

Раздел I. Общие закономерности ПС

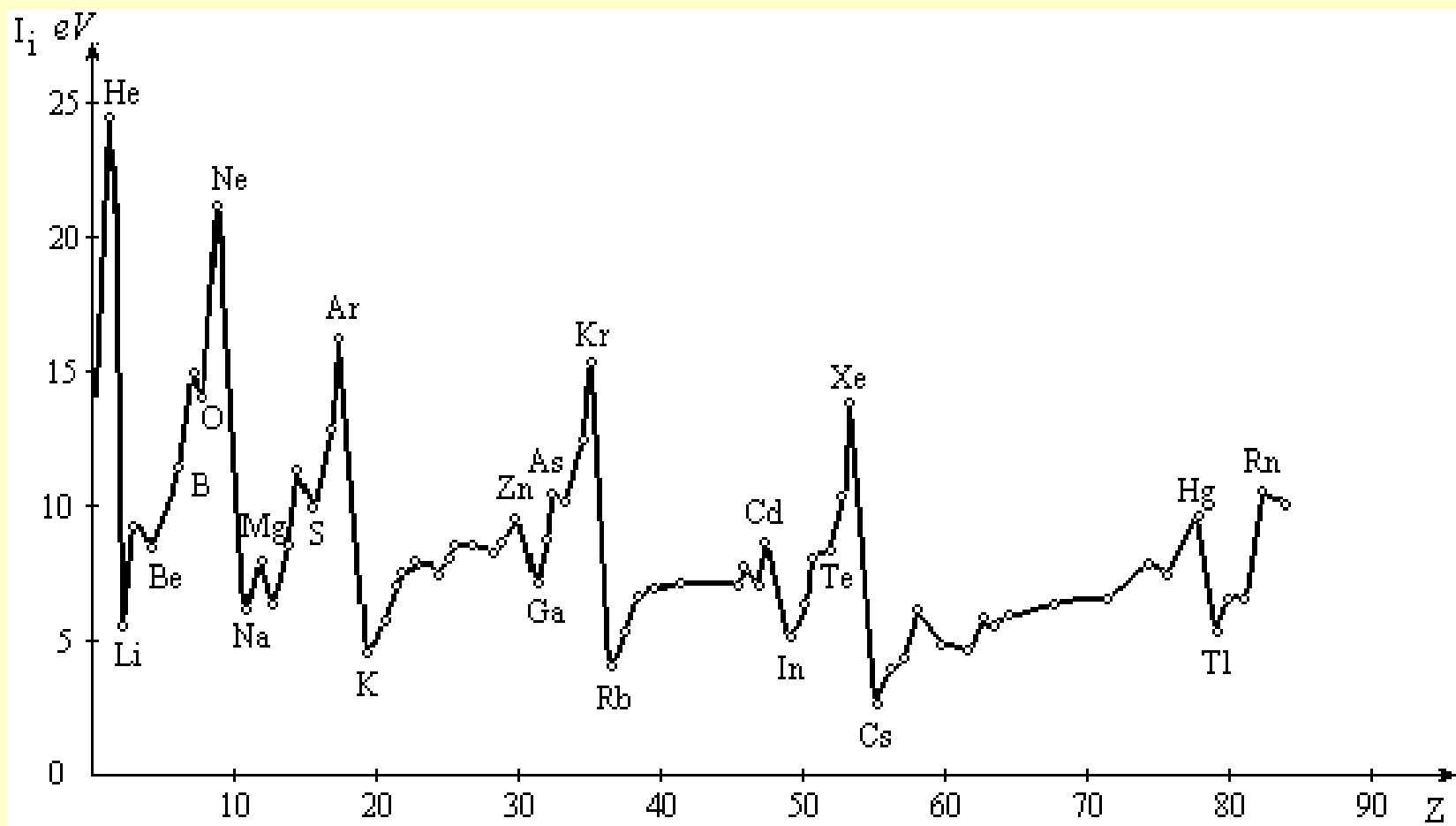
- 1. Закономерности в структурах и свойствах атомов элементов**
- 2. Степени окисления элементов в соединениях**
- 3. Кислотно-основные свойства соедин-й**
- 4. Элементы в природе**
- 5. Простые вещества**
- 6. Бинарные соединения**
- 7. Многоэлементные соединения**

