

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ

Факультет физики

Экзамен

«Химия»



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Москва
2020

Содержание

1. Вещество. Классификация химических веществ. Химические элементы. Атом, атомный номер, относительная атомная масса, изотопы.	5
2. Периодическая система химических элементов. Структура таблицы Д.И. Менделеева, группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.	6
2.1. Периодическая таблица	6
2.2. Структура	6
2.3. Металлы и неметаллы	7
3. Химические соединения и их характеристики: строение, состав, свойство. Простые и сложные соединения. Стехиометрические соотношения, эмпирическая и молекулярная формула соединения. Валентность элементов.	9
4. Аллотропные и полиморфные модификации. Основные классы неорганических соединений: оксиды, кислоты, основания, соли, бинарные соединения.	11
4.1. Аллотропные и полиморфные модификации.	11
4.2. Основные классы неорганических соединени	12
5. Формальная запись и механизм реакции. Энергетическая кривая химической реакции. Элементарный акт химической реакции. Энергия активации. Термовой эффект реакции.	14
6. Квантовые числа электрона. Принципы заполнения орбиталей. Электронная формула атома и иона. Диаграмма энергетических уровней атома.	15
6.1. Квантовые числа	15
6.2. Принципы заполнения орбиталей	15
6.3. Электронная формула атома и иона	15
7. Образование химической связи между атомами. Ковалентная связь. Валентность. Правило октета. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении.	17
7.1. Ковалентная связь	17
7.2. Валентность	17
7.3. Степень окисления элемента	17
7.4. Формальный заряд	18
8. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь, ее природа, свойства и роль в жидкостях, молекулярных кристаллах и макромолекулах. Ван-дер-ваальсова связь, различные виды диполь-дипольных взаимодействий.	20
9. Классификация химических реакций. Стехиометрическое описание химической реакции. Энергетическая кривая элементарной химической реакции. Прямая и обратная реакции.	23
9.1. Химические реакции и их классификации	23
9.2. Стехиометрическое описание химической реакции.	24
9.3. Энергетическая кривая химической реакции.	25

10. Обратимые реакции. Химическое равновесие – определение и общие свойства. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.	27
11. Растворы, их классификация. Способы выражения состава раствора – мольная и массовая доли, молярная концентрация. Полярные и неполярные растворители. Отличие свойств растворов от свойств индивидуальных веществ.	28
11.1. Растворы и их классификация	28
11.2. Способы выражения состава раствора	28
11.3. Полярные и неполярные растворители	29
11.4. Отличия свойств растворов от свойств индивидуальных веществ	29
12. Положение металлов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов	30
12.1. Общие свойства	30
13. Электролитическая диссоциация, электролиты и неэлектролиты. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, константа диссоциации. Диссоциация кислот, оснований и солей.	32
13.1. Диссоциация кислот и оснований	33
13.2. Диссоциация солей	33
14. Взаимодействие между ионами в растворе, ионные уравнения реакций. Связывание ионов, направление реакций ионного обмена. Произведение растворимости.	34
14.1. Взаимодействие между ионами в растворе, ионные уравнения реакций.	34
14.1.1. Взаимодействие между ионами в растворе. Активность.	34
14.1.2. Ионные уравнения реакций	34
14.2. Связывание ионов, направление реакций ионного обмена.	35
14.3. Произведение растворимости.	35
15. Кислоты и основания по Аррениусу. Ион гидроксония. Сильные и слабые кислоты и основания. Константы кислотности и основности. Ступенчатая диссоциация на примере фосфорной кислоты.	36
16. Кислотность по Бренстеду, сопряженные кислоты и основания. Вода как кислота и основание. Автоионизация воды, ион гидроксония. pH растворов. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований.	38
16.1. Кислотность по Бренстеду	38
16.2. pH растворов	39
17. Гидролиз солей. Буферные растворы. Кислоты и основания по Льюису	41
17.1. Механизм гидролиза солей	41
17.1.1. Слабое основание + сильная кислота	41
17.1.2. Сильное основание + слабая кислота	42
17.1.3. Слабое основание + слабая кислота	42
17.1.4. Сильное основание + сильная кислота	42
17.2. Буферные растворы	42
17.3. Кислоты и основания по Льюису	43

18. Понятия окисления и восстановления. Типичные восстановители и окислители. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций: методы электронного и электронно-ионного баланса.	44
18.1. Типичные окислители и восстановители	45
18.2. Методы электронного и электронно-ионного баланса	45
19. Окислительно-восстановительные потенциалы. Сопряженные окислители и восстановители. Уравнение Нернста. Диаграммы Латимера. Связь ЭДС с термодинамическими свойствами.	48
19.1. Окислительно-восстановительные потенциалы	48
19.2. Сопряженные окислители и восстановители	48
19.3. Уравнения Нернста.	48
20. Химические источники тока, их классификация. Электролиз растворов и расплавов.	50
20.1. Электролиз	51
21. Положение неметаллов в Периодической системе. Типичные свойства и степени окисления неметаллов. Основные типы соединений, образуемых неметаллами.	53
21.1. Химические свойства неметаллов	54
22. Галогены. Галогеноводороды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов.	56
22.1. Галогены	56
22.2. Галогеноводороды	56
22.3. Кислородные соединения галогенов	57
23. Халькогены. Отличительные свойства кислорода, озона. Химические свойства простых веществ халькогенов. Водородные соединения халькогенов, их оксиды и кислородные кислоты.	58
23.1. Кислород	58
23.2. Сера	59
23.3. Водородные соединения	60
23.3.1. Пероксид водорода	60
23.3.2. Сероводород	60
23.3.3. Сульфиды	60
23.4. Оксиды и кислородные кислоты	61
23.4.1. Диоксид серы. Сернистая кислота	61
23.4.2. Серный ангидрид. Серная кислота.	61
23.4.3. Бинарные соединения кислорода	62
23.4.4. Качественные реакции	62
23.5. Селен и Теллур	63
24. Подгруппа азота. Типичные степени окисления. Строение простых веществ. Водородные соединения. Получение и свойства амиака, соли аммония. Кислородные кислоты азота и фосфора.	64
24.1. Подгруппа азота	64
24.2. Амиак	66

24.2.1. Получение аммиака	66
24.2.2. Химические свойства аммиака. Аммоний. Соли аммония. Амиды.	67
25. Положение d-металлов в Периодической системе. Электронная конфигурация переходных металлов. Три ряда переходных металлов. Особенности металлов первого переходного ряда, химические свойства их соединений.	68
25.1. Свойства 3d металлов (1 ряд)	69
26. Понятие комплексного соединения. Координационная теория Вернера. Типы центральных атомов и лигандов. Геометрическое строение, координационные числа и изомерия комплексов.	70

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Периодический закон

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

2.1. Периодическая таблица

ПЕРИОД	A I B	A II B	V III A	B IV A	B V A	B VI A	B VII A	B VIII A	
1	H 1 1,01 ВОДРОД	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА		[H]	2 He 4,0 ГЕЛИЙ	СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА АТОМНЫЙ НОМЕР НАЗВАНИЕ		АТОМНАЯ МАССА (округленная)*	
2	Li 3 6,9 ЛИТИЙ	Be 4 9,0 БЕРИЛЛИЙ	5 B 2,04 БОР	6 C 2,55 УГЛЕРОД	7 N 3,04 АЗОТ	8 O 3,44 КИСЛОРОД	9 F 3,98 ФТОР	10 Ne 20,2 НЕОН	
3	Na 11 23,0 НАТРИЙ	Mg 12 24,3 МАГНИЙ	13 Al 1,61 АЛЮМИНИЙ	14 Si 27,0 КРЕМНИЙ	15 P 2,19 ФОСФОР	16 S 31,0 СЕРА	17 Cl 32,1 ХЛОР	18 Ar 39,9 АРГОН	
4	K 19 39,1 КАЛИЙ	Ca 20 40,1 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 45,0 СКАНДИЙ	Ti 22 1,36 ТИТАН	V 23 47,9 ВАНДИЙ	Cr 24 50,9 ХРОМ	Mn 25 1,63 МАРТАНЕЦ	Fe 26 54,9 ЖЕЛЕЗО	Co 27 55,8 КОВАЛЬТ
	29 Cu 1,90 МЕДЬ	30 Zn 63,5 ЦИНК	31 Ga 1,81 ГАЛЛИЙ	32 Ge 65,4 ГЕРМАНИЙ	33 As 2,01 МЫШЬЯК	34 Se 72,6 СЕЛЕН	35 Br 2,18 БРОМ	36 Kr 74,9 КРИПТОН	Pd 1,83 ПЛАДИЙ
5	Rb 37 85,5 РУБИДИЙ	Sr 38 0,82 СТРОНИЙ	Y 39 87,6 ИТИТРИЙ	Zr 40 0,95 ЦИРКОНИЙ	Nb 41 98,9 НИОБИЙ	Mo 42 1,22 МОЛИБДЕН	Tc 43 92,9 ТЕХНИЦИЙ	Ru 44 1,60 РУТЕНИЙ	Rh 45 102,9 РОДИЙ
	47 Ag 1,93 СЕРЕБРО	48 Cd 107,9 КАДМИЙ	49 In 1,69 ИНДИЙ	50 Sn 112,4 ОЛОВО	51 Sb 1,78 ИНДИЙ	52 Te 114,8 СУРЬМА	53 I 118,7 ТЕЛЛУР	54 Xe 121,8 ЙОД	Pt 1,90 ПЛАТИНА
6	Cs 55 132,9 ЦЕЗИЙ	Ba 56 0,79 БАРИЙ	La* 137,3 ЛАНТАН	Hf 57 0,89 ГАФНИЙ	Ta 72 138,9 ТАНТАЛ	W 74 1,10 ВОЛЬФРАМ	Re 75 178,5 РЕНИЙ	Os 76 1,30 ОСМИЙ	Ir 77 180,9 ИРИДИЙ
	79 Au 2,54 ЗОЛОТО	80 Hg 197,0 РУТЬ	81 Tl 2,00 ТАЛЛИЙ	82 Pb 200,6 СВИНЦ	83 Bi 1,62 ВИСМУТ	84 Po 204,4 ПОЛОНИЙ	85 At 2,33 АСТАТ	86 Rn 207,2 РАДОН	Ds 110 [281] ДАРМШТАДИЙ
7	Fr 87 [223] ФРАНЦИЙ	Ra 88 [226] РАДИЙ	Ac** 89 [227] АКТИНИЙ	Rf 104 1,10 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 105 [265] ДУБНИЙ	Sg 106 [268] СИВОРГИЙ	Bh 107 [271] БОРИЙ	Hs 108 [267] ХАССИЙ	Mt 109 [278] МЕЙТИНЕРИЙ
	111 Rg [281] РЕНТГЕНИЙ	112 Cp [285] КОПЕРНИЦИЙ	113 [284]	114 [289]	115 [288]	116 [293]	117 [294]	118 [294]	
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕД.		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄
* ЛАНТАНОИДЫ 4f ** АКТИНОИДЫ 5f				RH₄	RH₃	H₂R	HR		

Рис. 1. Периодическая таблица Менделеева: краткая форма

2.2. Структура

Период

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

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

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

Группа

Столбец в таблице Менделеева.

