Лекция 1

1.1. Важнейшие классы неорганических соединений

Все вещества делятся на простые и сложные. Сложные вещества подразделяются на четыре важнейших класса: ***оксиды, кислоты, основания, соли.***

Оксиды – *это сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2.*

Формулы оксидов составляются с учетом валентности элементов и степени их окисления в соответствующем оксиде.

Степень окисления *(с.о.) – это условный заряд элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов*. Определение степени окисления проводят, используя следующие положения:

1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в Zn, Ca, H_2, Br_2, S, O_2, равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна –2. Исключения составляют пероксиды $H_2^{+1}O_2^{-1}$, $Na_2^{+1}O_2^{-1}$ и фторид кислорода $O^{+2}F_2$.

3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, за исключением солеобразных гидридов, например, $Na^{+1}H^{-1}$.

4. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1); щелочно-земельные металлы, бериллий и магний (+2); фтор (–1).

5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера рассчитаем степень окисления хрома в соединении $K_2Cr_2O_7$ и азота в анионе $(NO_2)^-$:

$K_2Cr_2O_7$ $\quad K_2^{+1}Cr_2^{x}O_7^{-2}$ $\quad 2\cdot(+1)+2x+7(-2)=0$ $\quad x=+6$

$(NO_2)^-$ $\quad (N^{x}O_2^{-2})^-$ $\quad x+2(-2)=-1$ $\quad x=+3$

Оксиды разделяются на несолеобразующие (N_2O, NO, SiO) и солеобразующие. Солеобразующие оксиды по химическим свойствам делятся на **основные** (Na_2O, CaO, MgO), **кислотные** (CO_2, SO_3, P_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7) и **амфотерные** (ZnO, BeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, PbO, SnO).

1. **Основные оксиды** щелочных и щелочно-земельных металлов взаимодействуют с **водой**, образуя щелочи:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH;$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Кислотные оксиды, взаимодействуя с **водой**, образуют кислоты:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3;$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

2. **Основные оксиды** взаимодействуют с **кислотами** с образованием соли и воды:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O;$$
$$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O.$$

Кислотные оксиды взаимодействуют с **основаниями** с образованием соли и воды:

$$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O;$$
$$SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + H_2O.$$

Амфотерные оксиды взаимодействуют с **кислотами,** как основные, и с **основаниями,** как кислотные:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O;$$
$$ZnO + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2O.$$

3. При взаимодействии **основных и кислотных оксидов** образуются соли:

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3.$$

Характер оксида определяется природой элемента (металл или неметалл), его местом в периодической системе. **Неметаллы** образуют **кислотные оксиды**, **металлы** же образуют **основные**, **кислотные** и **амфотерные оксиды**. Тип оксида определяется также степенью окисления металла. Проследим за изменением характера высших оксидов элементов III периода периодической системы Д.И. Менделеева:

Na_2O, MgO	Al_2O_3	SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7
основные	амфотерный	кислотные

Металлы натрий и магний образуют основные оксиды, неметаллы кремний, фосфор, сера, хлор – кислотные. Алюминий стоит в периоде между металлом магнием и неметаллом кремнием, а поэтому должен иметь двойственные (амфотерные) свойства.

Переменновалентные металлы образуют различные по характеру оксиды. В низшей степени окисления оксиды имеют основной характер, в высшей – кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например:

Основные оксиды	**Амфотерные оксиды**	**Кислотные оксиды**
CrO	**Cr_2O_3**	**CrO_3**
MnO, Mn_2O_3	**MnO_2**	**MnO_3, Mn_2O_7**
VO, V_2O_3	**VO_2**	**V_2O_5**

Получаются оксиды взаимодействием простых и сложных веществ с кислородом, а также разложением некоторых кислородсодержащих веществ при нагревании:

$$2Ca + O_2 = 2CaO;$$
$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2;$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Кислоты – *сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка* (H_2SO_4, HNO_3, HCl). Кислоты взаимодействуют:

1. С основаниями с образованием соли и воды:

