связанных общими ребрами октаэдров $Al(OH)_6$; н-связи

$\gamma - AlO(OH)$ - не плотнейшая упаковка

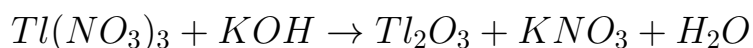
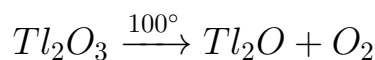
Ga, In, Tl

Оксиды

Ga_2O_3 - похож на Al_2O_3 по структуре и свойствам

In_2O_3 - собственный структурный тип (кубический)

Tl_2O - устойчивый, Tl_2O_3 - сильный окислитель



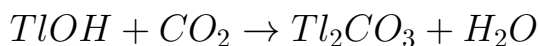
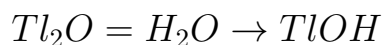
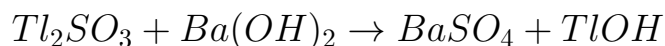
Гидроксиды

$Ga(OH)_3$ - аналогичен по строению и свойствам $Al(OH)_3$

"идеальная" амфотерность: $pK_a = 6,8$; $pK_b = 6,9$

$In(OH)_3$ - более сильное основание, чем $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$

$TlOH$ - сильное основание, ведет себя подобно OH^- ЩМ



$Tl(OH)_3$ крайне неустойчив

1.11.6. Галогениды

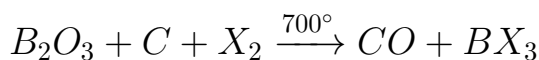
BX_3

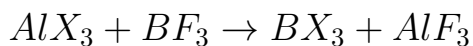
Получение

BF_3 :



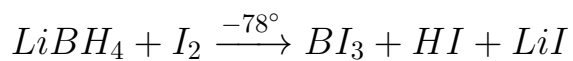
BCl_3, BBr_3





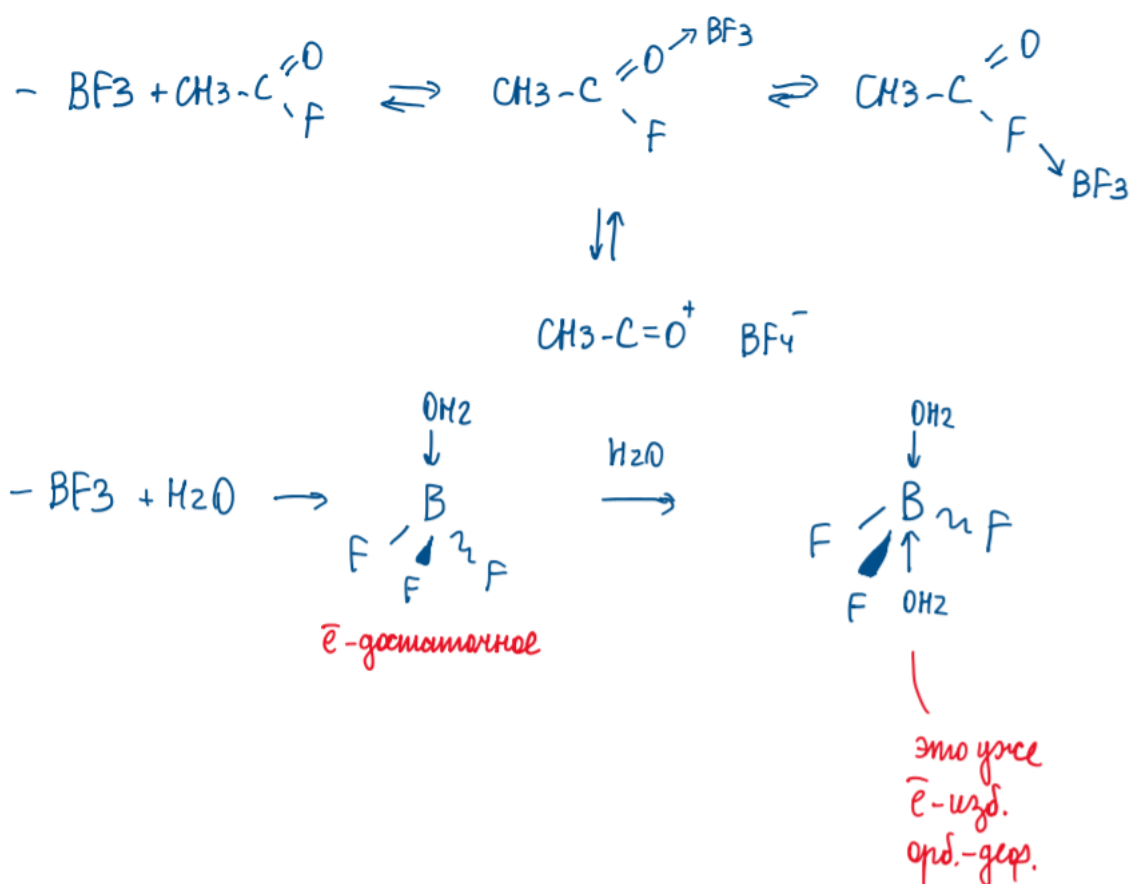
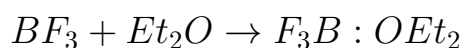
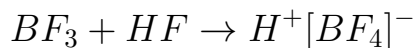
-Прямой синтез

BI_3

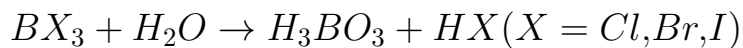
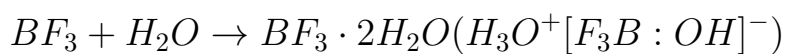


Химические свойства

Сильные кислоты Льюиса, следовательно легко взаимодействуют с донорами электронов, например



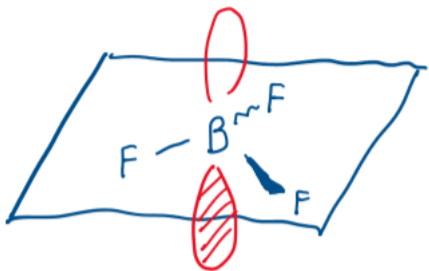
Гидролиз (H_2O много, в отличие от прошлой реакции)



Строение

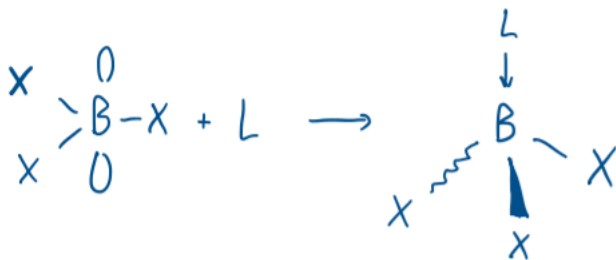
В газовой фазе и в растворах - плоские (D_{3h})
 Могут быть неплоские в кристаллах

У В не 8, а 6 электронов, есть свободная р-орбиталь \Rightarrow электроннодефицитные, орб. - избыточные



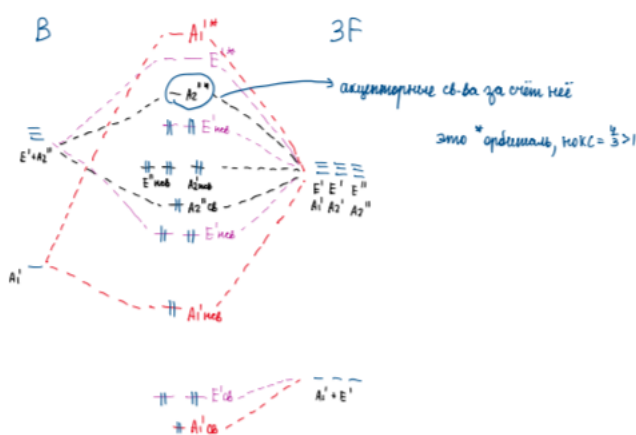
Мономерные соединения (но BH_3 - димер (B_2H_6))

При взаимодействии BX_3 и лиганда образуется тетраэдрическая структура, Добавление лиганда ликвидирует электроннодефицитность



МО на примере BF_3 :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$2s(B)$	1	1	1	1	1	A_1'
$\begin{cases} 2p_x(B) \\ 2p_y(B) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	E'
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	A_2''
$3x \quad 2s(F)$	3	0	1	3	0	$E' + A_1'$
$3x \quad 2p_x(F)$	3	0	1	3	0	$E' + A_1'$
$3x \quad 2p_y(F)$	3	0	-1	3	0	$E' + A_2'$
$3x \quad 2p_z(F)$	3	0	-1	-3	0	$E'' + A_2''$

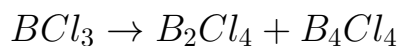


Существуют низшие галогениды:

B_2X_2 ($X = F, Cl, Br, I$) и B_nX_n ($X = Cl, n = 4, 7, 12$)

Есть связь В-В

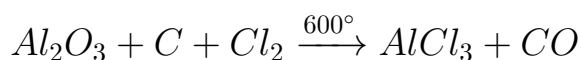
Малоустойчивы, кроме B_4Cl_4



AlX, AlX_3

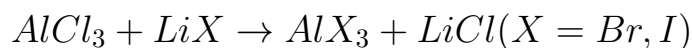
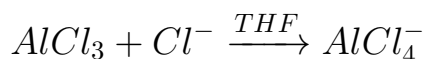
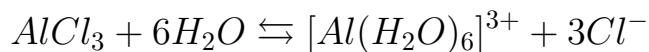
Получение

Прямое воздействие



Химические свойства

Образует гидраты и комплексы



В газовой фазе есть AlX

В твердом состоянии неустойчивы



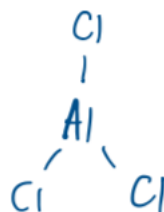
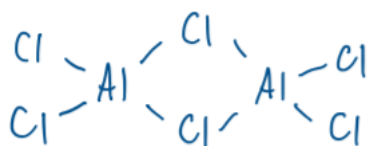
Строение

Образуют димеры $(AlX_3)_2$

Вообще X может быть не только галоген, но и R или OR, т.к. тригалогениды проявляют свойства кислот Льюиса.

