

Химия неметаллов VII-VI групп главных подгрупп (здесь лишь ЧАСТЬ информации к вопросам)

1. Электронная конфигурация атомов водорода, фтора, хлора, кислорода, серы, ионов водорода (+ и -), хлорид-иона, сульфид-иона.

2. Возможные и устойчивые степени окисления водорода, хлора, кислорода, серы. Примеры соединений.

3. Строение (тип и кратность связи, угол связи и тип гибридизации центрального атома кислорода для озона) и свойства простых веществ: водорода, хлора, кислорода, озона.

<i>Галогены (простые вещества) – окислители</i>	
$F_2 + KOH \rightarrow NaF + OF_2 + H_2O$ $F_2 + O_2 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} OF_2$	$Cl_2 + Fe \rightarrow FeCl_3$ $Cl_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + HCl$ $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$
$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$ $Br_2 + Fe \rightarrow FeBr_3$ $Br_2 + CrCl_3 + KOH(\text{среда}) \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O$	$Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2$ $Cl_2 + H_2S + H_2O \rightarrow HCl + H_2SO_4$ $Cl_2 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + HCl$ $Cl_2 + NH_3 \rightarrow N_2 + HCl$ (если NH_3 в избытке, то NH_4Cl)
$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ $I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S$ $I_2 + Fe \rightarrow FeI_2$ $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ (тетратионат натрия) $I_2 + KCl \neq$	<i>Cl_2 можно окислить озоном: $Cl_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6$</i> <i>$Br_2$ можно окислить хлором: $Br_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + HCl$</i> <i>$I_2$ можно окислить пероксидом водорода:</i> <i>$I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$</i> <i>или хлором:</i> <i>$I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$</i>

4. Характеристика водородных соединений фтора, хлора, кислорода, серы (строение, свойства). Свойства пероксида водорода.

<p style="text-align: center; color: #e91e63;">Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода</p> <p style="color: #e91e63;">$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4(\text{разб}) = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$</p> <p style="color: #e91e63;">Добавляем крахмал- синяя окраска комплекса крахмала с йодом</p> <p style="color: #e91e63;">$I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$</p> <p style="color: #00bcd4;">$KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 \uparrow + K_2SO_4 + 8H_2O$</p> <p style="color: #00bcd4;">$HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl + O_2 + H_2O$</p>
--

5. Получение водорода, хлора, хлороводорода, кислорода, озона, сероводорода, оксида серы (IV) в лаборатории

$NaCl_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$ (лаб. способ получения хлороводорода)

$KMnO_4 \xrightarrow{t} \rightarrow$ (лаб. способ получения кислорода)

$KMnO_{4(тв.)} + HCl_{(конц.)} \rightarrow$

$HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow$

$KMnO_4 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow$

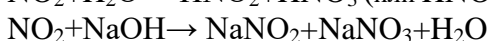
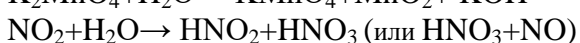
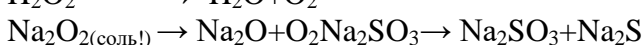
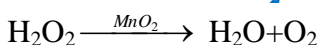
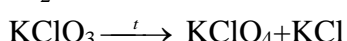
Способы получения водорода, хлора, хлороводорода, кислорода,

серной кислоты в промышленности.

6. Взаимодействие серы с кислородом, водородом, металлами, щелочами;

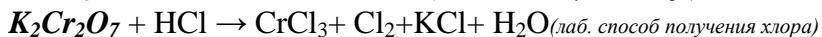
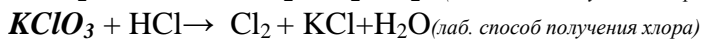
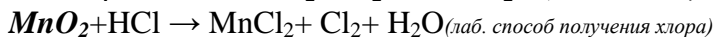
Взаимодействие хлора с водой, щелочами, водородом, металлами.

Условия реакций. Примеры реакций диспропорционирования.