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

2. С основными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды: $2HCl + BaO = BaCl_2 + H_2O;$

$$H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O.$$

3. С солями с образованием новой соли и новой кислоты:

$$H_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_3.$$

4. С металлами. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот, исключая HNO_3:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Одним из способов получения кислот является взаимодействие кислотного оксида с водой:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Основания – *сложные вещества, состоящие из атомов металла, связанных с одной или несколькими гидроксильными группами* ($NaOH$, KOH, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$). Основания взаимодействуют:

1. С кислотами с образованием соли и воды:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

2. С кислотными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O;$$
$$2NaOH + ZnO = Na_2ZnO_2 + H_2O.$$

3. С солями с образованием новой соли и нового основания:

$$2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$$

Гидроксиды металлов, которые взаимодействуют с кислотами и щелочами, называют амфотерными. К ним относятся: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$.

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4].$$

Растворимые в воде основания (щелочи) получают взаимодействием щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2.$$

Нерастворимые в воде и амфотерные основания получают реакцией обмена:

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl;$$
$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Соли – *это продукты замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток.* Соли бывают средние, кислые, основные.

Средние соли (K_2SO_4, Na_3PO_4, $MgCl_2$) – *это продукты полного замещения водорода в кислоте на металл:*

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Кислые соли ($KHSO_4$, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4) – *это продукты неполного замещения водорода в кислоте на металл:*

$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O.$$

Основные соли ($MgOHCl$, $(CuOH)_2CO_3$, $FeOHCl_2$) – *это продукты неполного замещения гидроксильной группы в основании на кислотный остаток:*

$$Mg(OH)_2 + HCl = MgOHCl + H_2O.$$

Средние соли получают:

1. Взаимодействием металла неметаллом:

$$Fe + S = FeS.$$

2. Взаимодействием металла с кислотой:

$$Fe + H_2SO_{4(разб.)} = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

3. Взаимодействием металла с солью:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

4. Взаимодействием основного оксида с кислотой:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O.$$

5. Взаимодействием кислотного оксида с основанием:

$$SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + H_2O.$$

6. Взаимодействием основного и кислотного оксида:

$$BaO + N_2O_5 = Ba(NO_3)_2.$$

7. Взаимодействием основания с кислотой (реакция нейтрализации):

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

8. Взаимодействием кислоты с солью:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

9. Взаимодействием основания с солью:

$$2KOH + CuSO_4 = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

10. Взаимодействием между солями:

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

1.2. Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент (Э) – *это условная масса вещества, которую может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.* Количество вещества эквивалентов измеряется в молях. *Масса 1 моль эквивалентов* называется молярной массой эквивалентов ($M_{эк}$) и выражается в г/моль.

Эквивалент (молярная масса эквивалентов) для одного и того же вещества может иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Эквивалент и $M_{эк}$ рассчитываются неодинаково для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Молярная масса эквивалентов вещества, участвующего в *окислительно-восстановительной* реакции, рассчитывается как:

$$M_{эк} = \frac{M}{n_e},$$

где M – молярная масса вещества; n_e– число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекулой восстановителя.

Например, в окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$ степень окисления серы изменяется от –2 (в H_2S) до +4 (в SO_2). Следовательно, молекула H_2S теряет 6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $^1/_6$ молекулы H_2S.

$$Э(H_2S) = {}^1/_6H_2S, \quad а \quad M_{эк}(H_2S) = \frac{M_{H_2S}}{6} = \frac{34}{6} = 5{,}6 \text{ г/моль}.$$

У кислорода степень окисления меняется от 0 (в O_2) до –2 (в SO_2), и так как в его молекуле содержится 2 атома, то число принятых электронов будет равно 4. Таким образом, одному электрону эквивалентна условная частица ¼ молекулы O_2:

$$Э(O_2) = ¼O_2, \quad а \quad M_{эк}(O_2) = \frac{M_{O_2}}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов *кислоты* или *основания*, участвующих в *кислотно-основной* реакции, рассчитывается по формуле

$$M_{эк}(\text{кислоты, основания}) = \frac{M}{n},$$

где M – молярная масса кислоты или основания; n – для *кислот* – число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл; для *оснований* – число гидроксильных групп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

Например, в кислотно-основной реакции $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$ (1) оба иона водорода молекулы H_2S замещаются на металл и, таким образом, одному иону водорода эквивалентна условная частица ½ H_2S. В этом случае

$$Э(H_2S) = ½ H_2S, \quad а \quad M_{эк}(H_2S) = \frac{M_{H_2S}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