$AlCl_3$: К.Ч.(Al) = 6

Слои из октаэдров $AlCl_6$, соединенные общими ребрами Al_2Cl_6 устойчивы до 230° , выше - $AlCl_3$

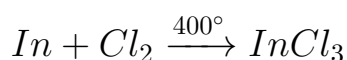


$AlX_3 (X = F, Br, I)$ - из молекул Al_2X_6 , составленных из двух искаженных тетраэдров с общим ребром

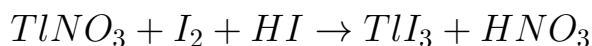
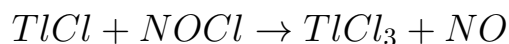
Ga, In, Tl

Тригалогениды:

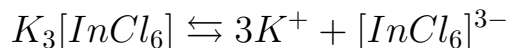
1) Все MX_3 (не $TlCl_3, TlBr_3, TlI_3$) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов



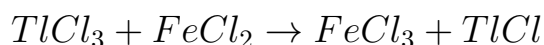
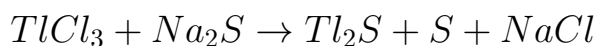
2) Получение $TlCl_3, TlI_3$



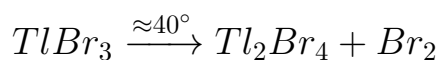
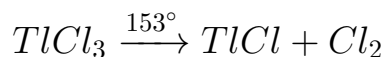
3) Не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



4) TlX_3 - сильные окислители



5) TlX_3 - легко разлагаются при нагревании



Низшие галогениды:

1) Все MX известны (кроме GaF, InF)

2) Только TlF хорошо растворим в воде

3) GaX, InX диспропорционируют при нагревании



4) TlX - устойчивые ионные галогениды, аналогично ЩМ

5) TlX, InI не гидролизуются

6) у TlX нет устойчивых комплексов



7) Известны M_2X_4 $M[MX_4]$

TlF - структура $NaCl$

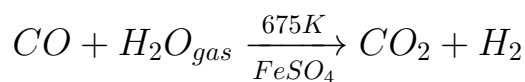
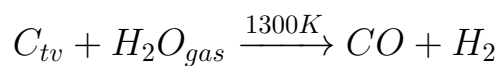
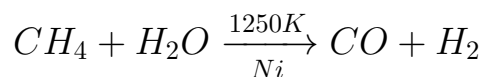
$TlCl, ClBr, TlI$ - структура $CsCl$

1.12. Соединения элементов 1 группы, способы получения, химическое поведение, электронное строение и структура в различных фазах.

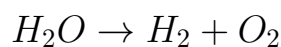
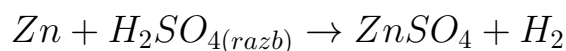
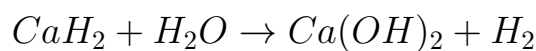
1.12.1. H_2

Получение

1) В промышленности



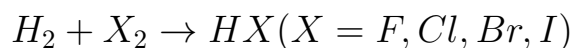
2) В лаборатории



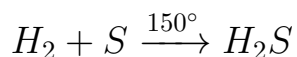
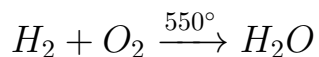
Химические свойства

Реакционная способность низка

1) С галогенами

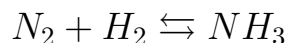


2) С O_2 и S



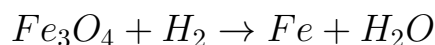
3) С N_2

Процесс Боша-Хабера



$p = 200$ атм, $T = 450^\circ C$, кат. смесь $Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O + SiO_2$

4) Восстановление MeO



5) С Me - до гидридов

6) С соединениями, содержащими двойную связь (катализатор - поверхность металла)

Строение

Солнце и звёзды - атомарное состояние

Межзвёздное пространство - частично ионизированные двухатомные молекулы

Верхние слои атмосферы Земли - простое вещество (следствие количества)

Атмосфера Юпитера/Сатурна - ионы H_3^+ ; металлический водород

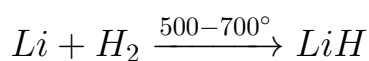
Большая часть на Земле - связан с водой



1.12.2. Гидриды

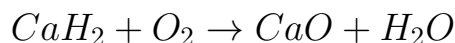
Ионные(солеобразные) - наиболее электроположительные Me (Щ и ЩЗ)

Получение

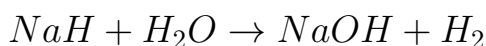


Химические свойства

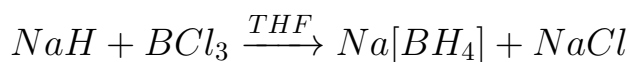
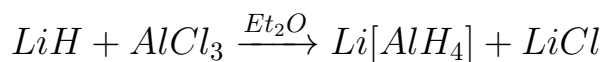
1) Воспламеняются при растирании на воздухе



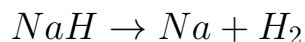
2) Легко разлагаются водой



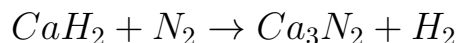
3) С кислотами Льюиса



4) Термическое разложение



5) С N_2



Строение

Кристаллическая решетка типа NaCl

При н.у. - устойчивы, при нагревании - разложение без плавления (Кроме LiH , CaH_2)

Ковалентные

Ковалентные - состоят из молекул или имеют полимерное строение

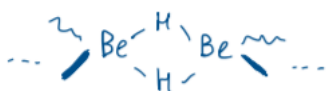
Молекулярное строение - гидриды неметаллов (13-17 группа)

Газы или летучие жидкости (зависит от элемента)

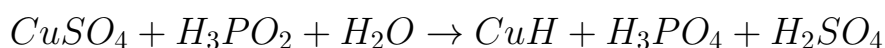
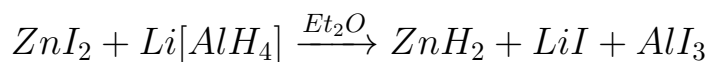
Разлагаются при нагревании, высокая реакционная способность, сильные восстановители

Полимерное строение - Be, Mg, Al, Zn,...

Гидрид-ионы мостиковые, образуются $zs2e$ - связи



Получить прямым синтезом, как правило, нельзя



Устойчивы к действию влаги и разбавленных кислот

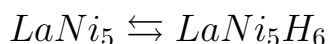
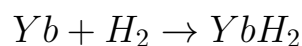
Металлические

Металлические гидриды часто по физ.свойствам напоминают металлы.