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

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

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

Таблица 1. Названия некоторых групп периодической системы

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

Блоки

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

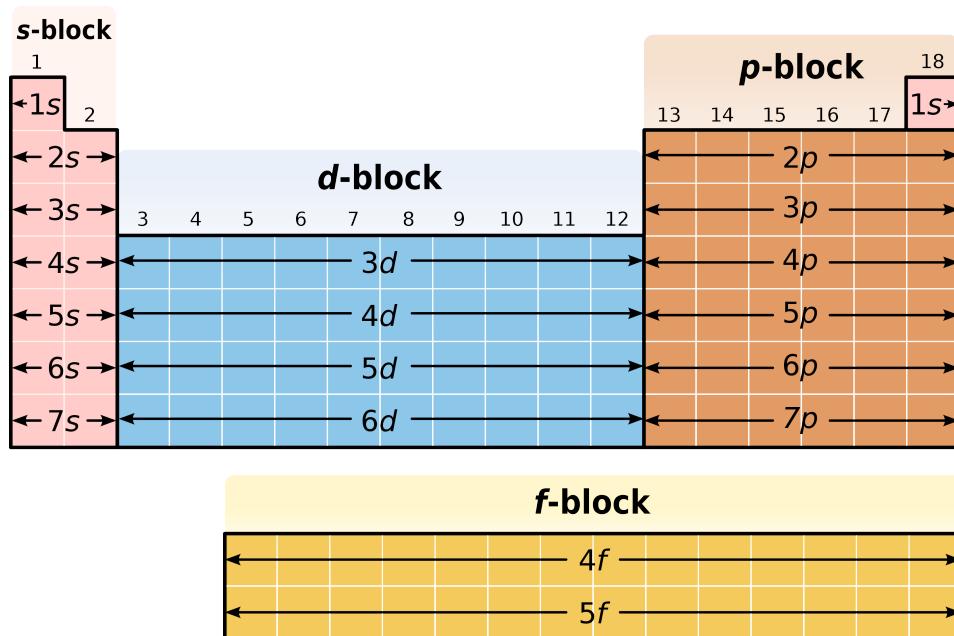


Рис. 2. Деление на блоки

2.3. Металлы и неметаллы

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

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

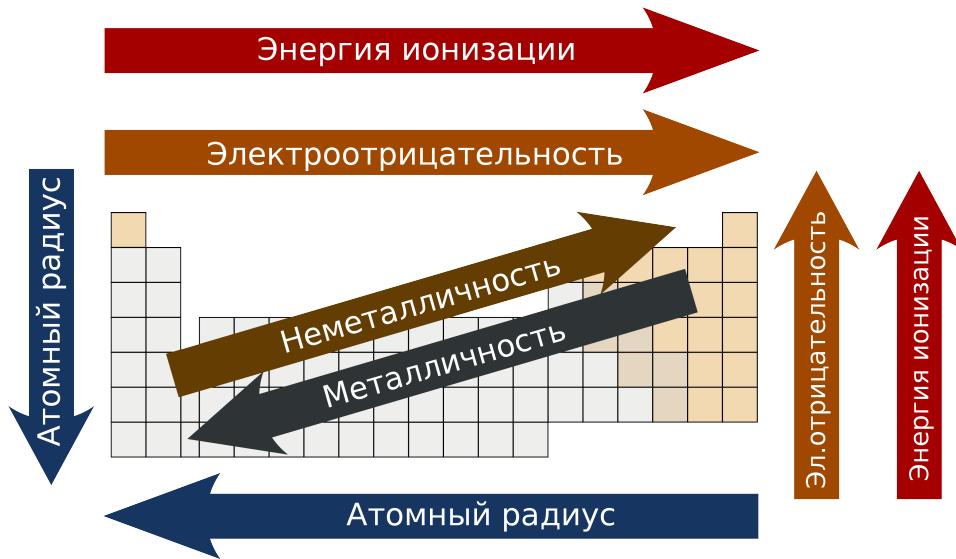
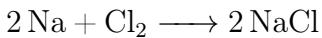


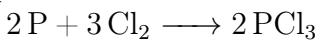
Рис. 3. Свойства элементов

Металлы, взаимодействуя с неметаллами, чаще образуют ионные соединения:



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

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



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

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

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

Состав соединения записывается в виде химической формулы:

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

Структурная формула показывает взаимное расположение атомов в молекуле.

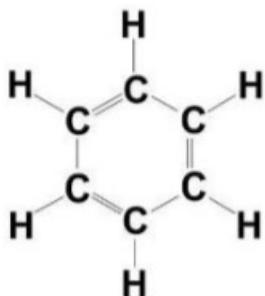


Рис. 4. Структурная формула бензола.

Соединения характеризуются **химическими свойствами**:

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

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

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

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

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br
I	IV	III, IV	II	I	IV	III, V	II, IV, VI	I, V, VII	I, V, VII

Рис. 5. Характерные валентности некоторых элементов-неметаллов.

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

Основной закон химической стехиометрии:

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

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

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

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

4.1. Аллотропные и полиморфные модификации.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2. Основные классы неорганических соединений.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



5. Формальная запись и механизм реакции. Энергетическая кривая химической реакции. Элементарный акт химической реакции. Энергия активации. Термический эффект реакции.

Кажется, что все что есть в этом билете уже написал Мотя в 9ом билете. Так что советую смотреть этот билет.

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

6.1. Квантовые числа

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

Главное квантовое число

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

Например:

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

Орбитальное квантовое число

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

Магнитное квантовое число

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

6.2. Принципы заполнения орбиталей

Принцип Паули

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

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии):

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

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

Правила Хунда

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

6.3. Электронная формула атома и иона

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

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

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

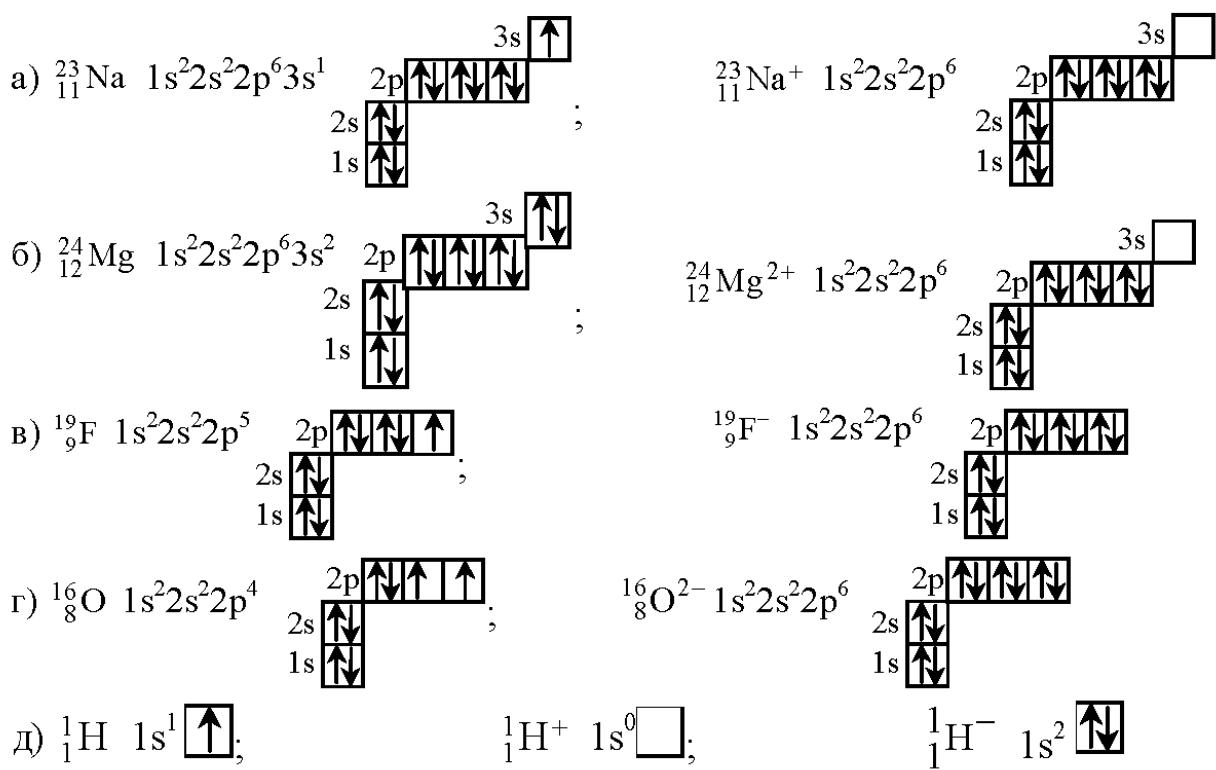


Рис. 6. Примеры формул электронного строения и диаграмм уровней

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

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

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

7.1. Ковалентная связь

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

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

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

7.2. Валентность

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

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

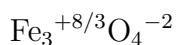
Для объяснения причин появления ковалентных связей в свое время Г.Н. Льюисом было предложено так называемое **правило октета**, согласно которому при образовании молекул атомы удовлетворяют свою потребность в достижении 8-электронной валентной оболочки, которая подобная электронной конфигурации благородных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

7.3. Степень окисления элемента

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

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

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



7.4. Формальный заряд

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

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

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

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

Понять это лучше помогает пример на рисунке 7.

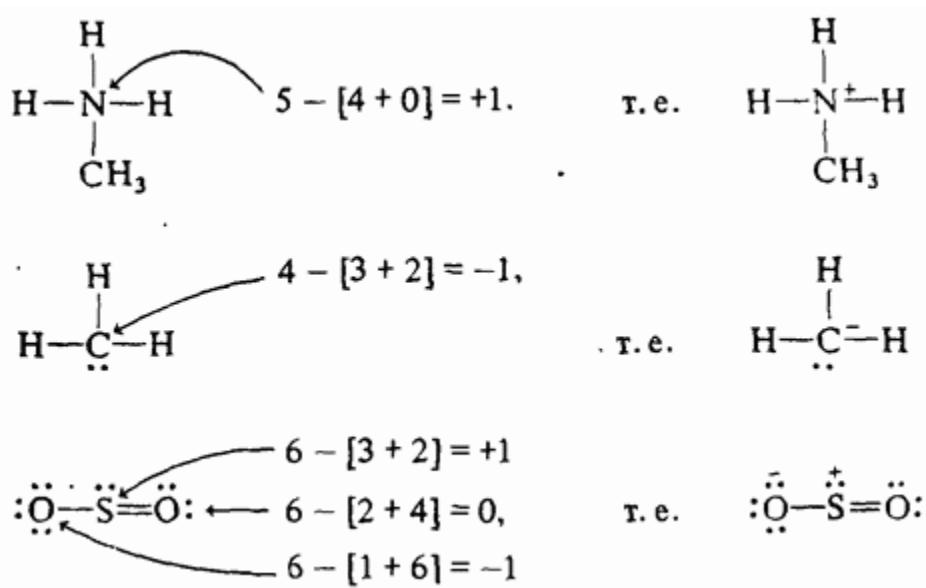


Рис. 7. Пример определения формального заряда атома в соединении с помощью структур Льюиса

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

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

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

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

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

- **Электростатические (ориентационные)** — между полярными молекулами (диполь-диполь).

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

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

Под влиянием электростатического поля одной молекулы происходит деформация электронной оболочки другой молекулы, что приводит к снижению общей энергии = к притяжению. Пример: Br₂–H₂O.

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

Определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности частиц. Возникает корреляция движения электронов двух взаимодействующих молекул, среднее расстояние между ними несколько увеличивается, а энергия взаимодействия уменьшается. Данный вид взаимодействия реализуется между всеми частицами вне зависимости наличия у них заряда или собственных мультипольных моментов. Как пример: Cl₂–Cl₂.