В реакции $H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$ (2) в молекуле H_2S на металл замещается только один ион водорода и, следовательно, одному иону H^+ эквивалентна реальная частица – молекула H_2S. В этом случае

$$Э(H_2S) = H_2S, \quad а \quad M_{эк}(H_2S) = \frac{M_{H_2S}}{1} = \frac{34}{1} = 34 \text{ г/моль}.$$

Э(NaOH) в реакциях (1) и (2) равен 1NaOH, так как в обоих случаях на кислотный остаток замещается одна гидроксильная группа.

$$M_{эк}(NaOH) = 40 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов *соли* в реакциях *обмена* рассчитывается по формуле

$$M_{эк}(соли)=\frac{M_{соли}}{n\cdot|с.о.|},$$

где M – молярная масса соли; n – число ионов металла, участвующих в реакции от каждой молекулы; |с. о.| – абсолютное значение степени окисления иона металла (о степени окисления см. с. 82). Например, от каждой молекулы $Al_2(SO_4)_3$ в реакции $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$ участвуют два иона алюминия, степень окисления которого+3. Отсюда

$M_{эк}[Al_2(SO_4)_3]=\frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{2\cdot 3}=\frac{342}{6}=57$ г/моль, $Э[Al_2(SO_4)_3]$ равен $^1/_6\ Al_2(SO_4)_3$.

Молярная масса эквивалентов *оксида* вычисляется по формуле:

$$M_{эк}(оксида)=\frac{M_{оксида}}{n\cdot|с.о.|},$$

где M – молярная масса оксида; n – число катионов соответствующего оксиду основания или число анионов соответствующей оксиду кислоты; |с.о.| – абсолютное значение степени окисления катиона или аниона.

В реакции $P_2O_5 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2$ эквивалент P_2O_5, образующего два трехзарядных аниона $(PO_4)^{3-}$, равен $^1/_6\ P_2O_5$, а $M_{эк}(P_2O_5) = \frac{M_{P_2O_5}}{6}=\frac{142}{6}=23{,}7$ г/моль. Эквивалент CaO, дающего один двухзарядный катион (Ca^{2+}), равен ½ CaO, а $M_{эк}(CaO)=\frac{M_{CaO}}{2}=\frac{56}{2}=28$ г/моль.

Чтобы определить *молярную массу эквивалентов элемента* в соединении, можно воспользоваться формулой

$$M_{эк}(эл\text{-}та)=\frac{M_A}{|с.о.|},$$

где M_A – молярная масса элемента; |с. о.| – абсолютное значение степени окисления элемента. Например, молярные массы эквивалентов фосфора в соединениях PH_3, P_2O_3 и P_2O_5 соответственно равны: 31 / 3 = 10,3 г/моль; 31 / 3 = 10,3 г/моль; 31 / 5 = 6,2 г/моль, а эквивалент фосфора в соединениях PH_3 и P_2O_3 равен $^1/_3$ P, в соединении P_2O_5 – $^1/_5$ P.

Нужно также иметь в виду, что молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Так, $M_{эк}(PH_3) = M_{эк}(P) + M_{эк}(H) = 10{,}3 + 1 = 11$ г/моль;
$M_{эк}(P_2O_3) = M_{эк}(P) + M_{эк}(O) = 10{,}3 + 8 = 18{,}3$ г/моль;
$M_{эк}(P_2O_5) = M_{эк}(P) + M_{эк}(O) = 6{,}2 + 8 = 14{,}2$ г/моль.

Закон эквивалентов: *массы реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов, т.е.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{эк(1)}}{M_{эк(2)}}.$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получим число молей эквивалентов (υ): $\frac{m_1}{M_{эк(1)}} = \frac{m_2}{M_{эк(2)}}$, или υ1= υ2.

Для реакции A + B = C + D должно выполняться соотношение $\upsilon_A=\upsilon_B=\upsilon_C=\upsilon_D$, т.е. *число молей эквивалентов веществ, участвующих в реакции, равны между собой*.