Нестехиометрические составы

Очень прочная хим.связь, это примеры гипервалентных соединений

Способны поглощать большое количество H

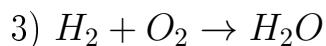


1.12.3. H_2O

Способы получения

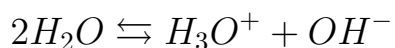
1) Продукт в огромном количестве реакций

2) Физические методы (дистилляция)

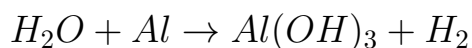


Химические свойства

1) Автопротолиз



2) Окислитель



4) Восстановитель



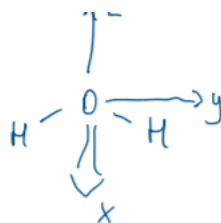
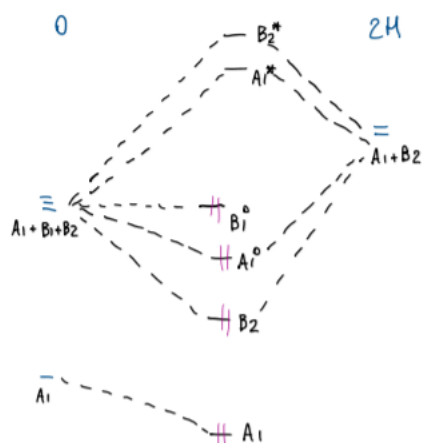
Электронное и геометрическое строение

а) Лёд - гексагональная структура, каждая молекула воды связано с 3 соседними через н-связи; образуется прочный каркас; каждая молекула H_2O участвует в образовании двух н-связей, используя обе НЭП

б) $0 < t < 4$ плавление приводит к частичному разрушению каркаса, молекулы H_2O попадают в пустоты, и плотность растет (при $4^\circ C$ максимум)

в) $4 < t < 100$ межмолекулярное взаимодействие за счет одной НЭП на B_1^0 ; каждая молекула связана с тремя соседними

г) Пар - в основном, неассоциированные молекулы H_2O и лишь немного димеров $(H_2O)_2$

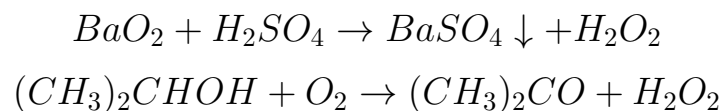


дипольность,
малое основание
малая

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$s(o)$	1	1	1	1	A_1
$p_x(o)$	1	-1	1	-1	B_1
$p_y(o)$	1	-1	-1	1	B_2
$p_z(o)$	1	1	1	1	A_1
$2s(H)$	2	0	0	2	A_1+B_2

1.12.4. H_2O_2

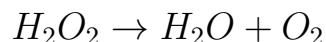
Методы получения



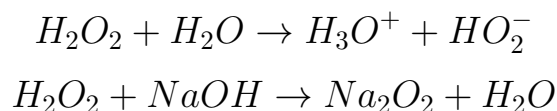
Окисление гидроантрахинонаксилородом воздуха в органическом растворителе

Химические свойства

1) Разложение

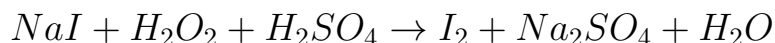


2) Слабая кислота

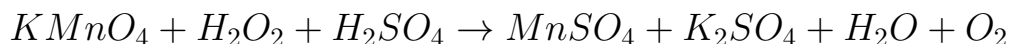


3) *Red/ox* свойства

- сильный окислитель в кислой среде



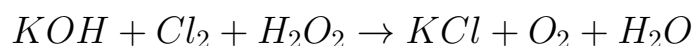
- Восстановитель в кислой среде



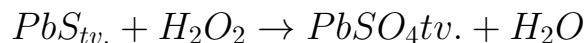
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

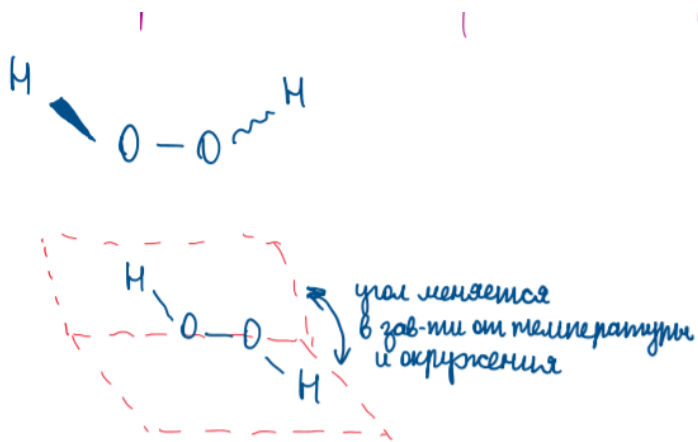


Электронное и геометрическое строение

Строение обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами e^- O и e^- связи $O-H$

Молекула сильно полярна

НЭП 0 \Rightarrow Д/А связи

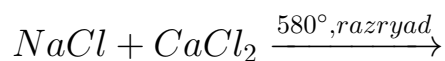


1.12.5. Металлы

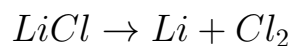
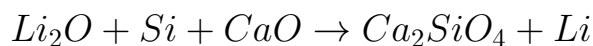
Получение

Na

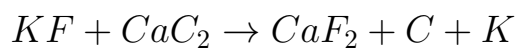
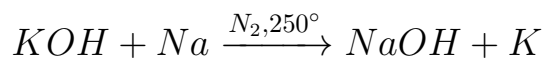
Процесс Даунса:



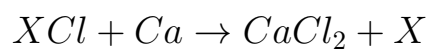
Li



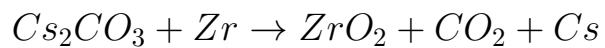
K



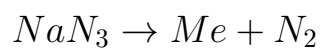
Cs, Rb = x



Cs

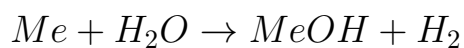


Все кроме Li



Химические свойства

1) С H_2O - бурно для всех Me



2) Горение - всегда до смеси оксидов; основные компоненты:

$Li - Li_2O, Na - Na_2O_2, X - XO_2 (X = K, Cs, Rb)$

3) Образование озонидов

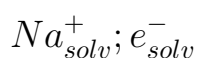
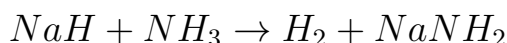


4) С Hal - бурно

5) С H_2 - образование солеобразных гидридов

6) С кислотами

7) Растворение в $NH_3(lig)$

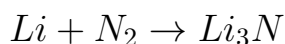


Для стабилизации (испарения NH_3 и сохранения электроида) используют краун-эфиры

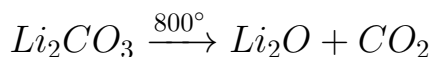
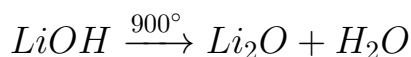
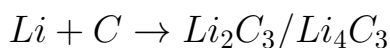
Менее может иметь с.о. -1

Особые свойства Li

1) С N_2



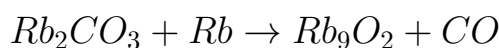
2) С



3) Не образует квасцов, образует литиорганику

Особые свойства Rb и Cs

1) Образование субоксидов



$(Rb_6O; Cs_{11}O_3, Cs_4O; Cs_7O)$

Строение

Твердая фаза - объемно-центрированная кристаллическая решетка с металлическим типом хим.связи

Раствор - сольватированные ионы $[M(H_2O)_n]^+$

Прочность удерживания зависит от поляризующей способности Me^+

Например $n(Li)=4, n(Cs)=12$

Газ - атомы или двухатомные молекулы

1.12.6. Оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды

Получение

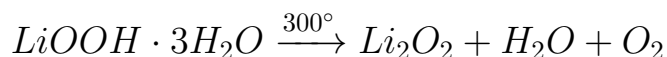
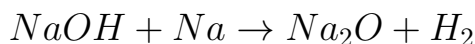
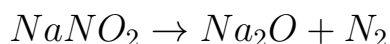
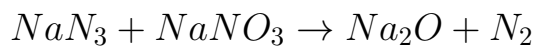
1) $Me + O_2$

Горение - всегда до смеси оксидов; основные компоненты:

$Li - Li_2O$; $Na - Na_2O_2$; $X - XO_2$ ($X = K, Cs, Rb$)

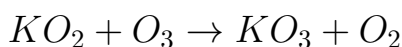
2) Разложение пероксидов в вакууме или инертной атмосфере

3) $Me/MeN_3 + MeNO_2/MeNO_3(t^\circ)$



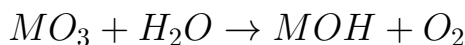
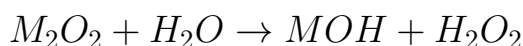
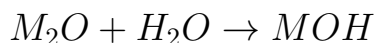
4) $XO_2 + O_3 \xrightarrow{\leq 20^\circ} X_2O$ ($X = K, Cs, Rb$)

5) Получение озонидов

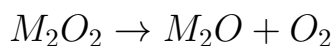


Химические свойства

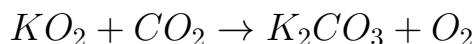
1) С H_2O



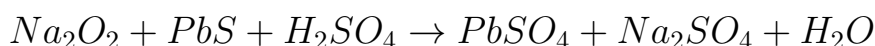
2) Разложение при нагревании пероксидов, надпероксидов и озонидов



3) Пероксиды и надпероксиды с CO_2



4) Пероксиды, надпероксиды и озониды - сильные окислители





Строение

- 1) Ионная кристаллическая решетка
- 2) $Me_2O_2 [O_2]^{2-}$ - диамагнитный
- 3) $MeO_2[O_2]^{-}$ - парамагнитный

1.12.7. Гидроксиды

Получение



Химические свойства

- 1) Растворимы в воде (не LiOH)
- 2) Плавятся без разложения (но: $LiOH \xrightarrow[H_2]{800^\circ} + Li_2O + H_2O$)
- 3) С кислотами и кислотными оксидами
- 4) С Zn, Be, Al (до комплекса H_2)
- 5) С Cl_2, S, P (диспропорционирование)