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

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

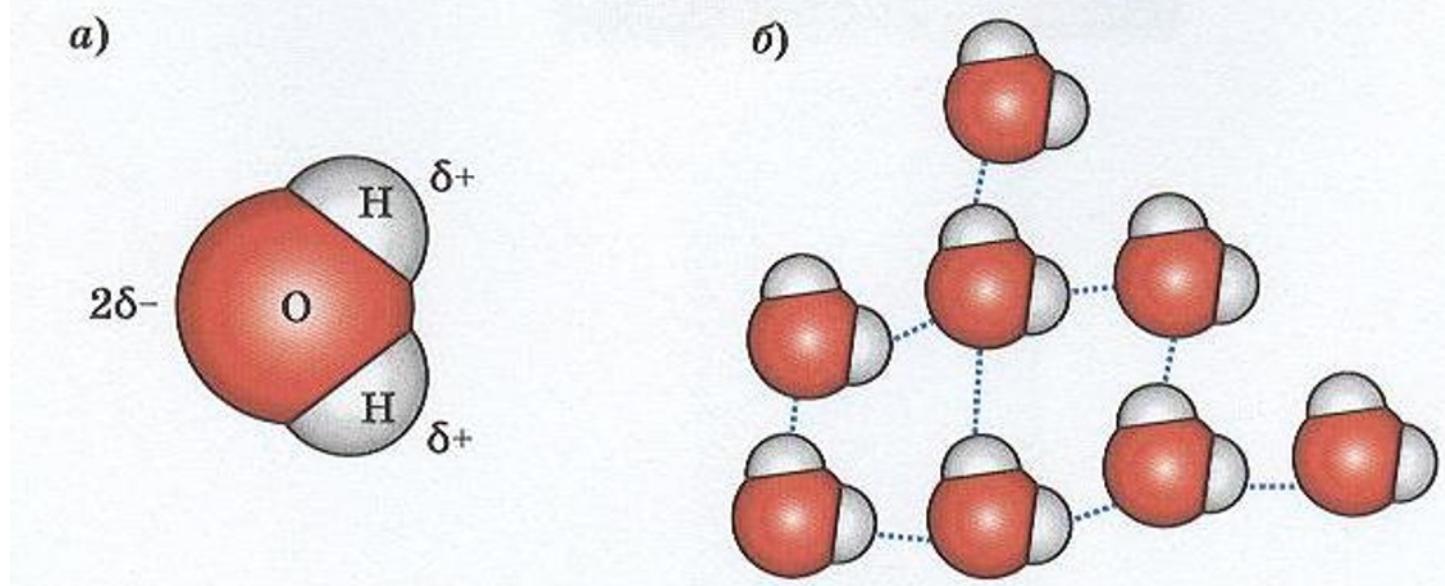


Рис. 8. Водородные связи в воде.

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

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

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

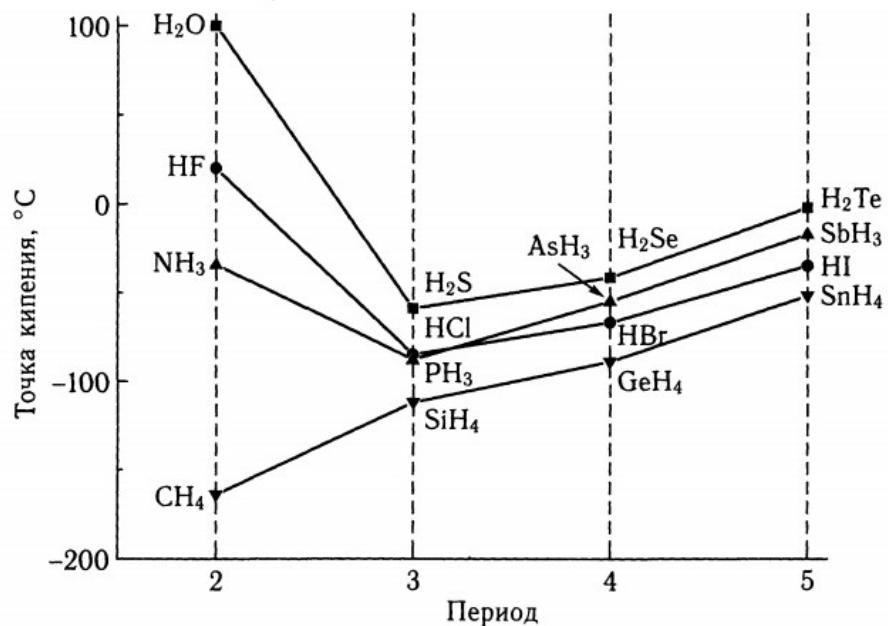


Рис. 9. Нормальные температуры кипения соединений водорода с неметаллами.

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

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

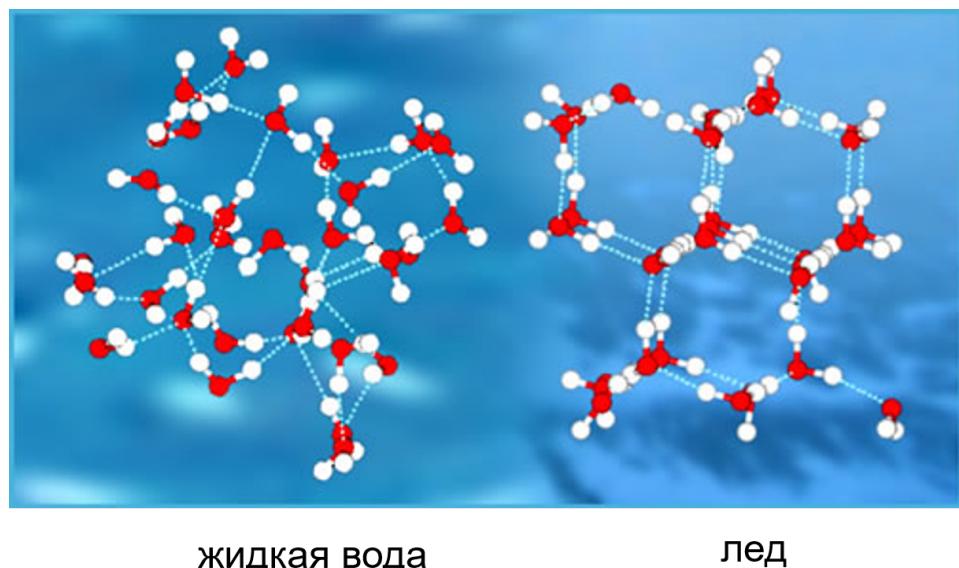


Рис. 10. Водородные связи в жидкой воде и льде.

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

9.1. Химические реакции и их классификации

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

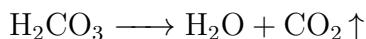
Классификацию химических реакций можно проводить по разным параметрам. Далее приведено несколько вариантов.

- По типу превращений реагирующих частиц:

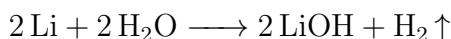
1) **Реакция соединения** – химическая реакция, в результате которой из двух или большего числа исходных веществ образуется только одно новое. В такие реакции могут вступать как простые, так и сложные вещества. Примером может служить окисление лития с получением оксида лития:



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



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



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



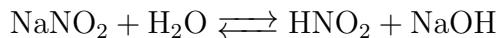
- По направлению протекания:

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

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

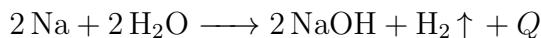


- 2) **Обратимыми** называются химические реакции, «протекающие одновременно в двух противоположных направлениях». В уравнениях таких реакций знак равенства заменяется двумя противоположно направленными стрелками. Среди двух одновременно протекающих реакций различают прямую (протекает «слева направо»)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



- По тепловому эффекту:

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



Q – выделевшееся тепло.

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



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

9.2. Стхиометрическое описание химической реакции.

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

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

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

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

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

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

9.3. Энергетическая кривая химической реакции.

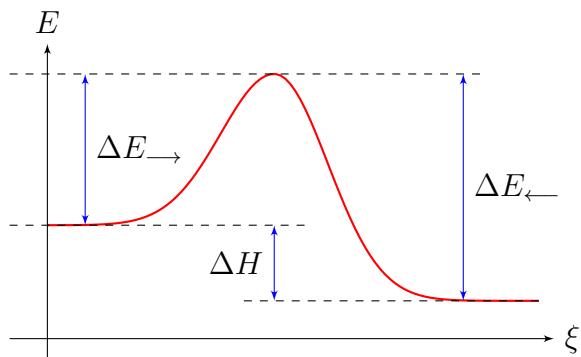


Рис. 11. Энергетическая кривая. $E \rightarrow$ — энергия активации прямой реакции, $E \leftarrow$ — энергия активации обратной реакции.

Точное определение химической переменной ξ_i может быть задано так:

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

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

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

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

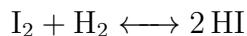
На рисунке 11 приведён пример энергетической кривой элементарной реакции¹. Так как $\Delta E_{\rightarrow} < \Delta E_{\leftarrow}$ прямая реакция является экзотермической, а обратная – эндотермическая, при этом высвобождаемая или сообщаемая теплота равна ΔH . Внесение катализатора соответствовало бы снижению горба кривой, а ингибитора наоборот – завышению, то есть высота горба характеризует скорость протечения реакции.

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

10. Обратимые реакции. Химическое равновесие – определение и общие свойства. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.

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

Например



Пусть есть реакция в равновесии

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -RT \log K \\ \Delta G_{298}^0 \text{ (Дж)} &= -5.71 \log K_{298}\end{aligned}$$

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

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

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

Это явная зависимость константы равновесия от температуры.

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

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

11.1. Растворы и их классификация

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

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

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

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

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

Истинным растворам фактически дано определение выше.

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

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

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

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

11.2. Способы выражения состава раствора

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

$$x_A = \frac{\nu_A}{\sum_i \nu_i} \quad (9)$$

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

$$\omega_A = \frac{m_A}{\sum_i m_i} \quad (10)$$

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

$$c_A = [A] = \frac{\nu_A}{V} \quad (11)$$

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

11.3. Полярные и неполярные растворители

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

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

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

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

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

11.4. Отличия свойств растворов от свойств индивидуальных веществ

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

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

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

12.1. Общие свойства

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

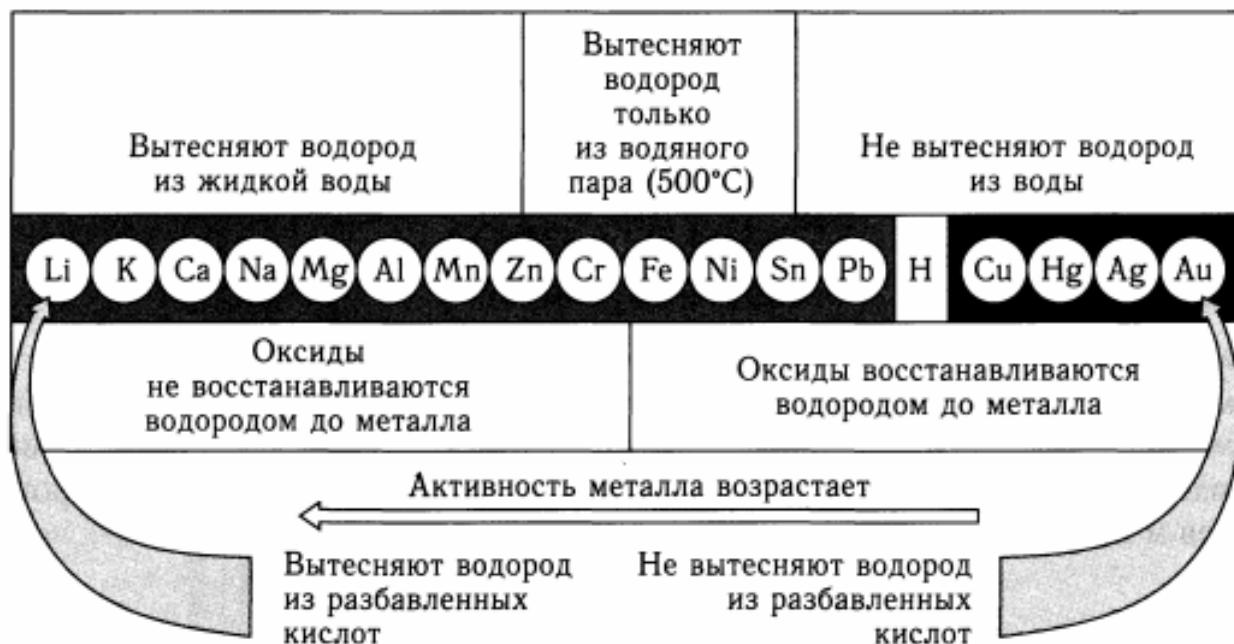
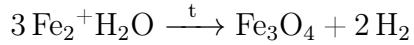


Рис. 12. Электрохимический ряд напряжений

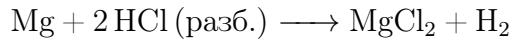
-
- металлы до цинка способны вытеснять водород из воды, образуя гидроксиды:



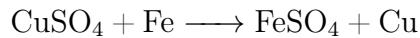
- менее активные металлы могут реагировать с водяным паром, образуя оксид и водород



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



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



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

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

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

Химические соединения, способные к электролитической диссоциации называют **электролитами**.