1. Закономерности в структурах и свойствах атомов элементов

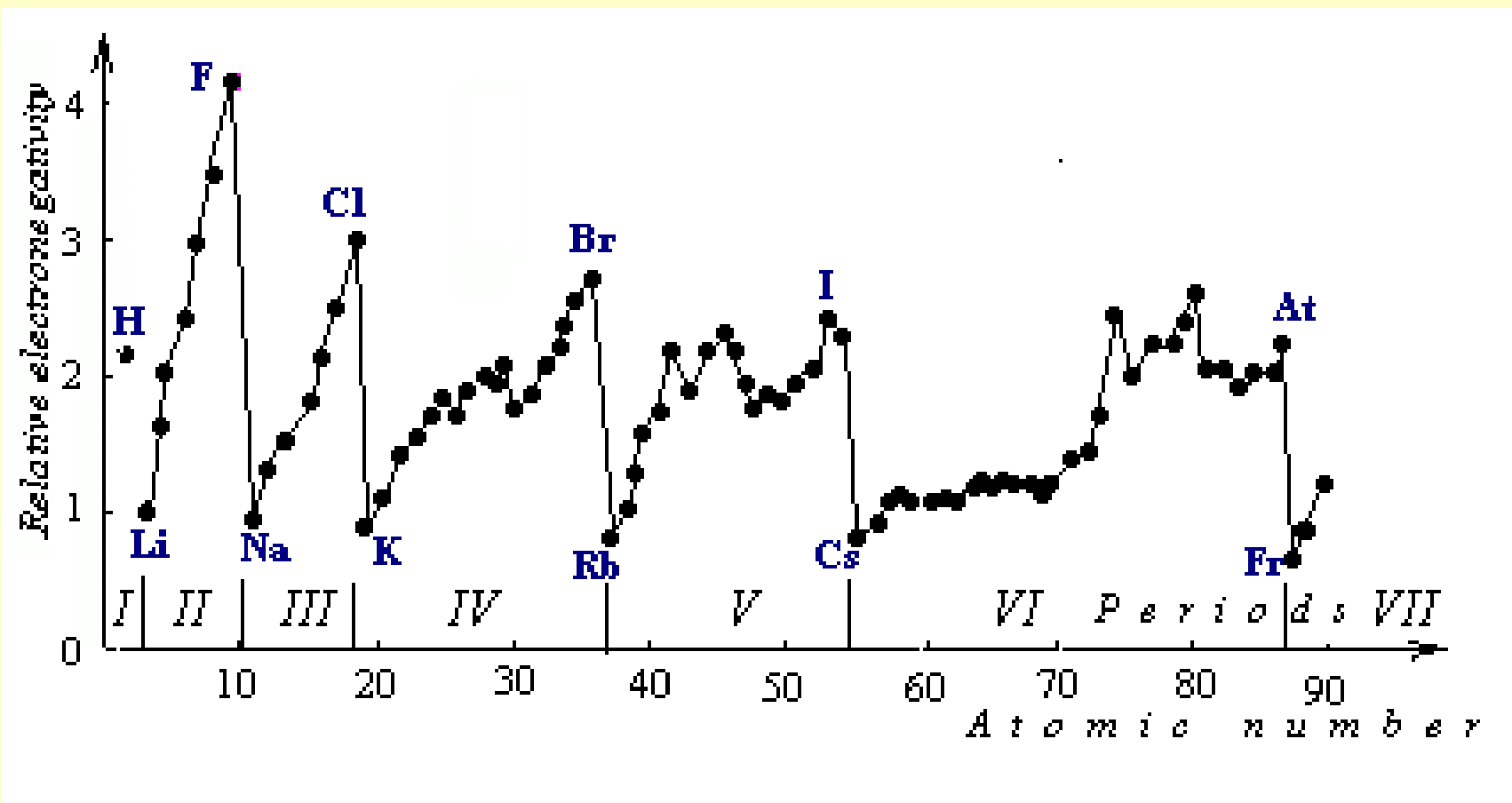
Периодический закон

Свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов

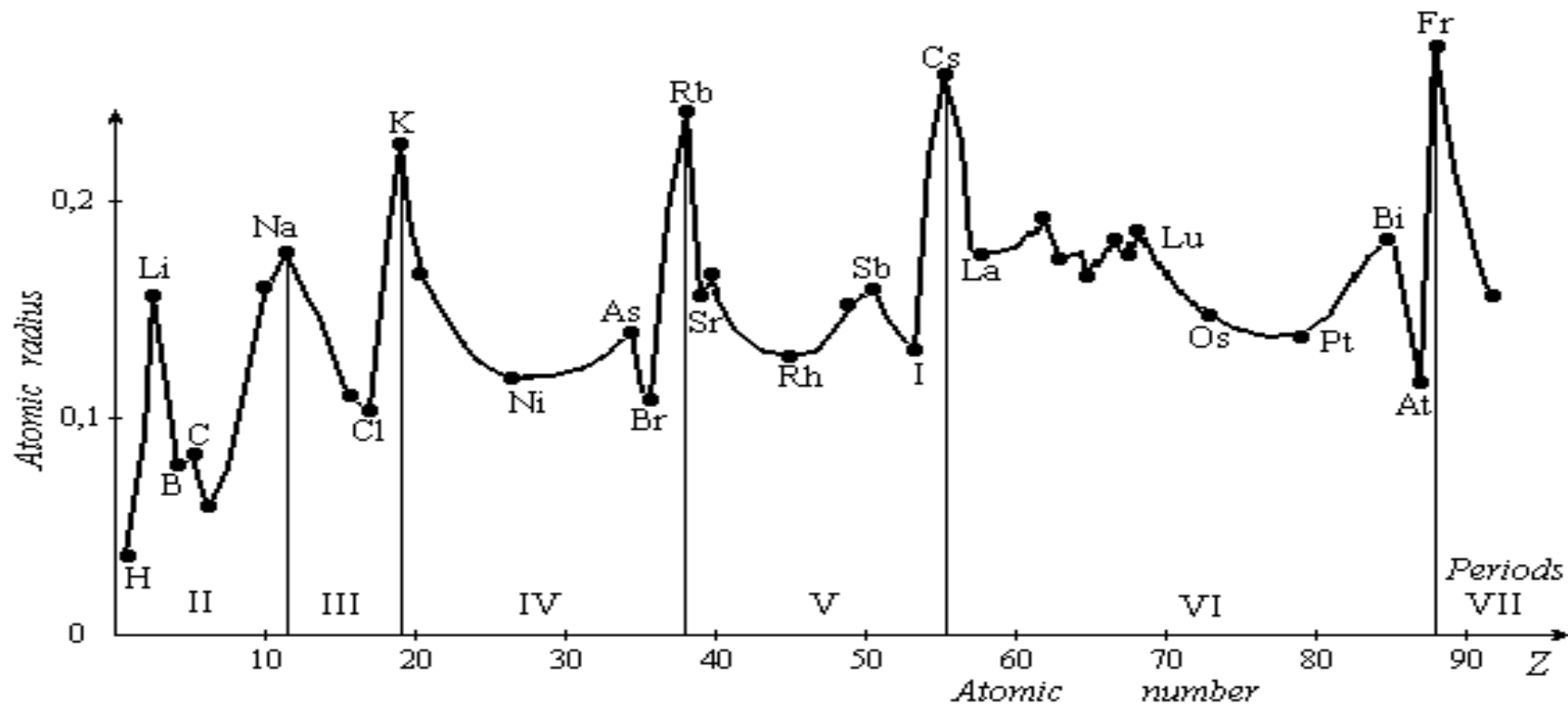
**Фундаментальное свойство
атома любого элемента -
его электронная структура,
которая периодически
изменяется в зависимости
от заряда ядра**