Строение

Все едкие щелочи образуют устойчивые гидраты, некоторые из них выделены в твердой фазе

Например, $LiOH \cdot H_2O$ построен из двойных цепочек

1.12.8. Соли

Большинство солей элементов 1 группы хорошо растворимы в воде, кроме солей $Li(F^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-})$, солей K^+, Rb^+, Cs^+ с крупными анионами ($ClO_4^-, [PtCl_6]^{2-}, [PMo_{12}O_{40}]^{3-}, [SiW_{12}O_{40}]^{4-}$)

Нерастворимы соли $Na^+ : Na[Sb(OH)_6], NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O, (M = Mg, Zn)$

Важное значение имеет пищевая сода $NaHCO_3$

Производство по методу Сольве:



Кристаллы - комплексы щелочных металлов с N-, O-донорными полициклическими лигандами (криптанами), по сравнению с краун-эфирами > эффективно окружают Me^+ и более селективны

Ионы Me удалось стабилизировать в алкалидах - соединений с криптанами (ионная структура)

При высокой концентрации криптанда образуется электриды - в их структуре в пустотах катионной решетки находятся сольватированные электроны

1.13. Инертные газы и их соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

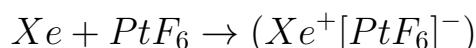
1.13.1. Простые вещества

Получение

- 1) He, Ar - из природного газа, после сжижения остальных компонентов
- 2) Ne - остаток после сжижения воздуха
- 3) Kr, Xe - селективная адсорбция воздуха углём

Химические свойства

- 1) Очень низкая химическая активность (вниз по группе растёт) (He, Ne, Ar настолько высокие потенциалы ионизации, что истинных хим. соединений не образуют)
- 2) Не поддерживают горения и не возгораются при н.у.
- 3) Реакции Xe:

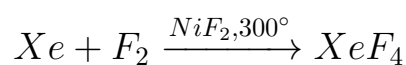
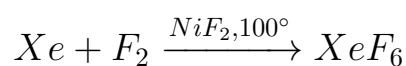
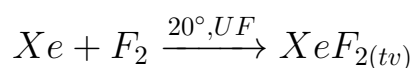


По аналогии с реакцией, где вместо Xe был взят O₂

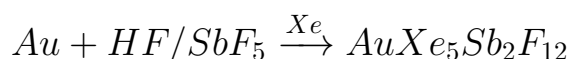
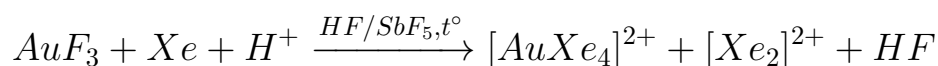
Реально получается молекулярный ион [XeF]⁺

В итоге смесь [XeF]⁺[PtF₆]⁻ + [XeF⁺][Pt₂F₁₁]

С F₂



С Au³⁺ (как сильный акцептор)



1.13.2. Короткоживущие ионы, содержащие Ng

В газовой фазе встречаются:

HeH^+ , ArH^+ - молекулярные ионы ($KC=1$, но малоустойчивы из-за малой поляризации)

Гомоатомные катионы (уменьшение устойчивости вниз по группе) He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ ,

Очень большая длина связи (> 3 А, для He_2^+

Существуют, т.к на разрыхляющих орбиталях на 1 электрон меньше, чем на связывающих

1.13.3. Клатраты Ng

Построен по типу "гость-хозяин"

Ng "гость" заключенный в решетку "хозяина не связанный с ним ковалентными связями

Получение совместной кристаллизацией при высоком давлении

Образование и устойчивость определяются комплементарностью гостя и хозяина (соответствие формы и размера полоски каркаса хозяина размеру сферическому атома Ng)

Типы клатратов Ng

а) С H_2O

$24Ng_x136H_2O$ - Ar-Rn

$8Ng_x46H_2O$ - Ar-Rn

б) С гидрохиноном

$Ng_x3C_6H_4(OH)_2$ - Ar-Xe

в) С $PhOH$

$Ng_x4C_6H_5OH$ - Xe, Rn

$Ng_3C_6H_5OH$ - Ar, Kr

г) С пара- $Ph(OH)Cl$

$Ng_x3C_6H_4Cl(OH)$ - Xe, Rn

д) с $PHCH_3$

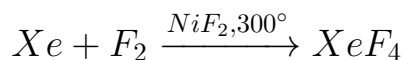
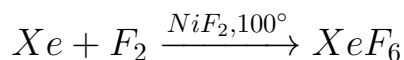
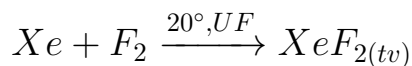
$Ng_x2C_6H_5CH_3$ - Rn

He - настолько маленький, что не способен удерживаться в полостях, клатратов нет

1.13.4. Истинные химические соединения

Фториды Хе - наиболее стабильные соединения

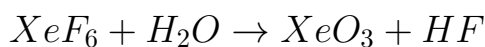
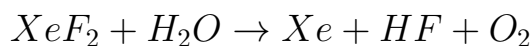
Получение



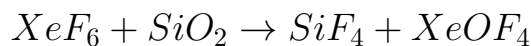
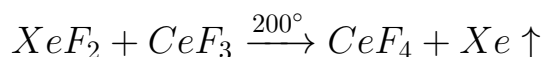
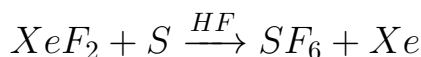
Разделение разгонкой или комплексообразованием

Химические свойства

1) Гидролиз



2) Сильные окислители, фторирующие агенты

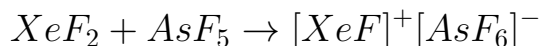


3) Доноры или (реже) акцепторы F^- -анионов



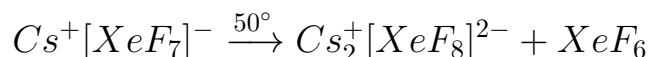
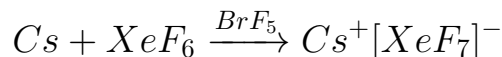
4) С ΘF_5 ($\Theta = P, Sb, As, Pt$) и др. типичными кислотами Льюиса

XeF_2 дает соли $[XeF]^+[MF_6]^-$ или $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$



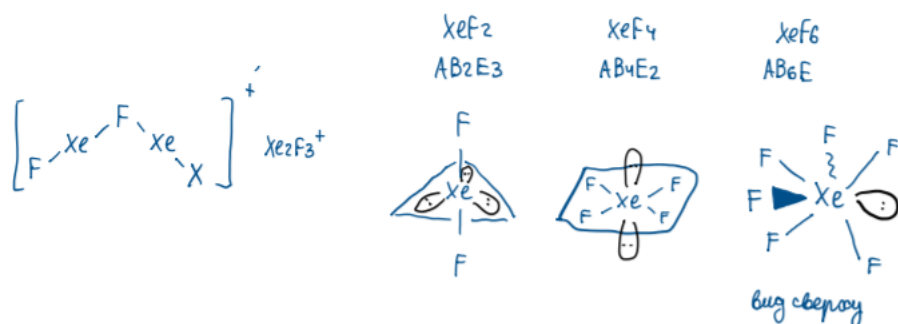
Независимо от валентности Хе, образуется чаще всего $[XeF]^+$, т.к. $E(Xe-F)$ относительно невелика, и переход из одного валентного состояния в другое происходит легко

5) Акцепторные свойства (сфторидами тяжелых ЩМ - Cs или Rb)

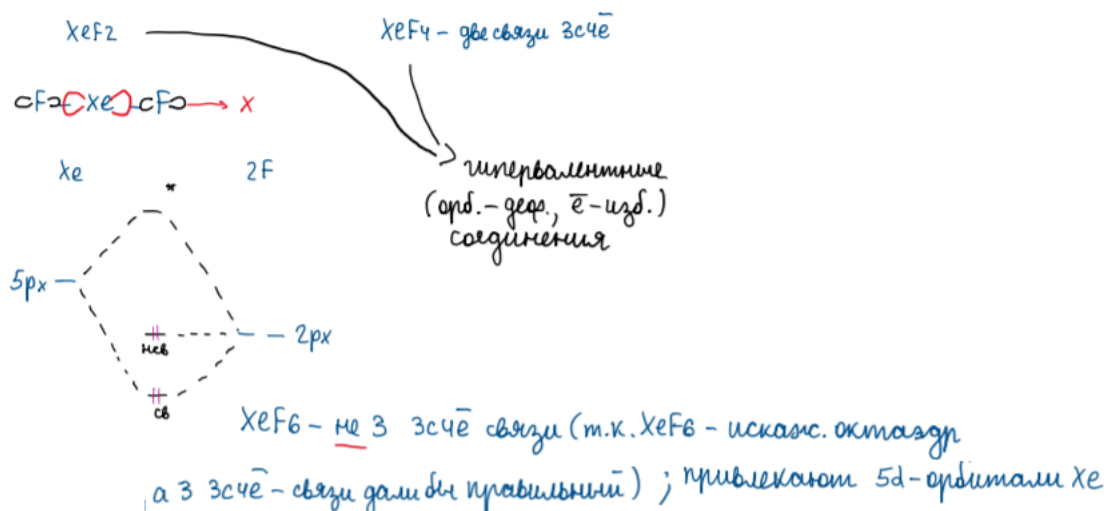


Строение

XeF_2 - линейный, XeF_4 - квадратный, XeF_6 - искаженный октаэдрический (предсказывается по Гиллеспи)