Различают **сильные и слабые** электролиты:

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

Деление условно, так как всё опять зависит от концентрации.

Для диссоциации можно записать следующие равновесия:



Константа диссоциации — константа равновесия для этого процесса:

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

где c_+ , c_- — концентрации ионов в растворе, c — концентрация молекул в нем же. В числителе константы стоит *произведение растворимости*.

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

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

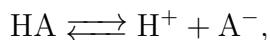
То же можно записать и с c_-/q . Выразим константу диссоциации через её степень:

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

где c_0 — общая концентрация электролита в растворе.

13.1. Диссоциация кислот и оснований

Для кислоты НА уравнение диссоциации записывается в следующем виде:



где A^- — сопряженное основание.

Константа диссоциации кислоты:

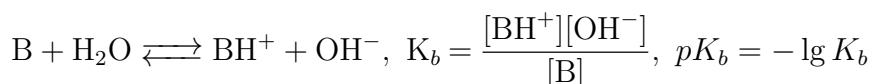
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

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

Рассматривают ещё отрицательный логарифм:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Аналогично для **оснований** В:



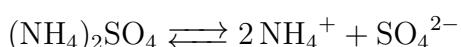
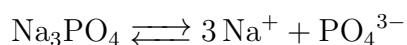
Для слабых кислот и оснований верно:

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

где C — молярная концентрация вещества.

13.2. Диссоциация солей

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



Заряды кислотных остатков смотрим в *таблице растворимости*.

14. Взаимодействие между ионами в растворе, ионные уравнения реакций. Связывание ионов, направление реакций ионного обмена. Произведение растворимости.

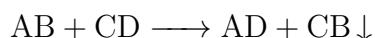
14.1. Взаимодействие между ионами в растворе, ионные уравнения реакций.

14.1.1. Взаимодействие между ионами в растворе. Активность.

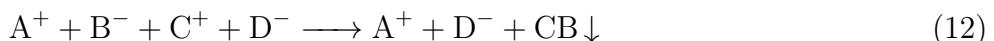
При диссоциации в растворах вещества распадаются на ионы, чем больше их оказывается в растворе, тем сильнее их взаимодействие друг с другом. Для более точного описания их поведения следует использовать не их концентрацию, как ранее, а их **активность** a , которая определяется как γC , где C – концентрация, а γ – коэффициент активности. Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального (то есть случая, когда активность совпадает с концентрацией). Вообще активность подбирается так, чтобы вид химического потенциала компонента в растворе оставался таким же как для идеального раствора.

14.1.2. Ионные уравнения реакций

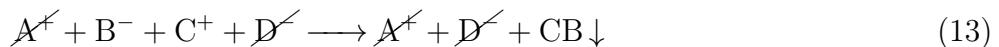
Сильные электролиты в растворах распадаются на ионы, для уравнений реакций в растворах существует уточняющая запись, отражающая это соображение. Пусть например взаимодействуют два вещества AB и CD, причём при диссоциации в растворе они распадаются на положительные ионы A^+ , C^+ и отрицательные B^- , D^- , между ними происходит реакция (ионного) обмена, в результате которой получаются вещества AD и CB, причём последнее не диссоциирует, будем символично обозначать это \downarrow (хотя недиссоциирующие вещества не обязательно выпадают осадком, они могут оказаться и в газообразной форме, например). Уравнение этой реакции будет выглядеть следующим образом:



Подчёркивая ионную природу обмена реакцию записывают несколько иначе:

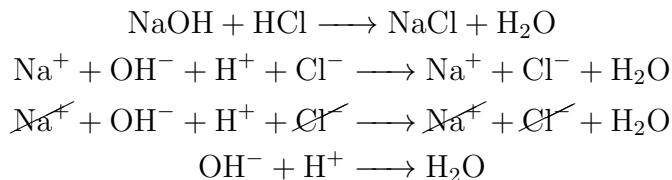


Когда хотят подчеркнуть основную схему реакции (то есть образование соединения из ионов в растворе) уравнение сокращают и справа и с лева на одни и те же свободные ионы:



То есть принципиальным процессом в этой является образование вещества CB из катиона B^- и аниона C^+ . Последнее уравнение называется **сокращённым ионным уравнением реакции**, а уравнение 13 называют **полным ионным**.

Для примера рассмотрим реакцию нейтрализации гидроксида натрия и солной кислоты:



Последнее сокращённое уравнение по сути представляет собой схему всех реакций нейтрализации.

14.2. Связывание ионов, направление реакций ионного обмена.

Образование недиссоциирующего вещества в реакциях, описанных выше называется **связыванием ионов**. Реакции в растворах электролитов идут в сторону связывания ионов.

14.3. Произведение растворимости.

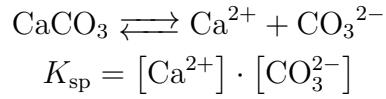
В общем виде константа диссоциации K_D :

$$X_{k_x} Y_{k_y} \rightleftharpoons k_x X^{x+} + k_y Y^{y-}$$
$$K_D = \frac{\{X^{x+}\}^{k_x} \cdot \{Y^{y-}\}^{k_y}}{\{XY\}}$$

Здесь $\{A\} = a_A$ – активность A. В пределе идеального газа $\{X^{x+}\} \approx [X^{x+}]$, $\{Y^{y-}\} \approx [Y^{y-}]$ и $\{XY\} \approx 1$ (квадратные скобки обозначают концентрацию). Поэтому в случае идеального раствора используют величину K_{sp} – произведение растворимости:

$$K_{sp} = [X^{x+}]^{k_x} \cdot [Y^{y-}]^{k_y} \quad (15)$$

Например для CaCO_3 :



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

В самом общем определении:

Кислота – вещество которое в реакции отдает ион H^+

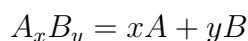
Основание – вещество которое в реакции отдает ион OH^-

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



Аналогично для оснований. Только заменить ион водорода на OH^-

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



То константой диссоциации называют

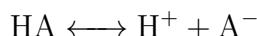
$$K = \frac{x[A] \cdot y[B]}{[A_xB_y]}$$

Где в скобках концентрации.

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

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

Можно слегка переписать определение. Для разложения

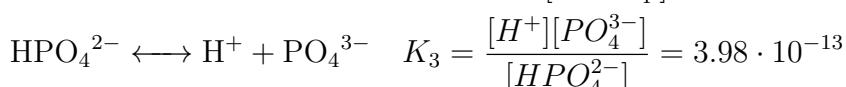
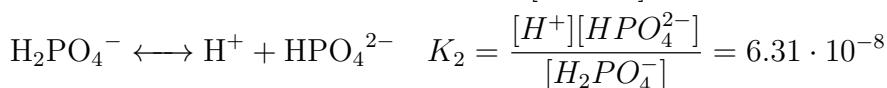
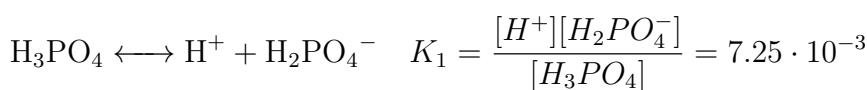


Имеем

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \quad (16)$$

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

Диссоциация для многоосновных кислот протекает ступенчато. Например для фосфорной кислоты



Как видно с каждой ступенью константа на пять порядков меньше. Это более-менее общее свойство. Такое эмпирическое правило называется правилом Полинга. Произведение всех констант $K_1 K_2 K_3$ соответствует полной диссоциации.

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

16.1. Кислотность по Бренстеду

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



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

По Бренстеду, вода (H₂O) может выступать как в роли основания, так и в роли кислоты. Например, при растворении серной кислоты в воде последняя выполняет роль основания:



С переходом протона взаимодействующие соединения поменялись ролями - серная кислота превратилась в сопряженное основание, а вода (основание) - в сопряженную кислоту H₃O⁺.

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



В силу указанных свойств волна способна к самоионизации:



Указанный ион H₃O⁺ называется **ионом гидроксония**. Рассмотрим константу равновесия для ионизации воды:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (21)$$

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

Дальнейшее не факт что стоит говорить: *Последнее равенство достигается в предположении, что сумма химических потенциалов H⁺ и H₃O⁺ формально равна удвоенному химическому потенциальну H₂O в тех же условиях.*

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

$$K = K_w = [H^+][OH^-] \quad (22)$$

При 25°C величина K_w является важной константой и равна K_w = 10⁻¹⁴.

16.2. pH растворов

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

$$pH = -\lg[H^+] \quad (23)$$

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

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

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

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

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

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

$$K = \alpha^2 c \quad (24)$$

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

На основании этого:

$$\alpha c = \sqrt{\frac{c^2 K}{c}} = \sqrt{Kc} \quad (25)$$

Для слабых кислот (вместо K пишем K_a):

$$[H^+] \approx \alpha c \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg c), \quad \text{где } pK_a = -\lg K_a \quad (26)$$

Для слабых кислот (вместо K пишем K_b):

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

Последнее равенство тривиально следует из [22](#).

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

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

17.1. Механизм гидролиза солей

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

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

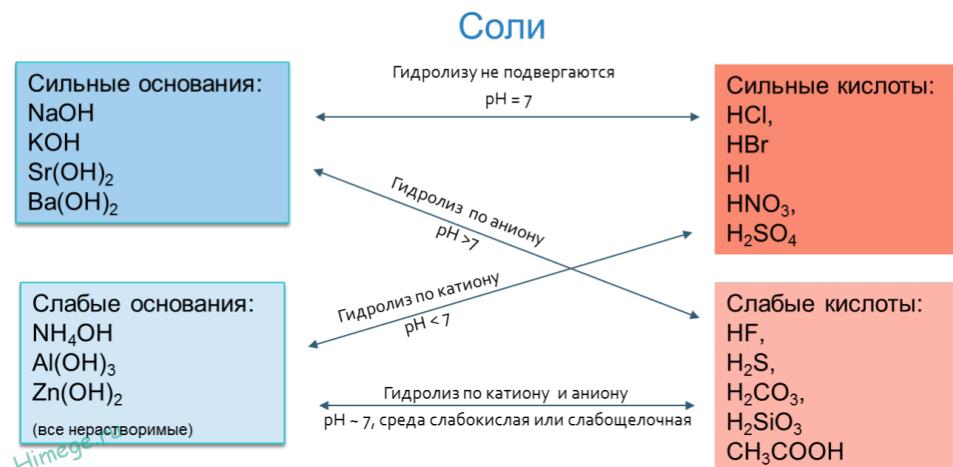
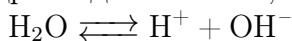


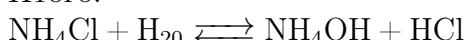
Рис. 14. Диссоциация кислот и оснований

17.1.1. Слабое основание + сильная кислота

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



Итого:



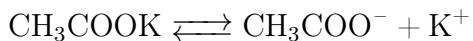
Гидролиз по катиону, среда кислая ($pH < 7$).

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

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

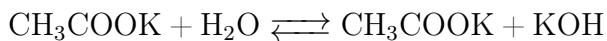
Чем слабее основание (больше K_b), тем больше $K_h \Rightarrow$ сильнее гидролиз соли по катиону.