Периодическая зависимость энергии ионизации от порядкового номера



Периодическое изменение электроотрицательности



**Периодичность изменения
атомных радиусов**

Групповая аналогия

- **Признаки:**
- **Одинаковое общее число электронов на валентных оболочках независимо от их типа.**
- **Наблюдается только в высшей степени окисления, отвечающей номеру группы**
- **Результат:** главные и побочные подгруппы объединяются в одну группу

Пример 1: Группа III

- Подгруппа А: В, Al, Ga, Yn, Tl
(ns^2np^1)
- Подгруппа В: Sc, Y, La [$ns^2(n-1)d^1$]
- Все элементы имеют три валентных электрона
- Подгруппы имеют разные типы валентных орбиталей

Пример 2: Группа VI

- **Cr** - металл
- **S** - неметалл
- **CrO₃** и **SO₃** имеют кислот. св-ва
- **H₂CrO₄** и **H₂SO₄** – кислоты
 - S⁶⁺** - [Ne]¹⁰
 - Cr⁶⁺** - [Ar]¹⁸

Типовая аналогия

■ Признаки:

- одинаковое число валентных электронов

- одни и те же типы орбиталей

- проявляется в высшей и в промежуточной степенях окисления

■ Результат: элементы объединены в одну подгруппу

Пример: Группа III

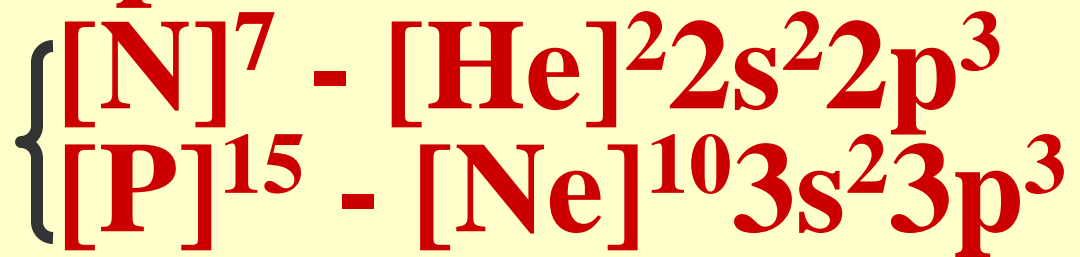
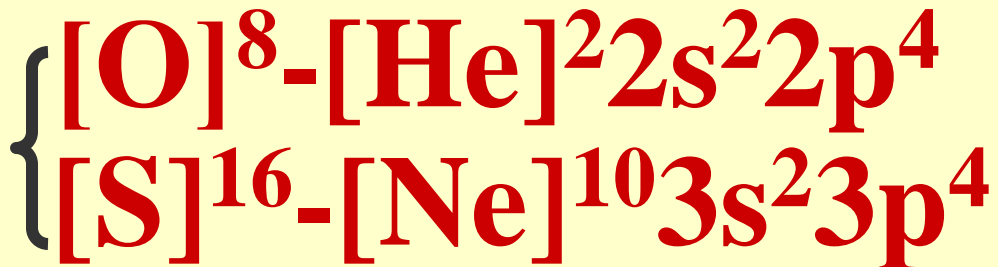
- В, Al, Ga, In, и Tl (ns^2np^1) -
ТИПОВЫЕ АНАЛОГИ
- Sc, Y, La [$ns^2(n-1)d^1$] -
ТИПОВЫЕ АНАЛОГИ

Электронная аналогия

Полные электронные аналоги:
элементы имеют сходное
электрон. строение во всех с. о.

Например:

1. Элементы малых периодов:



2. Элементы главных подгрупп, например:



3. Элементы побочных подгрупп, например:

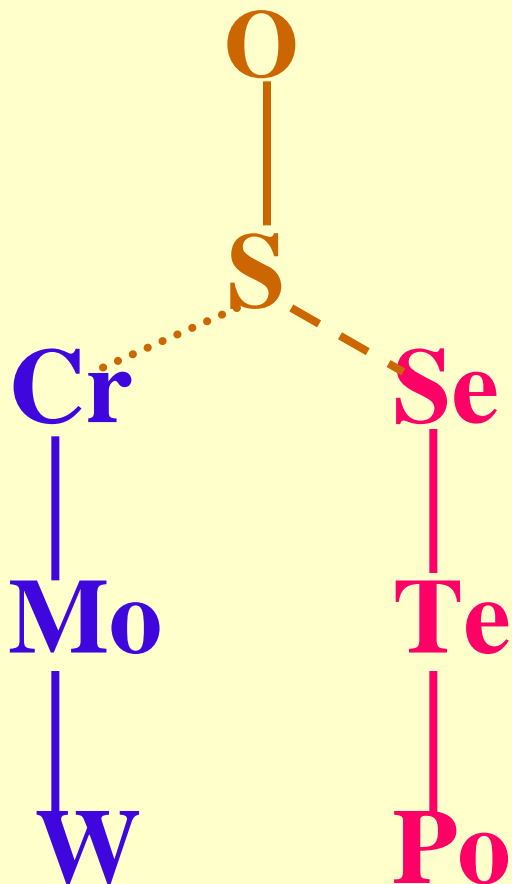


■ **Неполные электронные аналоги имеют полное сходство в электронных структурах только в некоторых степенях окисления**

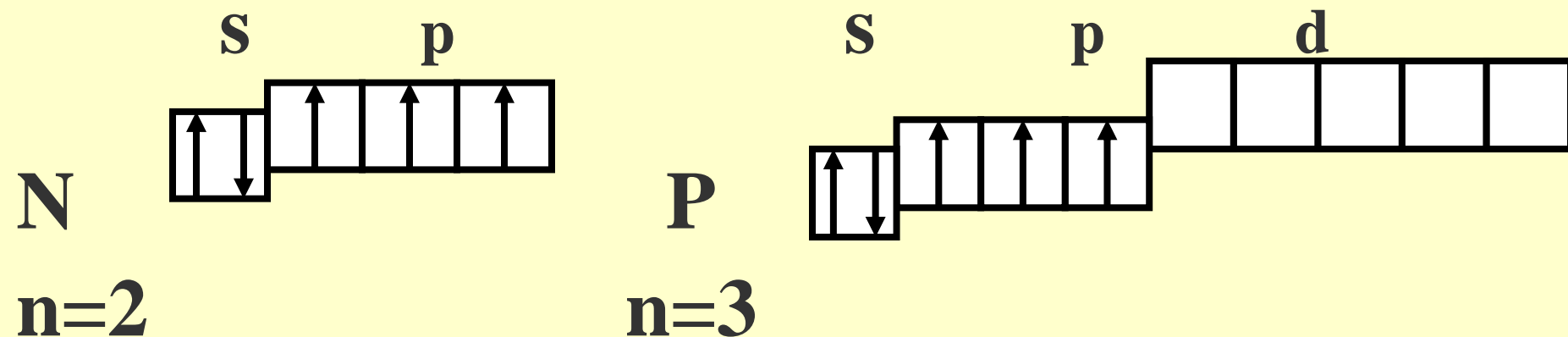
■ **Например :**



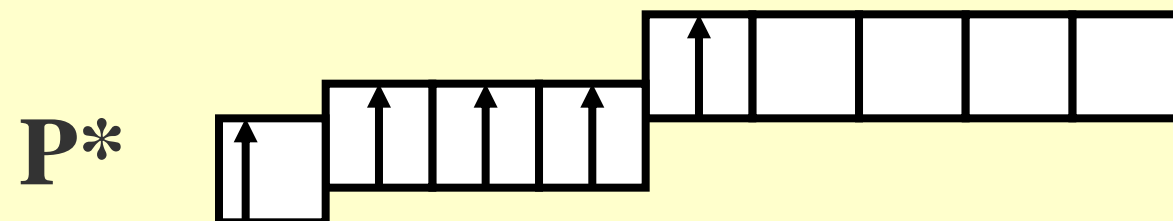
- Полные и неполные электронные аналоги в VI группе