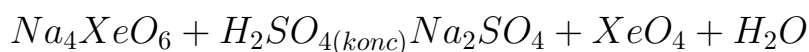
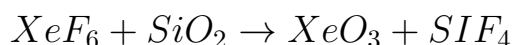
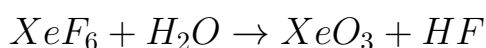


Для объяснения э. строения ВММО используются Зсчс связи:



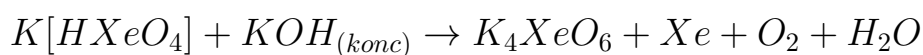
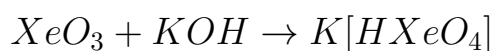
2 оксида XeO_3 и XeO_4 - оба неустойчивы и легко взрываются

Получение



Химические свойства

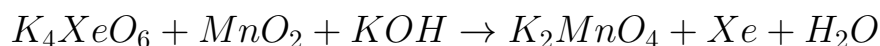
XeO_3



H_2XeO_4 - ксеноновая кислота, соли ксенаты

H_4XeO_6 - перксеноновая кислота, соли перксенаны

K_4XeO_6 - окислитель в реакциях

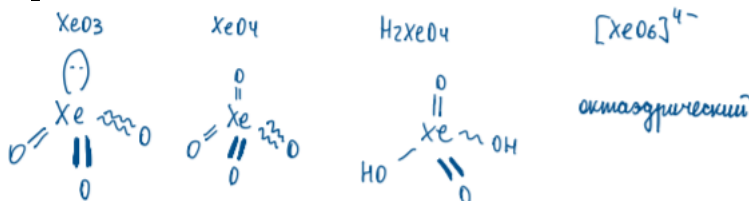




XeO_4 и XeO_6^{4-} - одни из самых сильных окислителей в растворах

В растворах BrF_5 , HF - более устойчив

Строение

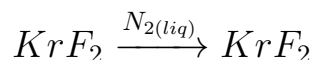


Соединения Rn, Kr

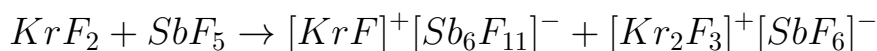
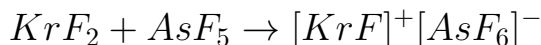
Соединения Rn не изучены (радиоактивен)

Соединения Kr крайней неустойчивы, известен только KrF_2 и его производные

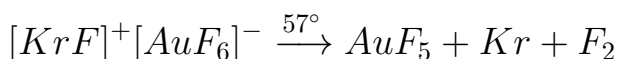
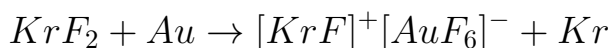
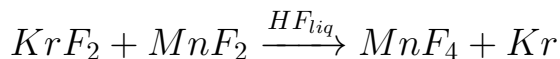
Получение



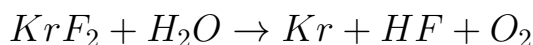
Химические свойства



Более сильный окислитель, чем XeF_2



С H_2O (бурно, выше 10°)



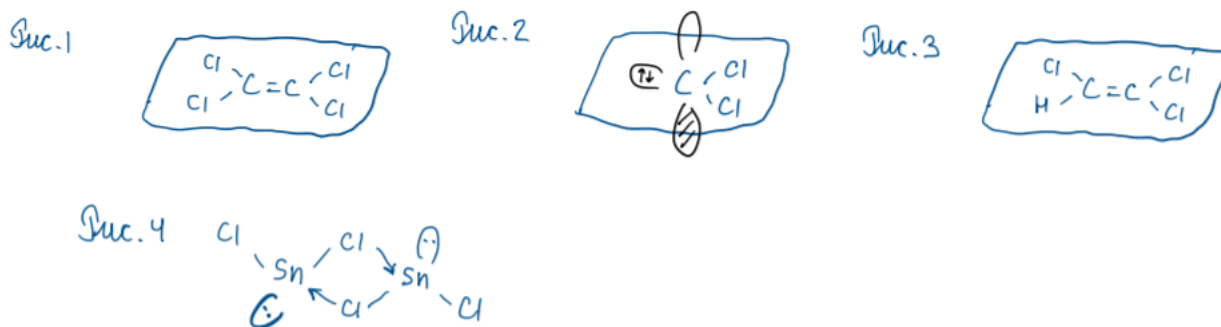
Разложение со взрывом на простые вещества при резком нагревании

1.14. Соединения с кратными связями элемент - элемент, особенности их химических свойств, структуры, электронного строения.

Начнем рассмотрение соединений с кратной связью элемент-элемент с примера тетрахлорэтилена (молекула плоская) (рис. 1). Он образуется из двух

молекул I_2 (рис.2), дихлоркарбена, которое является производным очень высокореакционноспособных соединений - карбенов. Дихлоркарбен CCl_2 существует только в синглетном состоянии. Заметим, что важен трихлорэтилен - его используют в химчистке как сухое очищающее средство, оно дешевле и лучше очищает (рис. 3).

Теперь посмотрим, как устроен $SnCl_2$ в газовой фазе и кристалле. Оказывается, что он не образует соединений с кратной связью, подобно дихлоркарбену, но молекулы ассоциированы донорноакцепторными связями (рис. 4).



Чтобы синтезировать молекулы с кратными связями, были предложено использовать заместители: водород (ничего не получилось, быстро отказались) и такие крупные органические лиганды, которые не способны выступить в качестве мостиковых групп.

$R_2\dot{E}=ER_2$ Использование органических заместителей исключает образование донорно-акцепторных связей, что характерно для соединений с мостиковыми лигандами, где нет кратных связей. В случае использования органических заместителей возможны два варианта: либо молекула димеризуется с кратной связью, либо образует полимер с одинарными связями. То есть, в димере есть и сигма-, и пи-связи, а в полимере лишь сигма.

Эксперименты показали, что если использовать такой маленький заместитель, как CH_3 , то происходит образование полимерных структур. Поэтому берут очень большие заместители. В таком случае молекула будет существовать либо как $R_2\dot{E}$ (радикал), либо как димер, но никак не полимер из-за нарастания стерического напряжения. Такой подход к синтезу соединений называют кинетической стабилизацией. В настоящее время известно около 30 таких подходящих заместителей. Примеры на рис. 5. Одна из схем синтеза представлена на рис. 6.

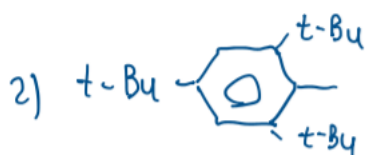
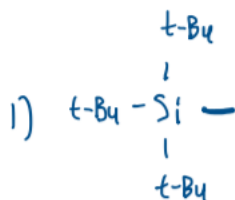
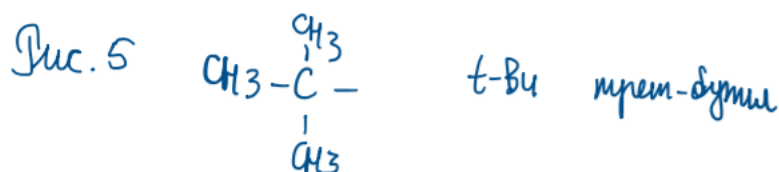
Если посмотреть на данные по энергиям и длинам двойных связей для элементов четвертой группы, то выяснится, что выигрыш в энергии за счет образования двойной связи падает вниз по группе, причем выигрыш у углерода сильно больше, чем у остальных элементов, и это несмотря на то, что углерод - самый маленький и, казалось бы, должны возникать стерические затруднения. У свинца выигрыша за счет образования двойной связи вообще нет. Естествен-

но, что длины двойных связей короче, чем длины одинарных связей, так как они прочнее (но у свинца двойная связь длиннее).