17.1.2. Сильное основание + слабая кислота



$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ – выделяются гидроксид-ионы, среда щелочная.

Итого:



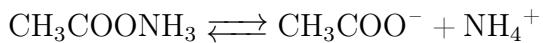
Гидролиз по аниону, среда щелочная, ($\text{pH} > 7$),

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

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

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

17.1.3. Слабое основание + слабая кислота

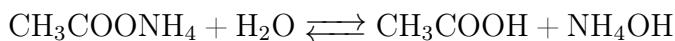


$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ – выделяются гидроксид-ионы.



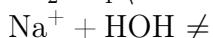
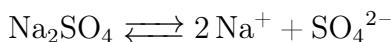
$\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ – выделяются катионы водорода.

Итого:



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

17.1.4. Сильное основание + сильная кислота



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

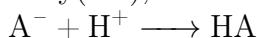
17.2. Буферные растворы

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

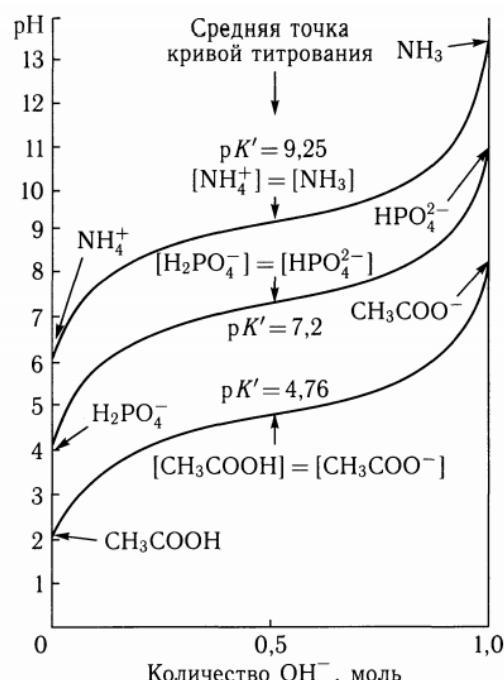
Кислотно-основные буфера это смесь кислоты HA и сопряженного ей основания A^- или слабого основания B и сопряженной ему кислоты BH^+

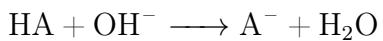
Механизм действия буферной системы:

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



А если добавить щелочь, ее действие нейтрализуется кислотой HA :





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

$$\text{Уравнение Гендерсона-Хассельбаха: } p\text{H} = pK_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (27)$$

17.3. Кислоты и основания по Льюису

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

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

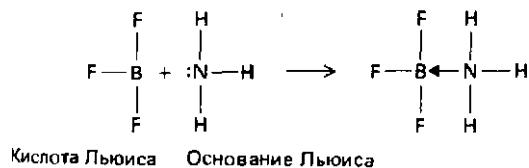


Рис. 16. Взаимодействие основания и кислоты Льюиса — образование связи по донорно-акцепторному механизму

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

Окислительно-восстановительная реакция состоит из двух полуреакций — восстановления и окисления.

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

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

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

Окислительно-восстановительные реакции



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

Рис. 17. Слайды Ильяса — вместо тысячи слов.

18.1. Типичные окислители и восстановители

Важнейшие окислители

- Кислород O_2
- Озон O_3
- Галогены $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- Пероксиды H_2O_2, KO_2
- Азотная кислота HNO_3
- Серная кислота(конц.) H_2SO_4
- Хлорная кислота $HClO_4$
- Царская водка: смесь HNO_3 (конц.) и HCl (конц.) в соотношении 1:3 об.
- Оксид марганца (IV) MnO_2
- Перманганат калия $KMnO_4$
- Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$
- Фториды благородных газов XeF_6

Рис. 18. Окислители.

Важнейшие восстановители

- Углерод: C
- Оксид углерода (II): CO
- Водород: H_2
- Водород в момент выделения, [H]: Zn + HCl, Al + NaOH
- Активные металлы: Na, Ca, Al
- Сероводород и растворимые сульфиды: H_2S, Na_2S
- Гидриды металлов: $NaH, CaH_2, Li[AlH_4]$
- Соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления: HI, PH₃.
- Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов

Рис. 19. Восстановители.

18.2. Методы электронного и электронно-ионного баланса

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

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

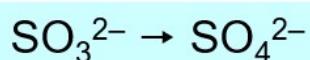
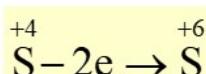
Смотрим, какие элементы меняют степень окисления (кто отдает и кто принимает электроны), далее по количеству электронов уравниваем реакцию, как в примере на картинке 17.

Метод электронно-ионного баланса

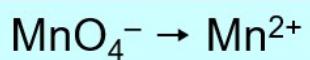
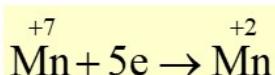
Отличается тем, что учитывается кислотность/щёлочность/нейтральность среды.

Составление уравнений ОВР

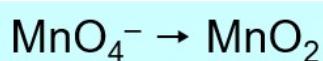
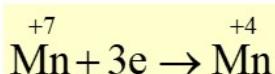
Реакция окисления сульфита натрия перманганатом калия в водном растворе:



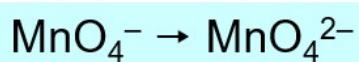
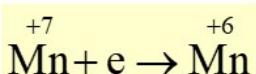
SO_3^{2-}
восстановитель



в кислой
среде



в нейтральной
среде



в щелочной
среде

MnO_4^-
окислитель

Кислая среда:



Рис. 20. Составление ОВР с учетом среды.

Подбор коэффициентов: Метод электронно-ионного баланса

Уравниваем **кислород** в полуравнениях, используя ионы H^+ и воду:

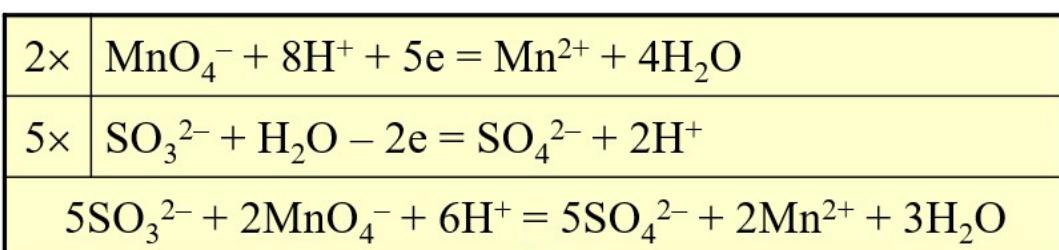


Избыточные атомы кислорода
окислителя связываются **в воду**



Недостающие атомы кислорода
восстановителя берутся **из воды**

Уравниваем **заряды**, добавляя или отнимая нужное число электронов:



**Окончательно
в молекулярном виде**

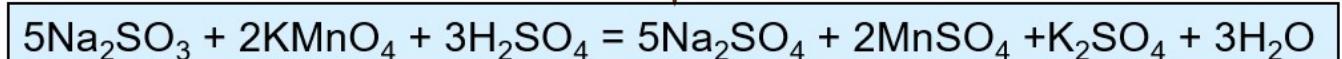


Рис. 21. Подбор коэффициентов и молекулярное уравнение.

Метод электронно-ионного баланса

Для мат. баланса	нужен кислород	нужно сбросить кислород
Кислая среда (много H^+)	Берем из H_2O с образованием H^+ : $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	Сбрасываем на H^+ с образованием H_2O : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Нейтральная среда (мало H^+ и OH^- , много H_2O)	Берем из H_2O с образованием H^+ : $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Сбрасываем на H_2O с образованием OH^- : $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
Щелочная среда (много OH^-)	Берем из OH^- с образованием H_2O : $\text{Cl}_2 + 12\text{OH}^- - 10\text{e}^- = 2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	Сбрасываем на H_2O с образованием OH^- : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

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

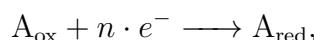
19. Окислительно-восстановительные потенциалы. Сопряженные окислители и восстановители. Уравнение Нернста. Диаграммы Латимера. Связь ЭДС с термодинамическими свойствами.

19.1. Окислительно-восстановительные потенциалы.

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) – мера способности химического вещества присоединять электроны. Измеряется в В. Величина E_h зависит от изменения в растворе концентраций H^+ и OH^- ионов (т. е. от степени кислотности или щелочности среды), от соотношения концентрации окисляющего и восстанавливавшегося ионов и от температуры.

Если ОВП принимает отрицательные значения, то это вещество имеет восстановительные свойства, если положительные – окислительные.

Окислительно-восстановительный потенциал определяют как электрический потенциал, устанавливающийся при погружении инертного электрода в окислительно-восстановительную среду, то есть в раствор, содержащий как восстановленное соединение (A_{red}), так и окисленное соединение (A_{ox}). Если полуреакцию восстановления представить уравнением:



то количественная зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации (точнее активностей) реагирующих веществ выражается уравнением Нернста.

19.2. Сопряженные окислители и восстановители.

Окисление – процесс отдачи электронов с увеличением степени окисления. Восстановитель, отдавая электроны, приобретает окислительные свойства, превращаясь в сопряжённый окислитель (сам процесс называется окислением)

Восстановление – процесс присоединения электронов атомом вещества, при этом его степень окисления понижается. Окислитель, принимая электроны, приобретает восстановительные свойства, превращаясь в сопряжённый восстановитель (сам процесс называют восстановлением)

Окислитель и его восстановленная форма, либо восстановитель и его окисленная форма составляют сопряжённую окислительно-восстановительную пару, а их взаимопревращения являются окислительно-восстановительными полуреакциями.

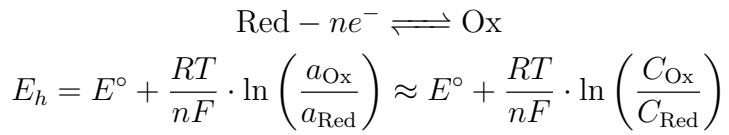
19.3. Уравнения Нернста.

Уравнение Нернста – уравнение (29), связывающее окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями веществ, входящих в уравнение, и стандартными электродными потенциалами окислительно-восстановительных пар.

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right), \quad (29)$$

где E° – стандартный электродный потенциал (табличное значение), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в процессе, a_i – активности участников полуреакции, ν_i – их стехиометрические

коэффициенты (положительны для продуктов полуреакции (окисленной формы), отрицательны для реагентов (восстановленной формы)). В простейшем случае:



Здесь a_{Ox} и C_{Ox} – активность и концентрация окислителя, a_{Red} и C_{Red} – активность и концентрация восстановителя.

4. Диаграммы Латимера

Диаграмма Латимера в сокращенном виде представляет стандартные электродные потенциалы между различными формами одного элемента с разными степенями окисления.

20. Химические источники тока, их классификация. Электролиз растворов и расплавов.