Если одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов удобно представить в виде:

$$\frac{m}{M_{эк}} = \frac{V_{газа}}{V_{эк(газа)}},$$

где $V_{эк}$ – объем одного моля эквивалентов газа. Для вычисления объема моля эквивалентов газа необходимо знать число молей эквивалентов (υ) в одном моле газа: $\upsilon = \frac{M}{M_{эк}}$. Так, $M(H_2)$ = 2 г/моль; $M_{эк}(H_2)$ = 1 г/моль. Следовательно, в одном моле молекул водорода H_2 содержится υ = 2/1 = 2 моль эквивалентов водорода. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) (Т=273 К, р=101,325 кПа) занимает объем 22,4 л. Значит, моль водорода займет объем 22,4 л, а так как в одном моле водорода содержится 2 моль эквивалентов водорода, то объем одного моля эквивалентов водорода равен $V_{эк}(H_2)$ = 22,4 / 2 = 11,2 л. Аналогично $M(O_2)$ = 32 г/моль, $M_{эк}$ (O_2) = 8 г/моль. В одном моле молекул кислорода O_2 содержится υ = 32 / 8 = 4 моль эквивалентов кислорода. Один моль эквивалентов кислорода занимает объем $V_{эк}(O_2)$ = 22,4 / 4 = 5,6 л.

1.3. Строение атома

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер натрия 11. Значит, заряд ядра атома натрия +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом –11. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Электроны имеют двойственную природу: они обладают как свойствами частицы, так и волновыми свойствами. Для движущегося электрона невозможно указать его точное местоположение. Можно лишь определить *вероятность* нахождения электрона в различных частях внутриатомного пространства. *Область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона,* называется атомной орбиталью (АО).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Главное квантовое число *n определяет энергию электрона в атоме и размер АО*, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число *n* принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4… *Совокупность электронов с одинаковым значением n* называется энергетическим уровнем. Наименьшей энергией обладают электроны первого от ядра энергетического уровня (*n*=1); с увеличением *n* энергия электрона и его удаленность от ядра возрастает. *Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной,* называется основным или невозбужденным. *Состояния с более высокими значениями энергии* называются возбужденными. Энергетические уровни обозначают буквами:

Числовое значение *n*	1	2	3	4	5	6	7
Буквенное обозначение	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

Число энергетических уровней в атоме, находящемся в основном состоянии, равно номеру периода, в котором находится элемент.

На одном и том же энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии. Поэтому энергетические уровни разделяются на подуровни. *Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали* характеризует орбитальное квантовое число *l*. Значение *l* зависит от главного квантового числа: *l* принимает значения от 0 до (*n*–1), т. е. 0, 1, 2, 3… (*n*–1). *В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l*, называется энергетическим подуровнем. Подуровни обозначают буквами:

Орбитальное квантовое число *l*	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	*s*	*p*	*d*	*f*

Таким образом, при *l*=0, 1, 2, 3 электроны находятся соответственно на *s*-, *p*-, *d*-, *f* - подуровнях. Электроны различных подуровней называют *s*-, *p*-, *d*-, *f* - электронами. В этом случае говорят также о состояниях *s*-, *p*-, *d*-, *f* – электронов, или *s*-, *p*-, *d*-, *f* - атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно превышать главное квантовое число *n*. Так, первый уровень (*n*=1) имеет один подуровень (*s*), второй уровень (*n*=2) – два подуровня (*s* и *p*), третий (*n*=3) – три (*s, p, d*), четвертый (*n*=4) – четыре (*s, p, d, f*). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не

более четырех подуровней. Уровни *O* (*n*=5), *P* (*n*=6), *Q* (*n*=7) содержат по четыре подуровня. При данном значении главного квантового числа *n* наименьшей энергией обладают электроны *s*-подуровня, затем *p*-, *d*-, *f*-подуровней.