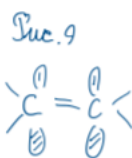
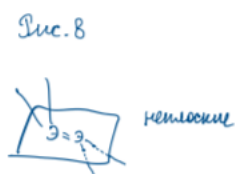
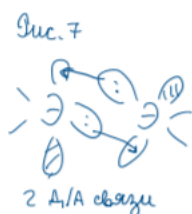
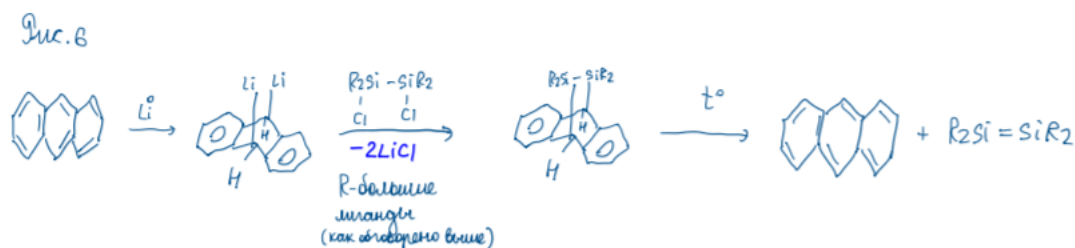
Важно понимать, что если мы вычтем энергию одинарной связи Э-Э из энергии кратной связи Э=Э, то мы не получим энергию той «второй палочки». Это так, потому что длины двойной и одинарной связи не равны. Чтобы отдельно вычислить энергию второй связи, надо прибегнуть к вычислительным методам квантовой химии. В таблицах, энергия связи Э=Э - это энергия, которая отвечает тому, чтобы разорвать и первую, и вторую связь вместе, а не какую-то одну.

Получается, что соединения с кратными связями для непереходных элементов нехарактерны, исключение составляют соединения элементов второго периода.

Если посмотреть на электронную структуру карбеноподобных частиц (рис. 7), то видно, что между элементами образуются две связи. Однако это не сигма- и пи-связь, а это две донорноакцепторные связи. Такие соединения не являются плоскими: пара заместителей одного элемента лежит выше плоскости Э=Э, а пара другого - ниже (рис. 8).



А вспомнив, что у каждого $t\text{-Bu}$ есть по 3 CH_3 , можно внести каждого CH_3 навесить $t\text{-Bu}$.



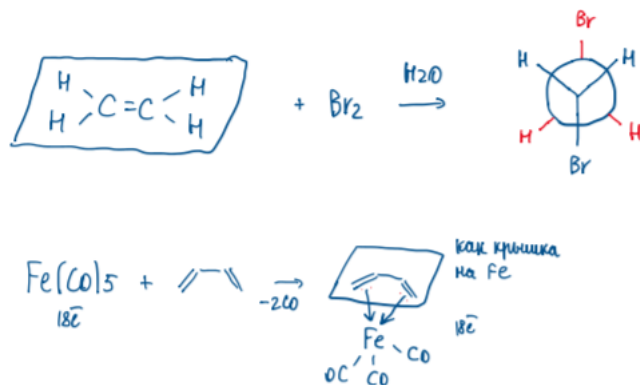
Что касается аналогичных рядов для элементов 5, 6, 7 групп, то закономерности там схожи, но это изучено гораздо меньше, потому что проще рассматривать образование кратных связей на примере 4 группы (тут по школьной, короткопериодной таблице Менделеева)

Что касается тройных связей, то, оказывается, они известны только у углерода - это ацетилен и его производные, они линейные. Если даже пытаться оставить один заместитель у других элементов, то там просто сохранится валентность = 2.

Дадим объяснение характерности для углерода кратных связей. У элементов второго периода p-орбитали, направленные перпендикулярно линии связи Э-Э, достаточно толстые при короткой длине связи. Поэтому их перекрывание хорошее. Тем не менее, для более электроотрицательных элементов (азот и кислород) их электронные пары начинают сильнее отталкиваться, что дестабилизирует связь, делает ее энергию меньше (по модулю), несмотря на более короткие связи. Рассматривая соединения углерода, заметим, что если на p-орбиталях углерода будет по одному электрону (рис. 9), то, за счет хорошего перекрывания, произойдет образование пи-связи. Если будет по два электрона, то они будут сильно отталкиваться, что дестабилизирует двойную связь.

Вниз по группе, важно, что p-орбитали растут в основном в длину, а в ширину почти не растут (рис. 10). Поэтому образование пи-связи не происходит, даже если электронов мало, а также тогда, когда их много - на самом деле, эти орбитали меньше чувствуют друг друга. Так, к примеру, в молекуле S8 нет двойных связей, хотя у каждой серы есть по две НЭП. НЭП разных атомов просто друг другу не мешают. Поскольку перекрывание там не очень хорошее, то система останавливается на образовании только сигма-связей.

Что касается химических свойств, то для соединений с кратной связью характерны реакции присоединения по двойной связи с ее разрушением; повышенной электронной плотностью двойной связи такие соединения могут садиться на какие-нибудь акцепторные центры (рис. 11).



1.15. Особенности химического поведения орбитальнодефицитных соединений, их связь с электронным строением.

Метод валентных связей имеет некоторые недостатки. В частности, с помощью данного метода трудно объяснить нарушение правила инертного газа для PCl_5 - у фосфора здесь 10 электронов. Метод валентных связей можно рассматривать как выражение идей Льюиса в терминах волновой механики, а по Льюису каждый атом делит электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами.

Вместе с тем, известно, что существует довольно много соединений, у которых нарушено правило инертного газа, но они устойчивы. Например, для гексафторсиликат-аниона у кремния 12 электронов, хотя соли с таким анионом очень устойчивы (рис. 1). Встречаются даже экзотические примеры, как силотран (рис. 2). В окружении кремния там 10 электронов. В продукте реакции взаимодействия нитрата серебра в пиридине с иодом, у иода 10 электронов (рис. 3).

Попытки объяснить строение PCl_5 с помощью идей sp^3d -гибридизации не выдерживают никакой критики, ведь 3d-орбитали находятся даже выше по энергии, чем 4s.

Лучше всего такие молекулы рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей. Молекула PCl_5 (PF_5 тоже) представляет собой тригональную бипирамиду (рис. 4). Из геометрии понятно, что, вообще говоря, атомы хлора не эквивалентны друг другу, ведь есть три экваториальных атома и два аксиальных атома хлора. Более того, расстояния фосфор-аксиальный хлор больше, чем фосфор-экваториальный хлор. Кстати, так как молекулы колеблются, то положение плоскости может измениться, и аксиальные атомы перейдут в экваториальные, или наоборот. Это псевдопревращения Берри. Из-за колебательных процессов, реально атомы усредняются и становятся одинаковыми.

Если рассмотреть взаимодействие фосфора с тремя экваториальными атомами хлора, то видно, что у каждого хлора становится по 8 электронов, а у

фосфора остаётся ещё одна рz-орбиталь и ещё два своих электрона (рис. 5). На оставшуюся систему из фосфора и двух аксиальных атомов хлора приходится 3 орбитали и 4 электрона. Понятно, что существует только три комбинации перекрытия трёх орбиталей (рис. 6). Это связывающая и разрыхляющая орбитали, но есть ещё несвязывающая орбиталь. Получается, что из симметрии «место» для такой орбитали в молекуле нашлось, и молекула может удерживать там электроны, хоть они и не вносят никакого вклада в связывание - «сколько выиграли, столько и проиграли». Так как 3 атома удерживаются только 2 электронами (на связывающей орбитали), то связь длиннее. Естественно, что электроны можно расставить только так, как показано на рис. 7. В итоге имеем, что у атома фосфора недостаточно орбиталей. Поэтому такие соединения называются орбитальнодефицитными электроноизбыточными.

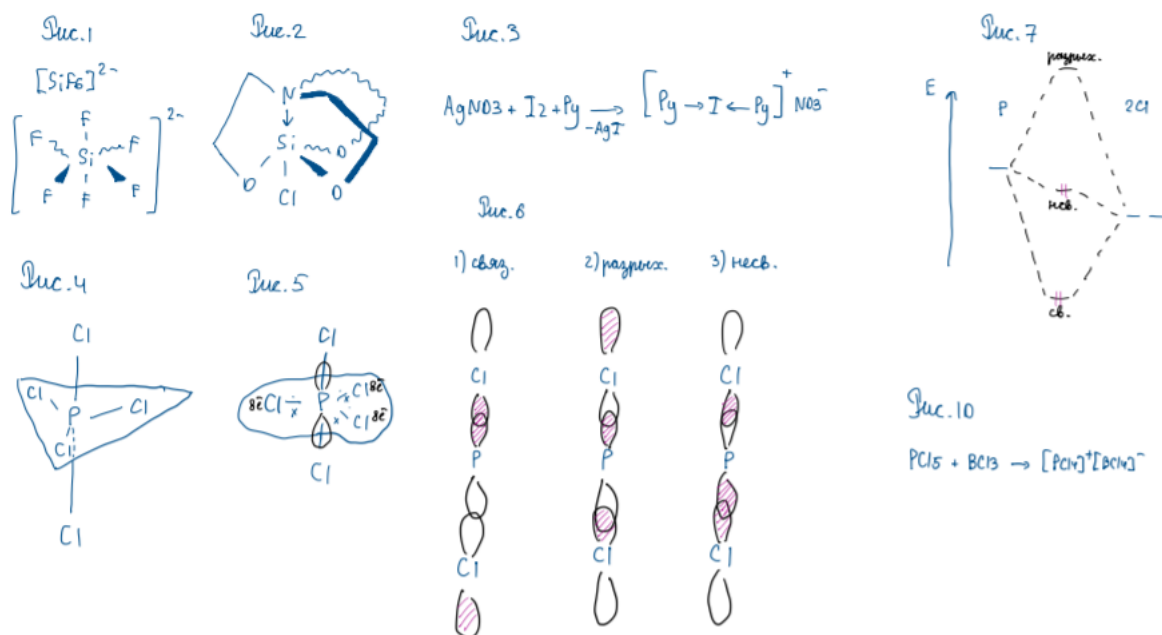


Диаграмма МО, учитывающая пять орбиталей фтора в PF_5 , направленные к атому фосфора, приведена на рис. 8.