Почти все это и не только можно найти в Еремине стр 104. Если в окислительно восстановительной реакции пространственно разделить процесс восстановления окислители и окисления восстановителя, то мы получим электрический ток по тому каналу, где пойдет перекачка электронов. Энергия потраченная в этой цепи будет взята из энергии химической реакции. Потому что больше неоткуда. Рассмотрим элемент Даниэля

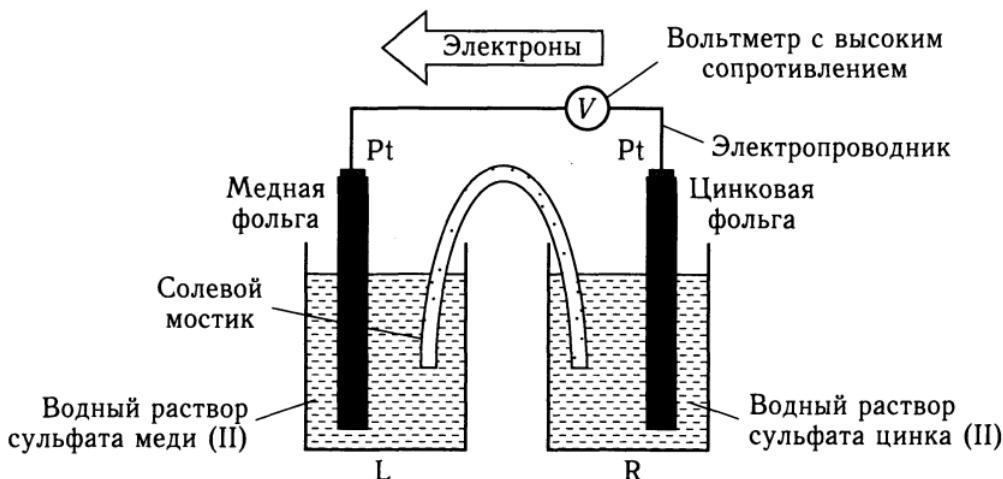
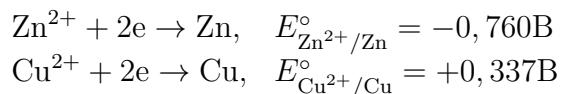


Рис. 4.6. Схема гальванического элемента Даниэля

Он содержит две сопряженные окислительно-восстановительные пары



Здесь у меди стандартный потенциал выше, значит цинк будет восстановителем, а медь окислителем. Таким образом, цинковый электрод является анодом, медный - катодом. В процессе работы элемента цинк переходит с пластинки в раствор в виде Zn^{2+} , а медь, напротив, осаждается из раствора на пластинку.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи:



где сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, а двойная сплошная вертикальная линия || - солевой мостик (концентрированный раствор средней соли - KCl , KNO_3 , NH_4NO_3). Солевой мостик необходим для уменьшения диффузационного потенциала - дополнительной разности потенциалов, которая возникает из-за разной скорости переноса катионов и анионов через границу раздела фаз. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

ЭДС такой системы очевидно равен $E = E_r - E_l$, а если в расчете на 1М действующих реагентов, то просто $E^\circ = E_r^\circ - E_l^\circ$

Гальванические элементы это что-то одноразовое, развернуть реакцию нельзя. Например обычная батарейка. Напротив аккумуляторы можно заряжать. Например свинцовый



Топливные элементы это те, которые работают долго за счет того, что к ним подводят топливо и уводят отработанные продукты. Типы представлены в табличке.

Таблица 4.3. Различные типы водородно-кислородных топливных элементов

Тип элемента	Электролит	Полуреакции на катоде и аноде	а) Рабочая температура б) применение
Кислотный	Протон-проводящий полимер	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Анод: $\text{H}_2 - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	а) ниже 100 °C б) транспорт, небольшие стационарные источники тока
Фосфорно-кислотный	Расплавленная H_3PO_4	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Анод: $\text{H}_2 - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	а) 150–200 °C б) резервные источники тока в больницах, аэропортах
Щелочной	Концентрированный раствор KOH	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ Анод: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	а) меньше 80 °C б) космические аппараты, подводные лодки
Карбонатный	Смесь расплавленных Na_2CO_3 и K_2CO_3	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ Анод: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	а) от 600 до 700 °C б) военные приложения
Твердоокисный	Керамика, проводящая ионы O^{2-}	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$ Анод: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	а) от 650 до 1000 °C б) крупномасштабные источники тока в промышленности

20.1. Электролиз

Электролиз – окислительно восстановительный процесс, вызванный действием постоянного тока В каком-то смысле это обратный к химическому получению тока процесс. В первом случае мы выкачивали энергию из реакции в цепь, а здесь наоборот закачиваем ее. Поэтому таким образом можно провести даже те реакции, которые вроде бы запрещает термодинамика.

Рассмотрим, например, электролиз расплава NaCl На катоде натрий будет восстанавливаться до металла $\text{Na}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Na}$ а на аноде хлор перейдет в свободное состояние $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \longrightarrow \text{Cl}_2$. Таким образом хлорид натрия разлагается на простые вещества.

Если проводить опыт не в расплаве, а в водном растворе, то все немного сложнее. Потому что вода сама может в процессе электролиза разложиться на чистые кислород и водород. Надо понять что будет реагировать первым.



Как видно вода слабый окислитель, но натрий еще слабее. Поэтому на катоде восстанавливаться будет кислород. На аноде напротив хлор сильнее воды, там будет он будет окисляться. Итого мы получим хлор, водород и щелочь.

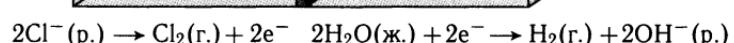
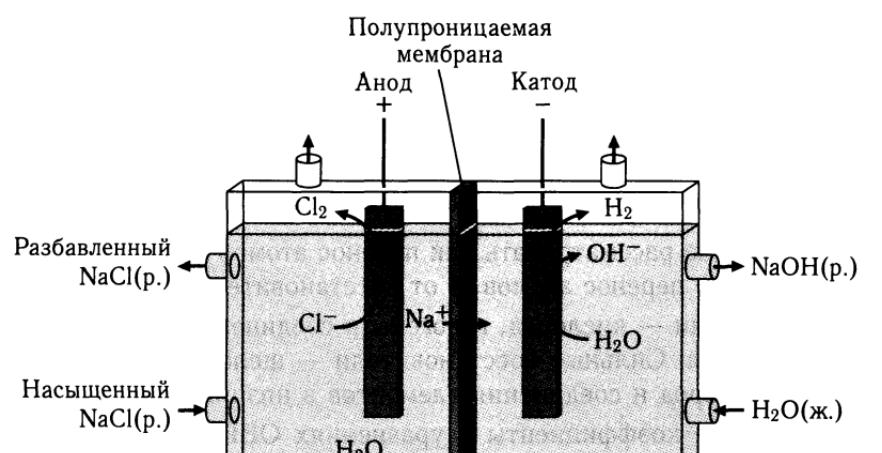


Рис. 4.8. Схема электролиза раствора хлорида натрия

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

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

Неметаллы в таблице Менделеева находятся справа сверху над диагональю от бериллия к астату (см. рисунок 23).

ГРУППЫ																		
ПЕРИОДЫ	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIII)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1	H 1 1,0079 Водород	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,01218 Бериллий														H 2 4,00260 Гелий	
2																		
3	Na 11 22,989 Натрий	Mg 12 24,305 Магний																
4	K 19 39,0983 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	Sc 21 44,9559 Скандий	Ti 22 47,88 Титан	V 23 50,9415 Ванадий	Cr 24 51,99 Хром	Mn 25 54,938 Марганец	Fe 26 55,847 Железо	Co 27 58,932 Кобальт	Ni 28 58,69 Никель	Cu 29 63,546 Медь	Zn 30 65,39 Цинк	Ga 31 69,72 Галлий	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром	Kr 36 83,80 Криптон
5	Rb 37 85,4678 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	Y 39 88,9059 Цирконий	Zr 40 91,22 Ниобий	Nb 41 92,9068 Молибден	Mo 42 95,94 Технеций	Tc 43 [98] Рутений	Ru 44 101,07 Родий	Pd 45 102,905 Палладий	Ag 46 106,42 Серебро	Cd 47 107,868 Кадмий	In 48 112,41 Индий	Cd 49 114,82 Олово	Sb 50 118,69 Сурьма	Te 51 121,75 Теллур	I 52 127,60 Иод	Xe 53 131,29 Ксенон	
6	Cs 55 132,905 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	La 57 138,905 Лантан	Hf 72 178,49 Гафний	Ta 73 180,9479 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,207 Рений	Os 76 190,2 Оsmий	Ir 77 192,22 Иридий	Pt 78 195,08 Платина	Au 79 196,967 Золото	Hg 80 200,59 Ртуть	Tl 81 204,383 Таллий	Pb 82 207,2 Синец	Bi 83 208,980 Висмут	Po 84 [209] Полоний	At 85 [210] Астат	Rn 86 [222] Радон
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	Ac 89 [227] Актиний	Fr 104 [261] Рекобори	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [266] Сибиргий	Bh 107 [264] Борий	Bs 108 [269] Гассий	Hs 109 [268] Мейнери	Mt 110 [271] Дорнштадтий	Ds 111 112 113 114							

Рис. 23. Положение неметаллов в таблице Менделеева. Выделены цветом.

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



Рис. 24. Ряд электроотрицательности (фрагмент)

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

Для неметаллов также характерно проявление **аллотропии** — существования элемента в форме различных простых веществ, различающихся либо строением и составом молекул (кислород и озон), либо способом упаковки (алмаз и графит). Пример аллотропных модификаций приведен на примере фосфора на рисунке 25.

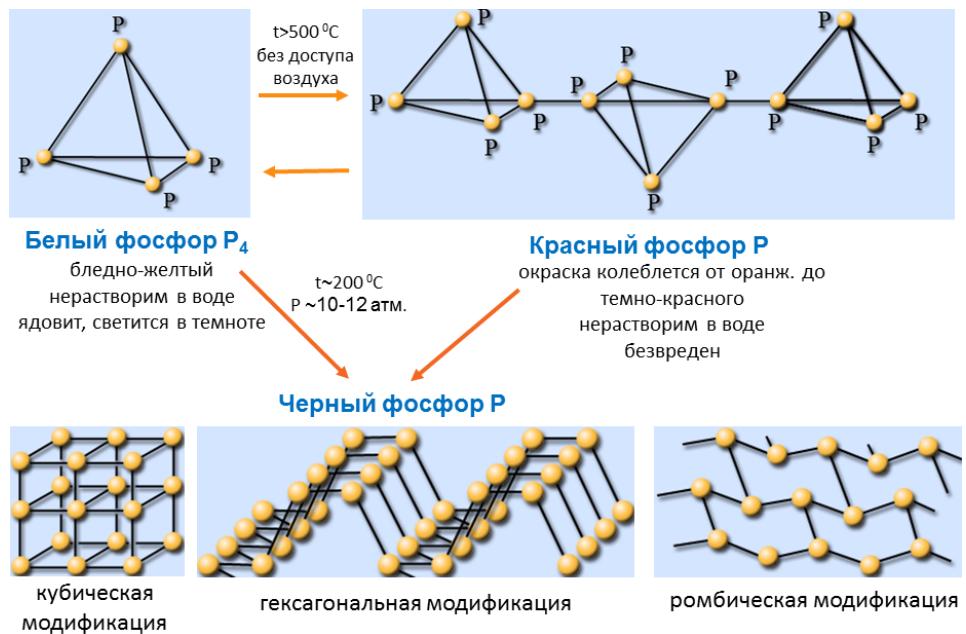


Рис. 25. Аллотропные модификации фосфора

21.1. Химические свойства неметаллов

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

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

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



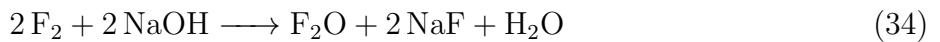
- Неметаллы могут также взаимодействовать и с другими неметаллами, при этом более электроотрицательный металл играет роль окислителя, менее электроотрицательный — роль восстановителя:



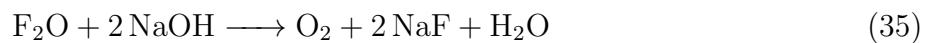
При реакции с водородом неметаллы образуют летучие соединения (в обычных условиях это газы). Их водные растворы могут проявлять как основные (NH_3 , PH_3), так и кислотные (HCl , HF) свойства. В периоде с увеличением заряда ядра кислотные свойства водородных соединений неметаллов в водных растворах увеличиваются.