Каждый подуровень составлен из орбиталей, число которых определяется магнитными квантовым числом m_l. Магнитное квантовое число m_l определяет *возможные ориентации орбитали в пространстве*. Оно связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Определенному значению l соответствует $(2l+1)$ возможных значений магнитного квантового числа. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Для *s*-подуровня l=0 и потому m_l имеет единственное значение: m_l =0. Таким образом, на *s*-подуровне имеется единственная *s*-орбиталь и она расположена симметрично относительно ядра атома. Для *p*-подуровня l=1 и m_l приобретает три значения: –1, 0, 1, т. е. *p*-подуровень имеет три *p*-орбитали и они ориентированы по трем осям координат. *d*-подуровень с l=2 имеет пять значений m_l: –2, –1, 0, 1, 2 и, следовательно, пять *d*-орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям. *f*-подуровень с l=3 имеет семь значений m_l: –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3, т. е. семь *f*-орбиталей. Число ориентаций *f*-орбиталей равно семи.



Условно АО обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки). Сооветственно для *s*-подуровня имеется одна АО, для *p*-подуровня – три АО, для *d*-подуровня - пять АО, для *f* подуровня - семь АО.

Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность которых от ядра характеризуется значением главного квантового числа *n*; уровни состоят из подуровней, число которых для каждого уровня не превышает значение *n*; в свою очередь подуровень состоит из орбиталей, количество которых задается числом значений магнитного квантового числа m_l. Квантовые числа n, l, m_l характеризуют орбиталь.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». Спиновое квантовое число m_s характеризует *два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси* (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками ↓↑.

Четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Согласно принципу Паули, *в атоме не*

может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Принцип Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами *n, l, m_l,* электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s. Но m_s может иметь только два значения +½ и –½. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами ⇵. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l+1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число АО		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
K (*n*=1)	*s* (*l*=0)	0	1	1	2	2
L (*n*=2)	*s* (*l*=0) *p* (*l*=1)	0 –1, 0, 1	1 3	4	2 6	8
M (*n*=3)	*s* (*l*=0) *p* (*l*=1) *d* (*l*=2)	0 –1, 0, 1 –2, –1, 0, 1, 2	1 3 5	9	2 6 10	18
N (*n*=4)	*s* (*l*=0) *p* (*l*=1) *d* (*l*=2) *f* (*l*=3)	0 –1, 0, 1 –2, –1, 0, 1, 2 –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с принципом минимальной энергии, согласно которому *электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей.* Очередность орбиталей по энергии определяется правилом Клечковского: *увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы (n+l), а при равной сумме (n+l) – в порядке возрастания n.*

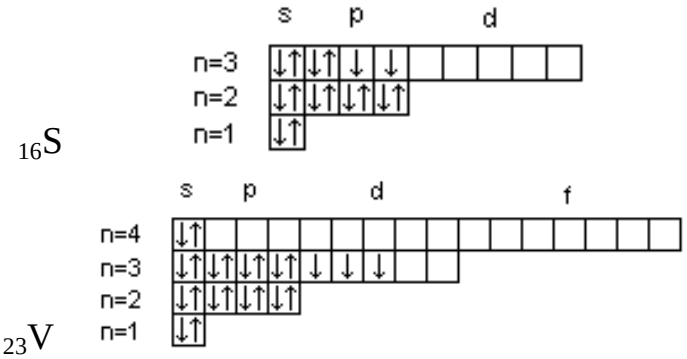
Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его электронной конфигурацией. При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4…, а подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами *s, p, d, f.* Число электронов в подуровне обозначается цифрой, которая записывается вверху у символа подуровня. Например, электронная конфигурация атома серы имеет вид:

$_{16}S$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, а ванадия $_{23}V$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

Химические свойства атомов определяются в основном строением наружных энергетических уровней, которые называются *валентными*. Полностью завершенные энергетические уровни в химическом взаимодействии не участвуют, поэтому часто для краткости записи электронной конфигурации атома их обозначают символом предшествующего благородного газа. Так, для серы $[Ne]3s^2 3p^4$; для ванадия $[Ar]3d^3 4s^2$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

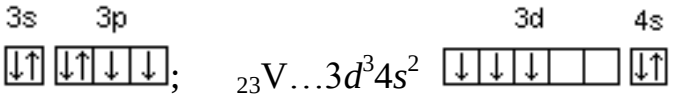
В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: *s-, p-, d-, f*-элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется *s*-подуровень внешнего уровня, называются *s*-элементами. У *s*-элементов валентными являются *s*-электроны внешнего энергетического уровня. У *p*-элементов последним заполняется *p*-подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на *p*- и *s*-подуровнях внешнего уровня. У *d*-элементов в последнюю очередь заполняется *d*-подуровень предвнешнего уровня и валентными являются *s*-электроны внешнего и *d*-электроны предвнешнего энергетического уровней. У *f*-элементов последним заполняется *f*-подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Электронная конфигурация атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположно направленными спинами ⇅. Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется правилом Хунда: *в пределах подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.* Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.