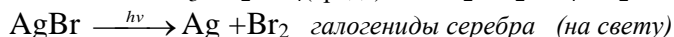
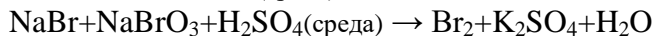
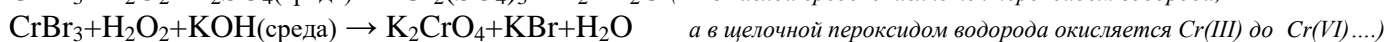
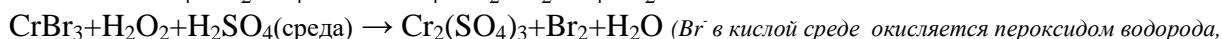
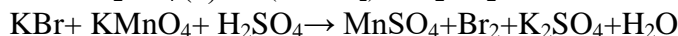
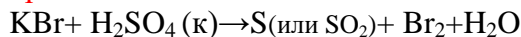


7. Восстановительные свойства галогенид-ионов.

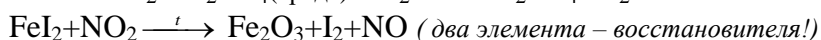
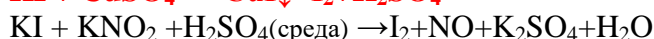
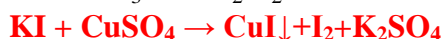
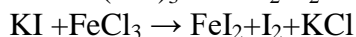
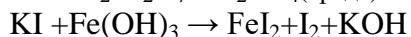
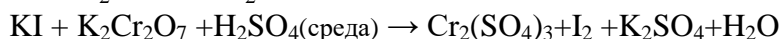
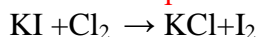
Хлорид-ион может быть окислен только **очень сильными** окислителями:



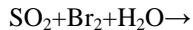
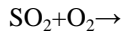
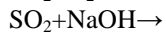
бромид-ион окисляется:



I очень хороший восстановитель :



8. Свойства оксидов и гидроксидов серы.

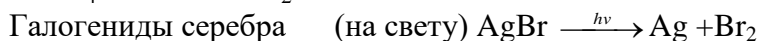
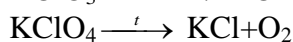
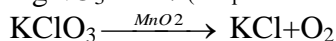
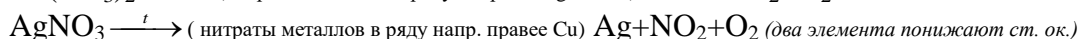
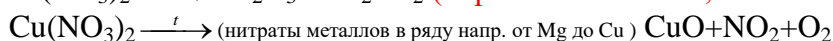
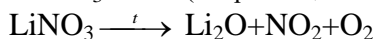
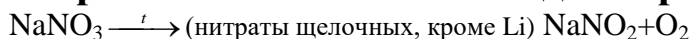


9. Примеры несолеобразующих, основных, кислотных, амфотерных оксидов.

10. Гидролиз фторидов, сульфитов, сульфидов, гипохлоритов, хлоритов.

11. Термическая устойчивость нитратов, кислородсодержащих солей

хлора. Разложение галогенидов серебра на свету.



12. Идентификация.

Качественные реакции на ионы: H^+ Pb^{2+} Ba^{2+} F^- Cl^- Br^- I^- S^{2-} SO_4^{2-}

$\text{KI} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ Реакция на ионы Pb^{2+} и I^- Молекулярное уравнение: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ Сокращённое ионное уравнение: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow$ (осадок ярко-жёлтого цвета – признак реакции)	$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ $\text{KI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ Образующиеся осадки растворяются (была практич. работа): $\text{AgCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\text{AgI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$
---	---

Качественные реакции.

Ион	Реактив	Признак реакции
H^+	CO_3^{2-} , индикаторы	Выделение газа
Cl^- Br^- I^-	Ag^+	Выпадение осадков Белый творожистый Сетло-жёлтый —«-«-«- Жёлтый —«-«-«-
F^-	Ca^{2+}	Выпадение белого осадка
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Выпадение белого мелкокристаллического осадка нерастворимого в кислотах
S^{2-}	Cu^{2+}	Выпадение чёрного осадка CuS
S^{2-} I^-	Pb^{2+}	Выпадение чёрного осадка PbS Выпадение осадка ярко-жёлтого цвета PbI_2

Идентификация аммиака, кислорода, хлороводорода, озона.