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

При этому наиболее типичные неметаллы — галогены (F , Cl , Br , I) — с кислородом не реагируют (строго говоря, соединения попросту являются неустойчивыми), однако их можно получить косвенным путем, например F_2O можно получить при пропускании фтора через 2%-ый водный раствор $NaOH$:



Однако, как и было сказано, подобная реакция очень капризна к условиям и при увеличении концентрации $NaOH$ выход F_2O резко уменьшится из-за протекания побочной реакции:



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

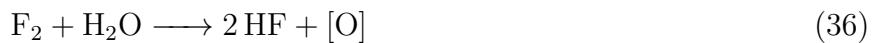
22.1. Галогены

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

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

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

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



22.2. Галогеноводороды

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

Получение



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



Поэтому для их получения используют гидролиз:



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

22.3. Кислородные соединения галогенов

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

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

Ее получают электролизом:



При нагревании она разлагается:

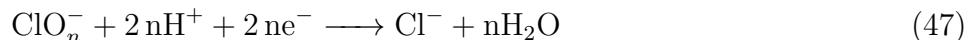


При нагревании с бертолевой солью многие вещества сгорают в выделяющемся кислороде:



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

Как правило, они восстанавливаются до галогенид-ионов:



23. Халькогены. Отличительные свойства кислорода, озон. Химические свойства простых веществ халькогенов. Водородные соединения халькогенов, их оксиды и кислородные кислоты.

Халькогены — элементы главной подгруппы 6(16) группы: неметаллы — кислород O, сера S, селен Se; мтеаллоид теллур Te и радиоактивный металл полоний Po.

Электронная конфигурация внешнего уровня — ns^2np^4 .

Низшая степень окисления — -2.

Все элементы (кроме кислорода) образуют соединения, в которых степень окисления равна +4, +6.

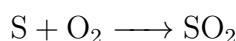
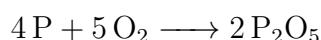
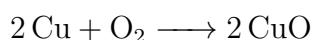
Главные герои этого билета — кислород и сера.

23.1. Кислород

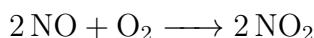
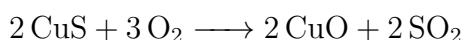
Кислород образует два простых вещества — молекулярный кислород O_2 и озон O_3 .

Кислород парамагнитен, а озон даймагнитен.

Кислород — сильный окислитель, реагирует с большинством металлов, образуя основные оксиды, и с неметаллами, образуя кислотные оксиды:



Реагирует с многими соединениями: сульфидами, гидридами, низшими оксидами:



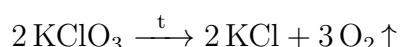
Несмотря на высокую химическую активность, кислород не реагирует ни с кислотами, ни с щелочами.

Кислород как донор электронов образует комплексы с железосодержащими белками, например, гемоглобином Hb:



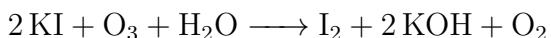
Молекула гемоглобина может связывать до 4 молекул кислорода.

Получается в лаборатории разложением некоторых солей кислородсодержащих кислот, оксидов и пероксидов:

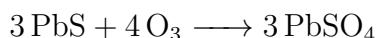


Озон — сильнейший окислитель, очень ядовит.

Качественная реакция: взаимодействие с раствором йодида калия (посинение раствора, содержащего крахмал, например):



Окисление сульфида свинца в сульфат (цвет сменяется с черного на белый):



Озон окисляет большинство металлов (кроме благородных) и многие неметаллы до оксидов, соответствующих их высшей степени окисления:

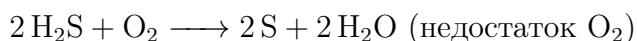


Образование серной кислоты:

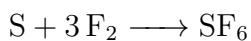


23.2. Сера

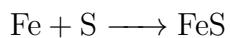
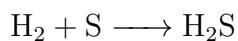
В лаборатории серу получают путем неполного окисления сероводорода:



Сера — довольно активный неметалл. Реагирует при комнатной температуре со фтором, хлором и концентрированными кислотами-окислителями:



На воздухе сера горит, образуя SO_2 . Во всех указанных реакциях сера — восстановитель. Окислительные свойства проявляют в реакциях с водородом и металлами:



Последняя реакция описывает возможность удаления разлитой ртути.

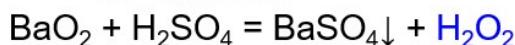
Сера при нагревании растворяется в щелочах, при этом происходит реакция диспропорционирования:



23.3. Водородные соединения

23.3.1. Пероксид водорода

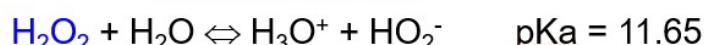
Получение:



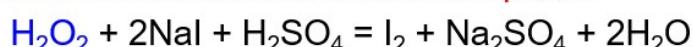
Разложение (диспропорционирование):



Слабая кислота:



Сильный окислитель в кислой среде:



Восстановитель (промежуточная ст. окисл. кислорода)

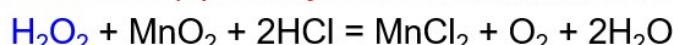
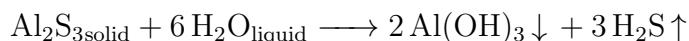


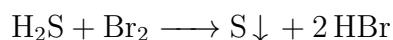
Рис. 26. Свойства пероксида водорода.

23.3.2. Сероводород

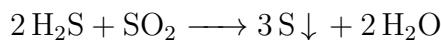
Получение чистого сероводорода:



Так как сера в сероводороде имеет низшую степень окисления, он проявляет сильные восстановительные свойства. Например, легко окисляется галогенами:



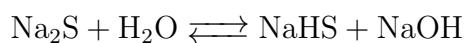
Раствор сероводорода в воде - слабая двухосновная кислота, тоже типичный восстановитель:



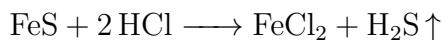
Сероводородная кислота образует два ряда солей: средние — сульфиды, кислые — гидросульфиды.

23.3.3. Сульфиды

Растворимые в воде сульфиды сильно гидролизованы:



Многие сульфиды растворимы в сильных кислотах:

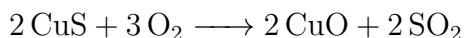


Сульфиды тяжелых металлов нерастворимы в кислотах (CuS , PbS , HgS , Ag_2S).

23.4. Оксиды и кислородные кислоты

23.4.1. Диоксид серы. Сернистая кислота.

Сера в степени окисления +4. Диоксид серы образуется при сжигании сульфидов, сероводорода и восстановлении серной кислоты:



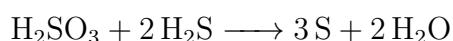
Легко окисляется до S_6^+ :



Раствор оксида в воде - двухосновная сернистая кислота. Её соли – сульфиты – восстановители:

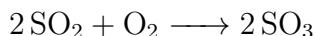


Слабый окислитель (восстанавливается сильным восстановителем):

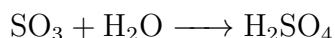


23.4.2. Серный ангидрид. Серная кислота.

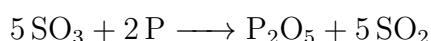
Серный ангидрид образуется при каталитическом окислении диоксида:



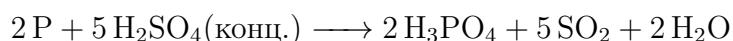
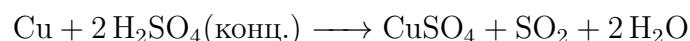
Очень гигроскопичен, раствор ангидрида в серной кислоте — олеум:



Сильный окислитель:



Серная кислота — сильная двухосновная кислота. Окислитель при больших концентрациях:



Сильное водоотнимающее средство:



23.4.3. Бинарные соединения кислорода

Бинарные соединения кислорода

Оксиды	O^{2-}	все элементы, кроме He, Ne, Ar, F
Пероксиды	O_2^{2-}	только самые
Супероксиды	O_2^-	активные металлы
Озониды	O_3^-	только K, Rb, Cs

Все металлы образуют оксиды

Типы оксидов:

- 1) Оксиды активных металлов M_2O (ЩМ), MO (ЩЗМ), M_2O_3 (РЗМ)
высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой
- 2) Оксиды р- и d-элементов в низких с.о. (от +1 до +4)
ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде
- 3) Оксиды р- и d-элементов в высоких с.о.
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

Рис. 27. Бинарные соединения кислорода.

23.4.4. Качественные реакции

Качественные реакции на анионы серы

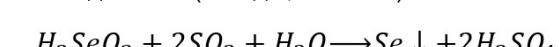
- Сульфиды (S^{2-}):
 - Нерастворимые в воде и кислотах черные осадки PbS , CuS
$$Na_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS \downarrow + 2NaNO_3$$
 - Выделение бесцветного газа со специфическим запахом при действии сильных кислот
$$FeS + HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$
- Сульфиты (SO_3^{2-}):
 - Восстановители (обесцвечивают подкисленный раствор $KMnO_4$)
 - Выделение бесцветного газа с резким специфическим запахом при действии сильных кислот ($SO_2 \uparrow$)
- Сульфаты (SO_4^{2-}):
 - Нерастворимый в воде и кислотах белый осадок $BaSO_4$
$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$

Рис. 28. Качественные реакции.

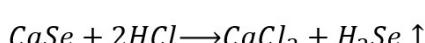
23.5. Селен и Теллур

Селен и теллур

1. Содержатся в качестве примесей к минералам сульфидам, в виде селенидов и теллуридов → свойства во многом аналогичны сере
2. Несколько аллотропных модификаций (Se), включая «металлическую»
3. Не растворяются в воде, растворяются в щелочах и кислотах-окислителях
4. Кислородные соединения (оксиды, кислоты) – сильные окислители ($\text{Se} > \text{S}$)



5. Водородные соединения – сильнейшие восстановители, термически неустойчивы, ядовиты



6. Селеновая кислота растворяет золото (специфическая реакция)

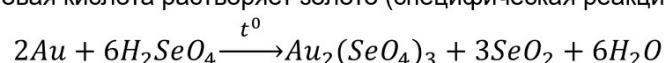


Рис. 29. Селен и Теллур.

24. Подгруппа азота. Типичные степени окисления. Строение простых веществ. Водородные соединения. Получение и свойства аммиака, соли аммония. Кислородные кислоты азота и фосфора.

24.1. Подгруппа азота

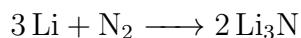
В подгруппу азота входят сам азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и московий (последний мало интересен с точки зрения химии, т.к. период его полураспада даже для самых стабильных ядер составляет несколько десятков милисекунд) см. рис. 30.

Азот – бесцветный газ, не имеющий запаха (при нормальных условиях), безвреден, не поддерживает дыхание и горение, мало растворим в воде. Азот в форме N_2 составляет больше 70% земной атмосферы.

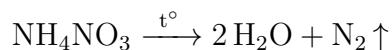
Также может быть и в жидком состоянии, при температуре кипения (-195.8°C) – бесцветная жидкость. При контакте с воздухом поглощает кислород.

При температуре в -209.86°C азот переходит в твердое состояние в виде снега. При контакте с воздухом поглощает кислород, при этом плавится, образуя раствор кислорода в азоте.

Химически свойства азота: В свободном состоянии существует в виде молекул N_2 , со структурной формулой $\text{N} \equiv \text{N}$. При нормальных условиях практически не диссоциирует. Вследствие большой прочности молекулы азота некоторые его соединения эндотермичны (многие галогениды, азиды, оксиды), то есть энталпия их образования положительна, а соединения азота термически малоустойчивы и довольно легко разлагаются при нагревании. Именно поэтому азот на Земле находится по большей части в свободном состоянии. Ввиду своей значительной инертности азот при обычных условиях реагирует только с литием:



Поулучить азот можно нагревая нитрит аммония:



Однако при этом азот оказывается загрязнён и требует очистки. В промышленности его обычно получают из воздуха. Азот чрезвычайно важен для промышленного получения аммиака.

Фосфор – в нормальных условиях фосфор существует в нескольких аллотропных формах:

- 1) **Белый фосфор** – очень активное, высокотоксичное, твёрдое, белое вещество, напоминающее парафин. Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решётку, формула молекулы белого фосфора – P_4 , причём атомы расположены в вершинах

N	7	Азот
P	15	Фосфор
As	33	Мышьяк
Sb	51	Сурьма
Bi	83	Висмут
Mc	115	Московий

Рис. 30. Подгруппа азота. Красные – выраженные неметаллы, жёлтые – полуметаллы, синие – металлы.