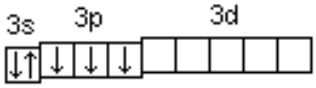
Суммарный спин *p*-электронов третьего энергетического уровня атома серы равен $\Sigma ms = ½ - ½ + ½ + ½ = 1$; *d*-электронов атома ванадия – $\Sigma ms = ½ + ½ + ½ = {}^3/_2$.

Часто изображают графически не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны, например



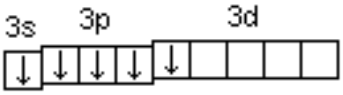
$_{16}S\ldots 3s^2\,3p^4$; $_{23}V\ldots 3d^3 4s^2$

При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии наряду с заполненными изображают вакантные валентные орбитали. Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеется одна *s*-АО, три *p*-АО и пять *d*-АО. И электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:



$_{15}P\ldots\ 3s^2\,3p^3$

Валентность фосфора, определяемая числом неспаренных электронов, равна 3. При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов состояния 3*s* и один из электронов с *s*-подуровня может перейти на *d*-подуровень:



$P^*\ldots\ 3s^2\,3p^3\,3d^1$

При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

1.4. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии периодического закона, современная формулировка которого такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов.* Наглядным выражением закона служит периодическая система Д. И. Менделеева.

Периодическая система состоит из периодов и групп. Периодом называется *последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода).* Все периоды начинаются с *s*-элемента и заканчиваются *p*-элементом (у первого периода *s*-элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2–8–18–32 соответствует максимально возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 электрона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются

неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, обладающие сходными свойствами. Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов. Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет высшую степень окисления элемента. Группы делятся на подгруппы – главные и побочные. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены *s*-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III-VIII группы). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее их число равно номеру группы. В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями.

В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. Валентные электроны в атомах *d*-элементов находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления – кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий: $Cr^{+2}O$ $Cr_2^{+3}O_3$ $Cr^{+6}O_3$

основной амфотерный кислотный

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$Э_2^{+1}O^{-2}$	$Э^{+2}O$	$Э_2^{+3}O_3$	$Э^{+4}O_2$	$Э_2^{+5}O_5$	$Э^{+6}O_3$	$Э_2^{+7}O_7$
Формула гидроксида	ЭОН	$Э(OH)_2$	$Э(OH)_3$	$H_2ЭO_3$	$HЭO_3$	$H_2ЭO_4$	$HЭO_4$

	основания	*кислоты*

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений (гидриды)

Подгруппа	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Формула гидрида	$Э^{+1}H^{-1}$	$Э^{+2}H_2^{-1}$	$Э^{+3}H_3^{-1}$	$Э^{-4}H_4^{+1}$	$Э^{-3}H_3^{+1}$	$H_2^{+1}Э^{-2}$	$H^{+}Э^{-1}$
	твердые			*газообразные*			

Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и их гидроксидов. У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные.

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, сродство к электрону.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется энергией ионизации ($E_и$). В результате ионизации атом превращается в положительно заряженный ион $Э^0 – e \rightarrow Э^+$. $E_и$ выражается в электрон-вольтах (эВ) и является мерой *восстановительной способности* элемента. Чем меньше $E_и$, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Восстановительная активность *s*- и *p*-элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера $E_и$ увеличивается, восстановительная активность *d*-элементов понижается.

Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион, называется сродством к электрону (E_e). $Э + e \rightarrow Э^-$. E_e выражается в эВ и является мерой окислительной способности элемента. Чем больше E_e, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента E_e по периодам возрастает, по группам уменьшается. Наибольшим сродством к электрону обладают фтор, кислород, хлор. Они же являются и самими сильными окислителями.