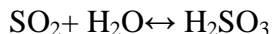
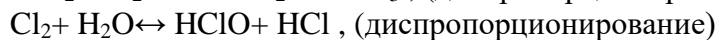
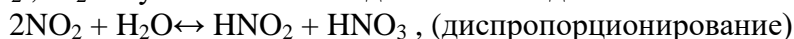
Идентификация газов.

Обратите внимание на свойства следующих газов: CO , CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NH_3 , CH_4 .

Большинство газов бесцветны, но галогены и NO_2 окрашены, т.о. по цвету удаётся идентифицировать только их.

Указания на резкий или неприятный запах позволяет предположить, что речь идёт о NO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NH_3 .

Очень хорошо растворимы в воде HCl и NH_3 , заметной растворимостью обладают также H_2S , причём NO_2 , SO_2 , Cl_2 вступают во взаимодействие с водой:

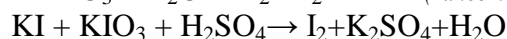
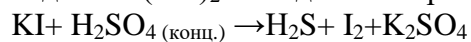


Кислую реакцию в водных растворах дают NO_2 , HCl , Cl_2 , слабокислую - SO_2 , H_2S , CO_2 ; щелочную - NH_3 .

Горят CO , H_2 , NO , H_2S , NH_3 , CH_4 . Кислород O_2 - поддерживает горение.

Особенностью некоторых газов является их химическая инертность по отношению к растворам кислот и щелочей: CO , O_2 , H_2 , N_2 , NO , CH_4 , а инертные газы (He , Ne , Ar и азот) идентифицируют по отсутствию взаимодействий. Однако, азот реагирует при комнатной температуре с литием, а при нагревании и с другими металлами.

Классической реакцией обнаружения CO_2 является помутнение известковой - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или баритовой воды - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ вследствие образования нерастворимых карбонатов кальция и бария, соответственно.



К вопросу № 3,4.

Строение вещества. Типы связи и межмолекулярное взаимодействие.

Конденсированные состояния.

В твёрдом состоянии вещества могут иметь кристаллическую или аморфную структуру. Для кристаллических веществ характерно строго упорядоченное расположение структурных единиц (атомов, ионов, молекул), так называемый «дальний порядок». Для аморфных, соответственно «ближний порядок», такой, как в жидкости, но с характерным для твёрдого состояния, колебанием частиц, т.е. с отсутствием значительных перемещений частиц в объёме. В конденсированных состояниях (твёрдом и жидком) между частицами наблюдаются разные по природе силы взаимодействия. Для ионных соединений – электростатическое взаимодействие противоположных зарядов, для металлов – металлическая связь, обусловленная перемещением валентных электронов в решётке или расплаве между катионами металла, для веществ молекулярного строения – водородная межмолекулярная связь и силы Ван дер Ваальса (ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия – см. ниже). Водородная связь образуется только между такими молекулами, в составе которых есть водород, поляризованный атомом электроотрицательного элемента. К элементам, способным поляризовать водород настолько, что он может внедряться в электронные оболочки элементов другой молекулы, относятся три «чемпиона» по электроотрицательности: F, O, N. Именно образованием водородных связей объясняются аномально высокие температуры кипения HF , H_2O , H_2O_2 , NH_3 , многих кислородсодержащих кислот и органических соединений. Заметим, что в самих молекулах этих соединений связи ковалентные полярные. Если молекулы полярны, но нет условий для образования водородной связи, между ними при конденсации возникают гораздо менее прочные ориентационные взаимодействия типа диполь-дипольного, например между молекулами HCl , H_2S , CO . Это один из типов сил Ван дер Ваальса. В случае неполярных молекул: H_2 , O_2 , N_2 наблюдается самый слабый тип межмолекулярного взаимодействия – дисперсионный и для конденсации таких веществ нужны очень низкие температуры. Между частицами разной природы, например, в растворе, возможны разные сочетания типов связи. Так при растворении в полярном растворителе веществ, состоящих из неполярных молекул происходит действие (индукция) диполя растворителя на неполярную молекулу, которая также поляризуется, такой тип – индукционный наблюдается, например, при растворении йода в воде или спирте.

Химическая связь. Строение молекул.