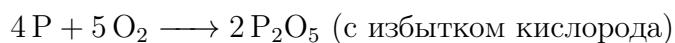
тетраэдра. Плохо растворяется в воде[6], но легкорастворим в органических растворителях.

Химически белый фосфор чрезвычайно активен. Например, он медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре и светится (бледно-зелёное свечение). Явление такого рода свечения вследствие химических реакций окисления называется хемилюминесценцией (иногда ошибочно фосфоресценцией). При взаимодействии с кислородом белый фосфор горит даже под водой.

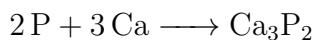
- 2) **Жёлтым фосфором** называют загрязнённый белый фосфор.
- 3) **Красный фосфор** — это более термодинамически стабильная модификация элементарного фосфора, которая имеет формулу P_n и представляет собой полимер со сложной структурой. В зависимости от способа получения и степени дробления, красный фосфор имеет оттенки от пурпурно-красного до фиолетового, а в литом состоянии — тёмно-фиолетовый с медным оттенком, имеет металлический блеск. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого; ему присуща исключительно малая растворимость. Растворить красный фосфор возможно лишь в некоторых расплавленных металлах (свинец и висмут), чем иногда пользуются для получения крупных его кристаллов. Не самовоспламеняется и не люминесцирует. Красный фосфор не ядовит, используется при изготовлении тёрок спичечных коробков.
- 4) **Чёрный фосфор** — то наиболее стабильная термодинамически и химически наименее активная форма элементарного фосфора. Впервые чёрный фосфор был получен в 1914 году американским физиком П. У. Бриджменом из белого фосфора в виде чёрных блестящих кристаллов, имеющих высокую ($2690 \text{ кг}/\text{м}^3$) плотность. Для проведения синтеза чёрного фосфора Бриджмен применил давление в $2 \cdot 10^9 \text{ Па}$ (20 тысяч атмосфер) и температуру около 200° . Начало быстрого перехода лежит в области 13 000 атмосфер и температуре около 230° .

Чёрный фосфор представляет собой чёрное вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь и весьма похожее на графит, и с полностью отсутствующей растворимостью в воде или органических растворителях. Поджечь чёрный фосфор можно, только предварительно сильно раскалив в атмосфере чистого кислорода до 400° . Чёрный фосфор проводит электрический ток и имеет свойства полупроводника. Температура плавления чёрного фосфора 1000° под давлением $1.8 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

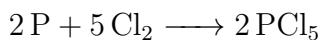
Химические свойства фосфора: Легко реагирует с кислородом:



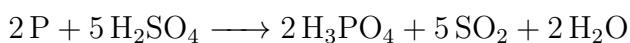
С металлами — окислитель, образует фосфиды:



С неметаллами — восстановитель:



Фосфиды разлагаются водой и кислотами с образованием фосфина (газа аналогичного аммиаку — PH_3). Сильные окислители превращают фосфор в фосфорную кислоту:



Мышьяк – как простое вещество представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета с зеленоватым оттенком (в серой аллотропной модификации). Яд и канцероген.

Сурьма – Простое вещество сурьма — полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Известны четыре металлических аллотропных модификаций сурьмы, существующих при различных давлениях, и три аморфные модификации (взрывчатая, чёрная и жёлтая сурьма).

Висмут – Простое вещество представляет собой при нормальных условиях блестящий серебристый с розоватым оттенком металл.

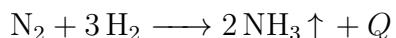
Элементы главной подгруппы V группы имеют пять электронов на внешнем электронном уровне. В целом характеризуются как неметаллы. Способность к присоединению электронов выражена значительно слабее, по сравнению с халькогенами и галогенами. Все элементы подгруппы азота имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня атома ns^2np^3 и могут проявлять в соединениях степени окисления от -3 до $+5$. Вследствие относительно меньшей электроотрицательности связь с водородом менее полярна, чем связь с водородом халькогенов и галогенов. Водородные соединения этих элементов не отщепляют в водном растворе ионы водорода, иными словами, не обладают кислотными свойствами. Первые представители подгруппы — азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма проявляют металлические свойства, висмут — типичный металл. Таким образом, в данной группе резко изменяются свойства составляющих её элементов: от типичного неметалла до типичного металла. Химия этих элементов очень разнообразна и, учитывая различия в свойствах элементов, при изучении её разбивают на две подгруппы — подгруппу азота и подгруппу мышьяка. Редко используемое альтернативное название этой группы элементов — пниктогены, в переводе с греческого языка означает удушающий, что больше относилось к первому элементу группы — азоту, который, несмотря на безвредность, не поддерживает горения и дыхания. Однако данное название в целом хорошо характеризует данную группу элементов, так как большинство из них, как в виде простого вещества, так и в виде соединений очень ядовиты.

24.2. Аммиак

Аммиак (нитрид водорода, аммониак, гидрид азота) — бинарное неорганическое химическое соединение азота и водорода с формулой NH_3 , при нормальных условиях — бесцветный газ с резким характерным запахом.

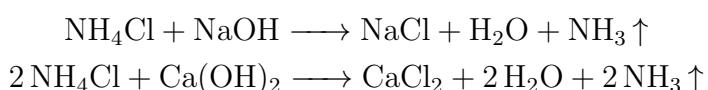
24.2.1. Получение аммиака

В промышленности аммиак получается за счёт процесса Габера:



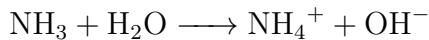
Выход аммиака зависит от условий проведения реакции, для большого выхода следует выдержать верный баланс высоких давлений и высоких температур.

В лаборатории аммиак можно получать другими способами, например:

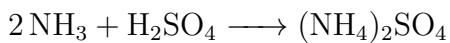
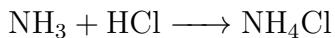
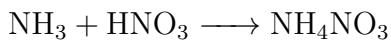


24.2.2. Химические свойства аммиака. Аммоний. Соли аммония. Амиды.

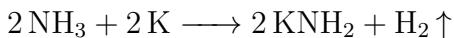
Присоединяя протон аммиак образует ион аммония NH_4^+ . Водный раствор аммиака («нашательный спирт») имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса:



Взаимодействуя с кислотами, даёт соответствующие соли аммония:



Аммиак также способен образовывать с металлами соли — амиды, имиды и нитриды. Соединения, содержащие ионы NH_2^- , называются амидами, NH^{2-} — имидами, а N^{3-} — нитридами. Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком:



Амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы OH^- и NH_2^- , а также молекулы H_2O и NH_3 изоэлектронны. Амиды являются более сильными основаниями, чем гидроксиды, а следовательно, подвергаются в водных растворах необратимому гидролизу:



Галогены (хлор, йод) образуют с аммиаком опасные взрывчатые вещества — галогениды азота (хлористый азот, иодистый азот).

25. Положение d-металлов в Периодической системе. Электронная конфигурация переходных металлов. Три ряда переходных металлов. Особенности металлов первого переходного ряда, химические свойства их соединений.

Переходными называют те элементы у которых частично заполнены d или f оболочки. Переходные они потому что в таблице они находятся между р и s элементами.

Главные подгруппы		Главные подгруппы																		
1A	2A	Побочные подгруппы d-элементы												18	8A					
H	Be	Li	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	13	14	15	16	17	2	He	
19	20	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31	32	33	34	35	36	
37	38	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49	50	51	52	53	54	
55	56	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81	82	83	84	85	86	
87	88	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	109	110	111	112						
<i>f-элементы</i>		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Они имеют низкую энергию ионизации атома и поэтому являются металлами. В расширенной таблице они находятся посередине. Конфигурации уровней вот:

Группы и электронные формулы 3d–6d-элементов, характерные степени окисления									
IIIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIIB
Sc 3d ¹ 4s ² 3	Ti 3d ² 4s ² 2, 3, 4	V 3d ³ 4s ² 2, 3, 4, 5	Cr 3d ⁵ 4s ¹ 1, 2, 3, 4, 5, 6	Mn 3d ⁵ 4s ² 2, 3, 4, 5, 6, 7	Fe 3d ⁶ 4s ² 2, 3, 4, 5, 6	Co 3d ⁷ 4s ² 2, 3, 4	Ni 3d ⁸ 4s ² 2, 3, 4	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ 1, 2, 3	Zn 3d ¹⁰ 4s ² 2
Y 4d ¹ 5s ² 3	Zr 4d ² 5s ² 3, 4	Nb 4d ⁴ 5s ¹ 3, 4, 5	Mo 4d ⁵ 5s ¹ 2, 3, 4, 5, 6	Tc 4d ⁵ 5s ² 2, 3, 4, 5, 6, 7	Ru 4d ⁷ 5s ¹ 1–8	Rh 4d ⁸ 5s ¹ 1–6	Pd 4d ¹⁰ 5s ⁰ 2–5	Ag 4d ¹⁰ 5s ¹ 1, 2	Cd 4d ¹⁰ 5s ² 2
La 5d ¹ 6s ² 3	Hf 5d ² 6s ² 3, 4	Ta 5d ³ 6s ² 3, 4, 5	W 5d ⁴ 6s ² –	Re 5d ⁵ 6s ² 2, 3, 4, 5, 6, 7	Os 5d ⁶ 6s ² 1–8	Ir 5d ⁷ 6s ² 1–6	Pt 5d ⁹ 6s ¹ 2–6	Au 5d ¹⁰ 6s ¹ 1, 3, 5	Hg 5d ¹⁰ 6s ² 1, 2
Ac 6d ¹ 7s ² 3	Rf 6d ² 7s ² –	Db 6d ³ 7s ² –	Sg 6d ⁴ 7s ² –	Bh 6d ⁵ 7s ² –	Hn 6d ⁶ 7s ² –	Mt 6d ⁷ 7s ² –	–	–	–

Иногда подгруппы называют с указанием верхнего элемента. Например подгруппа меди и тд.

Иногда VIII^B элементы первого ряда называют триадой железа, а второго и третьего платиновыми металлами.

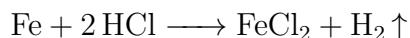
В каждом ряду конфигурация меняется от $(n-1)d^1ns^2$ до $(n-1)d^{10}ns^2$ В середине и особенно конце случаются "проскоки" когда один или два электрона переходят с s уровня в d. Группа цинка особенно устойчива, потому что у нее полностью заполненный уровень.

Перекрытие орбиталей d уровня частично объясняет прочность и тугоплавкость этих металлов.

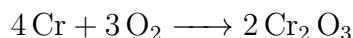
25.1. Свойства 3d металлов (1 ряд)

Все это в развернутом варианте есть в Еремине стр 191

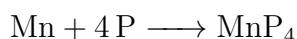
Все они кроме меди расположены в ряду напряжений левее водорода и потому хорошо растворяются в кислотах



Они реагируют при нагревании с самыми активными неметаллами: кислородом и галогенами



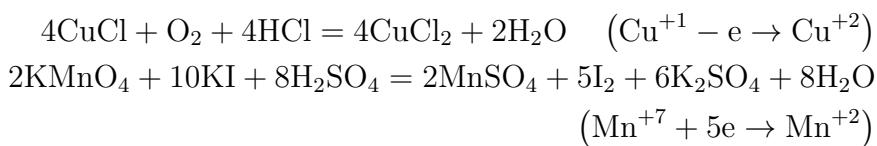
С менее активными неметаллами: серой, фосфором, углеродом они образуют необычные соединения



Все 3d металлы получают восстановлением из оксидов водородом, углеродом или активными металлами



В низших степенях окисления они проявляют свойства восстановителей, в высших окислителей



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

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