Рис. 8



\Rightarrow аксиальные связи < прочные и > длинные

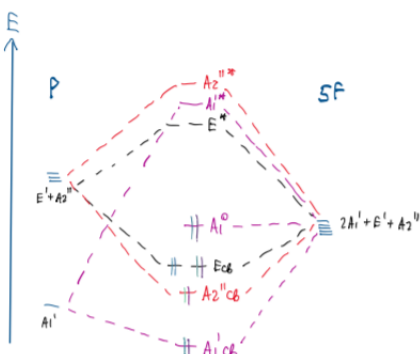
вакцир атома P 10e
орбитально-э-эф.

$$n(A_1') = \frac{1}{12}(5+4+3+3+9) = 2$$

$$n(E') = \frac{1}{12}(10+4+6) = 1$$

$$n(A_2'') = \frac{1}{12}(5+4-3-3+9) = 1$$

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ_h	2S ₆	3C _{2v}	
P:	5	1	1	1	1	1	A_1'
$\{P_x, P_y\}$	2	-1	0	2	-1	0	E'
P_z	1	1	-1	-1	-1	1	A_2''
$\times 5F$:	5	2	1	3	0	3	$2A_1' + E' + A_2''$



диаминина

$$PC = \frac{8}{2} = 4$$

$$KC = \frac{4}{5}$$

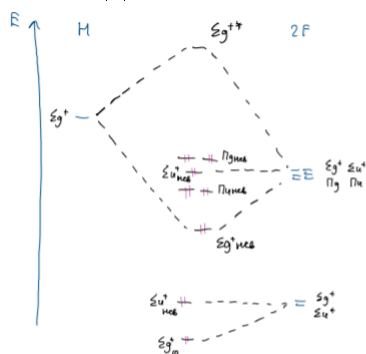
$$PC_{p-Feq} = 3, KC_{p-Feq} = 1 \quad (A_1'cb, E'cb)$$

$$PC_{p-Fax} = 1, KC_{p-Fax} = \frac{1}{2} \quad (A_1'cb, A_2''cb)$$

Заметим, что три комбинации перекрывания орбиталей существует и для центральных атомов с s-орбиталью, например, в HF_2^- . Это очень устойчивый молекулярный ион, хоть у водорода 4 электрона (правило инертного газа для него - 2 электрона). Диаграмма МО для такого аниона представлена на рис. 9. В вышеупомянутом гексафторсиликат-ионе (октаэдрическое строение) имеется три (по каждой оси) таких Зс4е-взаимодействия

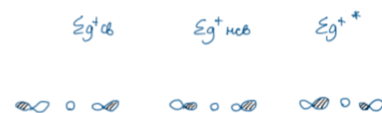
Рис. 9 HF_2^-

D _{∞h}	E	2C _∞	∞C ₂	σ_h	σ_v	σ_d	
1s(H)	1	1	1	1	1	1	Σ_g^+
2s(F)	2	2	2	0	0	0	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
$2x \{2p_x(F), 2p_y(F)\}$	4	$4\cos^2\theta$	0	0	0	0	$\Pi_g + \Pi_u$
$2p_z(F)$	2	2	2	0	0	0	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$

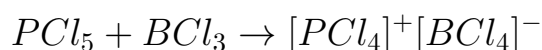


$$PC = 1$$

$$KC = \frac{1}{2} \text{ (на стабильно (Зс4е-связи))}$$



Из вышеперечисленных особенностей электронного строения следуют некоторые химические особенности. Такие молекулы являются основаниями Льюиса, то есть, донорами электронной пары. Во-первых, если молекула отдаст электронную пару с несвязывающей орбитали, порядок её связывания не изменится. Во-вторых, если у молекулы было 10 электронов (тот же PCl_5), то в результате образуется очень устойчивая восьмиэлектронная система. Пример реакции:



1.16. Особенности химического поведения электронодефицитных соединений, их связь с электронным строением.

Рассмотрим соединения бора типа BX_3 (рис. 1). В газовой фазе и в растворах такие молекулы плоские (в кристалле могут быть неплоские). Кроме BH_3 , это всё мономерные соединения. BH_3 координируется в диборан B_2H_6 . Вокруг атома бора находится 6 электронов, что не коррелирует с правилом инертного газа. Одна р-орбиталь бора остаётся пустой. Молекулы такого типа называются электронодефицитными орбиталеизбыточными. Заместители у бора могут быть как одинаковые (галогенид-ионы, органические заместители, гидроксил-ионы, водород), так и все разные.

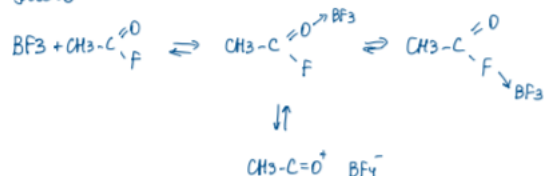
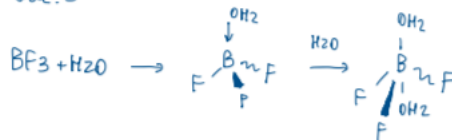
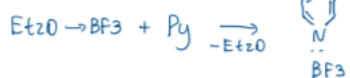
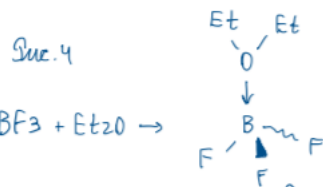
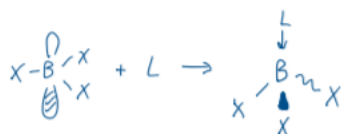
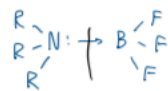
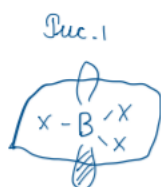
Важным свойством рассматриваемых соединений является способность взаимодействовать с лигандами (какая-то молекула, способная предоставить электронную пару, или несколько их). К лигандам можно отнести воду, простые эфиры, сульфиды, амины и т.д. Важно, что, к примеру, в аминах, связь разрывается не гомолитически, а гетеролитически, то есть электронная пара остаётся у азота (рис. 2)

Интересно, что при взаимодействии BX_3 и лиганда всегда образуется тетраэдрическая структура (рис. 3). Получается, что добавление лиганда не только ликвидирует электронодефицитность молекулы, но и изменяет геометрию окружения атома бора.

На рис. 4 приведена реакция BF_3 с диэтиловым эфиром. Реакция необратима, и диэтиловый эфир из молекулы можно удалить только реакцией с другим лигандом. Температура кипения такого продукта 101 градус, тогда как просто диэтиловый эфир - очень летучая и легкокипящая жидкость.

На рис. 5 приведена реакция BF_3 с водой (в небольшом количестве, чтобы не допустить гидролиза). Наблюдается переход сначала от электронодефицитного соединения к электронодостаточному, а затем от электронодостаточного к электроноизбыточному

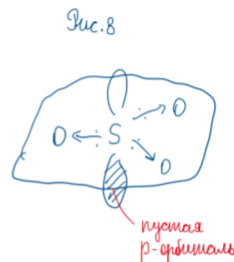
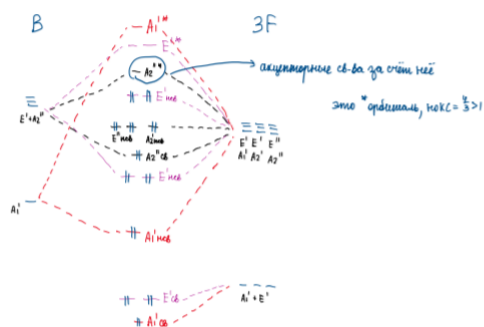
На рис. 6 представлена схема взаимодействия BF_3 с фторангидридом уксусной кислоты.