В молекулах между атомами связь ковалентная. Она может быть полярной или неполярной, но всегда её образование связано с обобществлением электронной пары (с позиций метода валентных связей, в рамках которого мы пока и будем рассматривать этот раздел). Ковалентная связь, в отличие от ионной или металлической, является направленной (орбитали только в определённом положении в пространстве могут перекрываться) и насыщаемой (максимальное число связей атома ограничено числом его внешних орбиталей). Классический вопрос: какова валентность азота в азотной кислоте? Азот – элемент второго периода, а значит имеет только 4 внешние орбитали (одну s и три p), значит максимальная валентность его не может быть больше четырёх! Другое дело – степень окисления: внешних электронов 5 и все они могут быть смещены к более электроотрицательному атому и степень окисления +5 для него

возможна. Механизмы образования ковалентной связи: обменный (в обобществлении участвует по одному электрону от каждого атома) и донорно-акцепторный (один атом, донор, предоставляет орбиталь с парой электронов, а второй только свободную орбиталь).

Важнейшими характеристиками любой связи являются: энергия (всегда **выделяется** при образовании связи), длина (чем короче связь, тем прочнее), для ковалентной связи рассмотрим также кратность (число обобществлённых электронных пар) и угол связи.

С ростом радиуса галогена увеличивается длина связи в молекулах простых веществ и галогеноводородах. Уменьшение энергии связи приводит к лёгкому её разрыву, например, при диссоциации, поэтому и сила соответствующих кислот увеличивается от HF к HI. В молекулах азота и угарного газа высокая энергия связи обусловлена кратностью (3), но в полярной молекуле CO имеет место ещё и электростатическое взаимодействие, кстати, это самая прочная связь известная в двухатомных молекулах.

Угол связи в молекуле (угол между двумя линиями связи одного атома) определяется направлением связывающих орбиталей в пространстве. Когда в образовании связей участвуют р-орбитали, то этот угол близок к 90° (обычно чуть больше – действуют силы отталкивания). Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить и углы, и межъядерные расстояния (см. табл).

Величина углов связи многих молекул может быть объяснена с позиций теории гибридизации, предложенной Полингом. Гибридизация – смешение орбиталей: выравнивание их по энергии и симметрии. В обозначении типов гибридизации заключена информация об исходных орбиталях, участвующих в процессе:

sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 . Из различных (но близких!) по энергии и симметрии исходных атомных орбиталей образуются одинаковые гибридные и их ровно столько, сколько участвовало исходных. Положение гибридных орбиталей в пространстве легко предсказуемо: минимум энергии при минимальных силах отталкивания. Поэтому 2 гибридные орбитали (sp -гибридизация) ориентированы под углом 180° – образуются линейные молекулы – CO_2 , C_2H_2 , CS_2 . 3 гибридные орбитали (sp^2 -гибридизация) расположены под углом 120° – образуются плоские молекулы и ионы – SO_3 , C_2H_4 , BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- . 4 гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация) направлены к углам тетраэдра, в центре которого находится тот самый атом с sp^3 -гибридными орбиталями. Угол в этом случае – $109^{\circ}28'$ и образуются тетраэдрические молекулы и ионы: CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

В случае sp^3d (PCl_5), sp^3d^2 (SF_6) – гибридизаций молекулы имеют тригонально-бипирамидальное и октаэдрическое строение, соответственно.

Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями		Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями	
H_2O	O–H	0,096	H–O–H	104,5	SO_2	S–O	0,143	O–S–O	119
H_2S	H–S	0,134	H–S–H	92	BF_3	B–F	0,131	F–B–F	120
H_2Se	H–Se	0,146	H–Se–H	91	BCl_3	B–Cl	0,174	Cl–B–Cl	120
H_2Te	H–Te	0,165	H–Te–H	90,5	BBr_3	B–Br	0,189	Br–B–Br	120
CO_2	C–O	0,116	O–C–O	180	CO_3^{2-}	C–O	0,116	O–C–O	120
CS_2	C–S	0,155	S–C–S	180	P_4	P–P	0,221	P–P–P	60
N_2O	N–O	0,118	O–N–N	180	NH_4^+	N–H	0,103	H–N–H	109
	N–N	0,113			NO_3^-	N–O	0,218	O–N–O	120
NO_2	N–O	0,119	O–N–O	134	NH_3	N–H	0,103	H–N–H	107
O_3	O–O	0,128	O–O–O	117	PH_3	P–H	0,142	H–P–H	93
OF_2	O–F	0,142	F–O–F	103	AsH_3	As–H	0,151	H–As–H	92
HCN	C–N	0,115	H–C–N	180	H_2O_2	O–H	0,097		
	C–H	0,107				O–O	0,145		