На рис. 7 представлена диаграмма МО ВФЗ



	Dsh	E	2C3	3C2	4A	2S3	3σv
2S(B)	1	1	1	1	1	1	A ₁ ¹
$\begin{cases} 2B(A) \\ 2P_y(A) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	0	E ¹
2Pz(B)	1	1	-1	-1	-1	1	A ₂ ¹¹
3x 2S(F)	3	0	1	3	0	1	E ^{1,4} A ¹
3x 2Px(F)	3	0	1	3	0	1	E ^{1,4} A ¹
3x 2Py(F)	3	0	-1	3	0	-1	E ^{1,4} A ₂ ¹
3x 2Pz(F)	3	0	-1	-3	0	1	E ^{11,4} A ¹¹



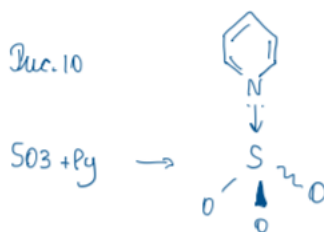
Помимо соединений 3А группы (короткопериодная таблица), хорошим примером электронодефицитного соединения является молекула SO_3 . В газовой фазе эта молекула имеет плоское строение (рис. 8). В кристалле она не плоская, а составлена из тетраэдров, причем атомы кислорода одной молекулы выступают в качестве лиганда для другой молекулы (рис. 9). Как и у бора в BF_3 , у серы имеется свободная орбиталь, что позволяет ей быть сильной кислотой Льюиса, то есть, акцептором электронной пары.

На рис. 10 представлена реакция SO_3 с пиридином. Получающееся соединение имеет пирамидальное строение, является сильнейшей кислотой Льюиса, а заместить пиридин становится практически невозможно из-за сильной связи.

Рис. 9

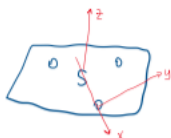


Рис. 10

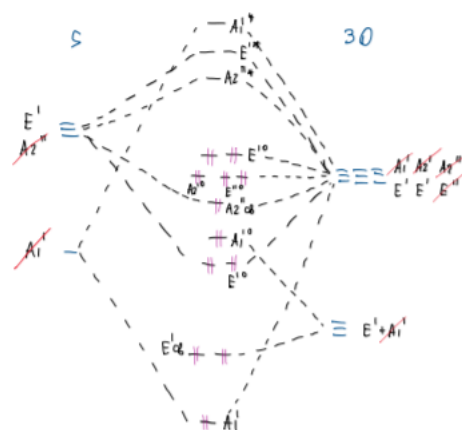


Заметим, что часто рисуют SO_3 с тремя двойными связями к атомам кислорода. На самом деле, такое изображение не очень корректно, ведь у серы будет целых 12 электронов. Из диаграммы МО (рис. 11) следует, что реально в связывании принимают только три орбитали серы, а одна р-орбиталь остается пустой. Взаимодействие же с ней р-орбиталями кислорода второстепенно, им можно пренебречь. Получается, более правильным рисунком будет рис. 8, где есть три донорно-акцепторные связи, и от этого степень окисления серы не изменится.

Рис. 11



	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$s(s)$	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
$p_x(s)$	2	-1	0	2	-1	0	0	E'
$p_y(s)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
$3s$	$s(o)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$3s$	$p_x(o)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$3s$	$p_y(o)$	3	0	-1	3	0	-1	$E' + A_2'$
$3s$	$p_z(o)$	3	0	-1	-3	0	1	$E'' + A_2''$



$$K.C. = 1 \frac{1}{3}$$

диаминиты

сильная х-м-а
льносса

1.17. Соединения с водородными связями

Водородные связи представляют собой один из видов невалентного взаимодействия, ведущего к притяжению. Среди всех видов такого притяжения, после ион-дипольных взаимодействий, водородные связи - самые сильные. Но сравнению с ковалентными взаимодействиями, они, конечно, очень слабы (в среднем, 8-40 кДж/моль).

В водородной связи принимает участие атом водорода, уже связанный ковалентной связью с электроотрицательным атомом. Такая группа из двух атомов

взаимодействует с другим (или таким же) высокоотрицательным атомом. Таким атомом может быть азот, кислород или фтор (хотя, к примеру, в газовой фазе в димере сероводорода тоже есть очень слабая водородная связь).

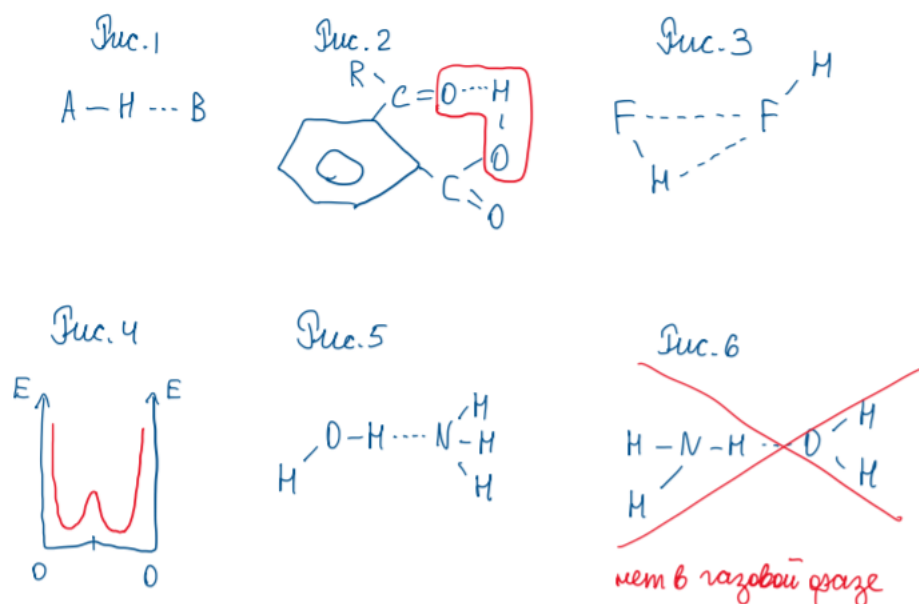
Графически водородную связь изображают точками, чтобы подчеркнуть невалентность взаимодействия (рис. 1)

Важными особенностями строения является то, что угол Э-Н-Э всегда, если этому ничего не препятствует, старается установиться на 180 градусов. Однако можно получить и соединения с уголковыми водородными связями, как на рис. 2: в этом случае в молекула может выбрать внутримолекулярную связь, а не связь с соседней молекулой. Еще одним примером будет димер HF или H₂O в газовой фазе (рис. 3): водородная связь будет искажена из-за диполь-дипольного взаимодействия. Получается, что уголковые водородные связи образуются только «искусственно», когда нет выбора.

Также надо подчеркнуть, что атомы водорода, находящиеся между двумя связями, могут менять свои позиции, то есть мы имеем дело с динамическими системами. При этом, посередине между двумя атомами есть энергетический барьер, поэтому там водород самопроизвольно находиться не может. От величины этого барьера зависит то, насколько часто и быстро будут происходить переходы из одной формы в другую. График модели энергетического ящика на рис. 4.

Заметим, что ион $F - H - F^-$ - не может быть рассмотрен в рамках представления о водородных связях. Во-первых, он симметричный, то есть водород сидит ровно посередине между атомами фтора. Во-вторых, энергия связи значительно больше энергии водородной связи. В-третьих, расстояние между атомами фтора принципиально короче водородной связи.

В водородную связь более 80% вносит вклад кулоновское взаимодействие. Поэтому, например, ассоциат молекулы аммиака с водой будет выглядеть, как на рис. 5, а не как на рис. 6, ведь в первой структуре атом водорода на молекуле воды будет иметь больший частично положительный заряд, чем атом водорода у аммиака во второй структуре.



Наличие водородной связи сильно влияет на физические параметры вещества. У соединений, где характерны водородные связи (NH_3 , HF , H_2O) наблюдается аномально высокие температуры плавления и кипения, по сравнению с их аналогами. Более того, сильно увеличивается значение диэлектрической проницаемости вещества. Такие соединения очень хорошо растворяют полярные соединения.

На молекулярном уровне наличие водородной связи ведёт к снижению расстояний между атомами по сравнению с суммой значений ван-дер-ваальсовых радиусов, что говорит о некотором химическом связывании, а не простом сближении атомов. Например, в кристаллической решетки фтора расстояние между двумя молекулами фтора будет больше, чем расстояние $F-H-F$, а расстояние $O-H-O$ для водородной связи воды короче, чем сумма двух ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода.

Важную роль водородная связь играет в структуре льда. Существует большое количество различных кристаллических модификаций льда, но выяснено, что независимо от их кристаллической структуры все молекулы воды образуют связи друг с другом, участвует в этом каждый из атомов в молекуле воды. Во льду энергия одной водородной связи равна примерно 20 кДж/моль. В газовой фазе энергия водородной связи меняется из-за иной геометрии (образуются ассоциаты - димеры).

HF в газовой фазе, помимо димеров, может давать и циклические олигомеры (рис. 7)

Удобным объектом для рассмотрения водородных связей являются карбоновые кислоты. Многие из них кристаллизуются с образованием димеров (рис. 8) и затем упаковываются в кристаллическую решётку. Примечательно, что расстояние $O-H-O$ такое же, как в воде, и водород тоже не локализован в одном месте и постоянно перемещается от одного атома кислорода к другому (рис. 9)