Тип гибридизации легко определяется из величины угла связи. Отметим, что гибридные орбитали образуют только σ -связи и в π -связывании не участвуют. Однако, в ряде случаев, наблюдается образование большего числа гибридных орбиталей, чем это необходимо для образования σ -связей. Например, в молекуле аммиака у азота 3 σ -связи – по одной с каждым атомом водорода, а тип гибридизации азота – sp^3 . Очевидно, что одна гибридная орбиталь с двумя электронами не участвует в связи и называется гибридной несвязывающей. Аналогично, у атома кислорода (sp^3) в молекуле воды две несвязывающие гибридные орбитали, поскольку

только две из четырёх гибридных задействованы на связь с атомами водорода. Гибридные несвязывающие орбитали не локализованы ядром атома-соседа и занимают большой объём, поэтому они отталкивают связывающие орбитали уменьшая угол связи, по сравнению с углом, характерным для данного типа гибридизации. Так, наличие одной несвязывающей орбитали в молекуле аммиака уменьшает угол от классического $109^{\circ}28'$ до 107° , а двух несвязывающих орбиталей в молекуле воды, уже до $104,5^{\circ}$. Очевидно, что присоединение иона водорода к таким молекулам по донорно-акцепторному механизму приводит к уменьшению такого отталкивания и углы связи увеличиваются (образуются, соответственно, ионы аммония NH_4^+ и гидроксония H_3O^+). Обратите внимание, что в случае молекулы NH_3 и иона H_3O^+ геометрия частиц не тетраэдрическая, а пирамидальная.

К вопросу № 9

Гидролиз - обратимая реакция аниона слабой кислоты или катиона слабого или малорастворимого основания с водой.

Слабые кислоты и основания, как слабые электролиты, находятся в растворе, преимущественно, в недиссоциированном состоянии. Поэтому при гидролизе равновесие реакции в значительной степени смещено вправо, т.е. сторону образования продуктов гидролиза.

Например, при растворении в воде соли KCN появившиеся ионы CN^- сразу взаимодействуют с водой:



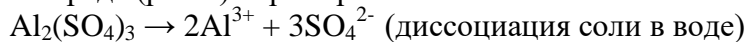
Появляющиеся дополнительно ионы OH^- способствуют образованию щелочной среды, pH становится больше 7.

Гидролиз усиливается при разбавлении раствора, повышении температуры и нейтрализации среды, образующейся в этом процессе

Итоговый pH при гидролизе определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов:

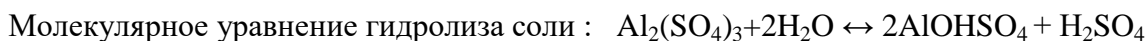
-при гидролизе солей сильного основания и слабой кислоты (гидролиз по аниону) образуется щелочная среда ($\text{pH} > 7$). Пример см. выше

-при гидролизе солей слабого основания и сильной кислоты (гидролиз по катиону) образуется кислая среда ($\text{pH} < 7$). Пример:

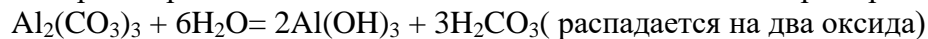


Теоретически гидролиз данной соли трёхступенчатый, реально заметно протекает лишь первая ступень и уравнение гидролиза:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ является очень грубой, но, к сожалению, типичной ошибкой!



-при гидролизе солей слабого основания и слабой кислоты (гидролиз по катиону и аниону) pH среды зависит от конкретных значений $K_{\text{кислоты}}$ и $K_{\text{основания}}$. При этом обычно образуются малорастворимые слабые основания и слабые кислоты. Пример:



Это, так называемый, полный гидролиз, который также наблюдается в результате добавления к раствору соли, гидролизующейся по катиону (кислая среда) растворов солей, гидролизующихся по аниону (щелочная среда). Нейтрализация H^+ и OH^- приводит к взаимному усилению реакций гидролиза .