Валентные орбитали азота и фосфора



после промотирования



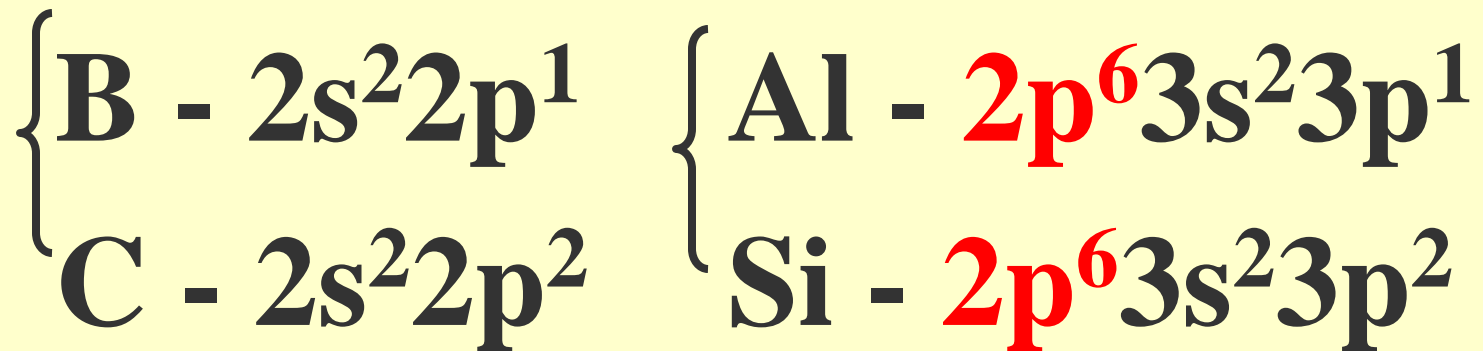
Элементы 1, 2, 4 и 6 периодов имеют своеобразные свойства, так как впервые появляются *s*, *p*, *d* и *f* – орбитали

У атомов этих элементов:

- усиливается связь электронов, с ядром за счет ослабления эффекта экранирования
- Ум-ся атомные радиусы
- Ув-ся потенциалы ионизации
- ослабляются металлические свойства элементов

Пример

- Бор и углерод менее металличны, чем алюминий и кремний



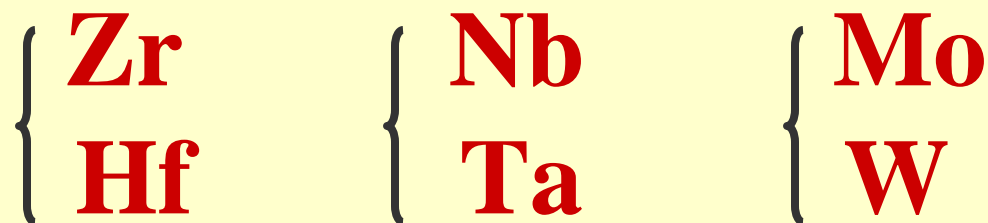
Лантаноидное сжатие

Характерно для d - и f -элементов.

Две тенденции:

1. Связь внешних электронов (ns^2) с ядром усиливается из-за уменьшения $R_{ат}$ в результате роста заряда ядра и числа электронов на внутренних d и f -уровнях

Элементы - близнецы:



2. Внутренние d или f – орбитали по мере увеличения в них числа электронов экранируют внешние ns электроны, поэтому их связь с ядром ослабляется

Результат: металлические свойства d - и f -элементов выражены менее ярко, чем у s - и p -металлов

Вторичная периодичность

Отличительная особенность:

немонотонное изменение свойств элементов и соединений в группах

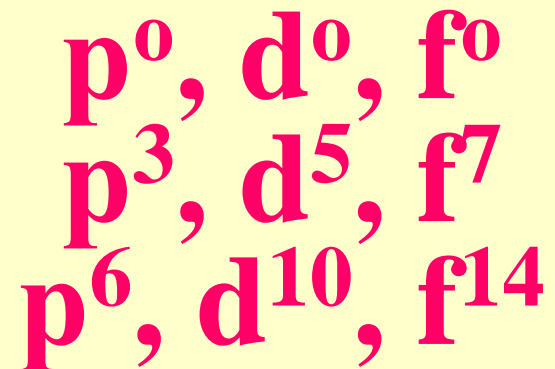
Причины:

1. Немонотонное изменение радиусов в группах из-за появления новых по форме орбиталей ($1s$, $2p$, $3d$, и $4f$)

2. d - и f -сжатие

Внутренняя периодичность

- **Сущность:** немонотонное изменение в горизонтальных рядах *p*-, *d*- и *f*-элементов характеристик атомов
- **Причина:** различная устойчивость валентных орбиталей
- **Повышенная стабильность орбиталей:**



Пример

- Кислород ($2s^2 2p^4$) менее стабилен, чем азот ($2s^2 2p^3$)
- Поэтому первый потенциал ионизации кислорода меньше, чем у азота:

В С N O F Ne

Е, эВ 8.3 11.3 14.5 13.6 17.4 21.6

Горизонтальное сходство

- **Сущность:** в горизонтальных рядах соседи имеют химическое сходство

- **Пример:** триады VIII *d*-группы

Fe-Co-Ni Ru-Rh-Pd

Os-Ir-Pt Ge - As Pb - Bi

- **Причина:** при заполнении электронами с $\uparrow\downarrow$ спинами происходит малое изменение энергетических и размерных характеристик атомов

Диагональное сходство

Li-Mg

Be-Al

B-Si

■ Например:

сходство $\left\{ \begin{array}{l} \text{Be}(\text{OH})_2 \\ \text{Al}(\text{OH})_3 \end{array} \right. > \text{чем} \left\{ \begin{array}{l} \text{Be}(\text{OH})_2 \\ \text{Mg}(\text{OH})_2 \end{array} \right.$

■ **Причины:** немонотонное изменение ΔI , ΔE , $\Delta \text{ЭО}$ и $R_{\text{ат}}$ по горизонтали и по вертикали (по горизонтали может быть меньше, чем по вертикали)

2. Степени окисления элементов в соединениях

Степень окисления -ЭТО
стехиометрическая
валентность с
приписанным знаком

+ или

**Степени окисления можно
разделить на три группы:**

- **возможные**
- **характерные**
- **устойчивые**

Закономерности изменения с.о. *p*-элементов

- Высшая (+) с.о. = № группы
- Высшая (-) с.о. = 8 - № группы
- Высшая (-) с.о. характерна
ТОЛЬКО для неметаллов

■ Для четных групп характерны четные с.о.

■ Пр: S (-2, +4, +6)

■ для нечетных групп -нечетные с.о.

■ Пр: Cl (-1, +1, +3, +5, +7)

В периодах

ΔE между ns — np орбиталями $ув-ся$
на валентном уровне в периодах и
в группах,

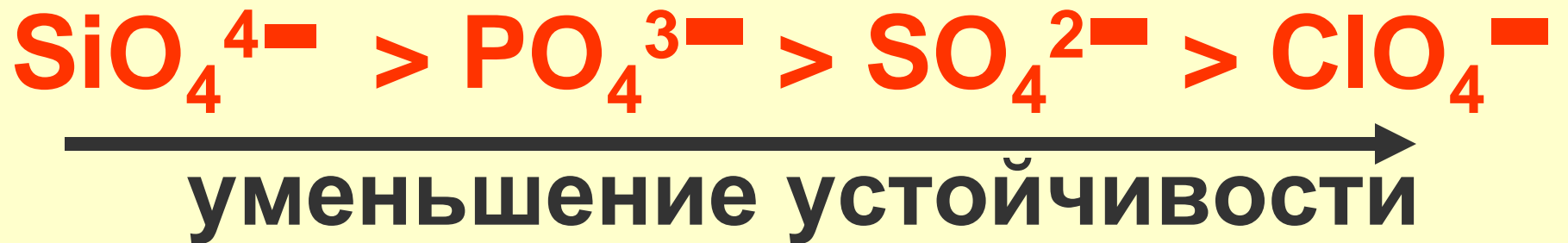
поэтому вовлечение ns^2 -эл-в в
образование химической связи
менее вероятно.

В группах

Например:

- **V** и **AI** с.о. **+1** маловероятна
- **N** имеет доп. с.о. **+1, +2, +4**

- По периоду: высшая с. о. менее устойчива



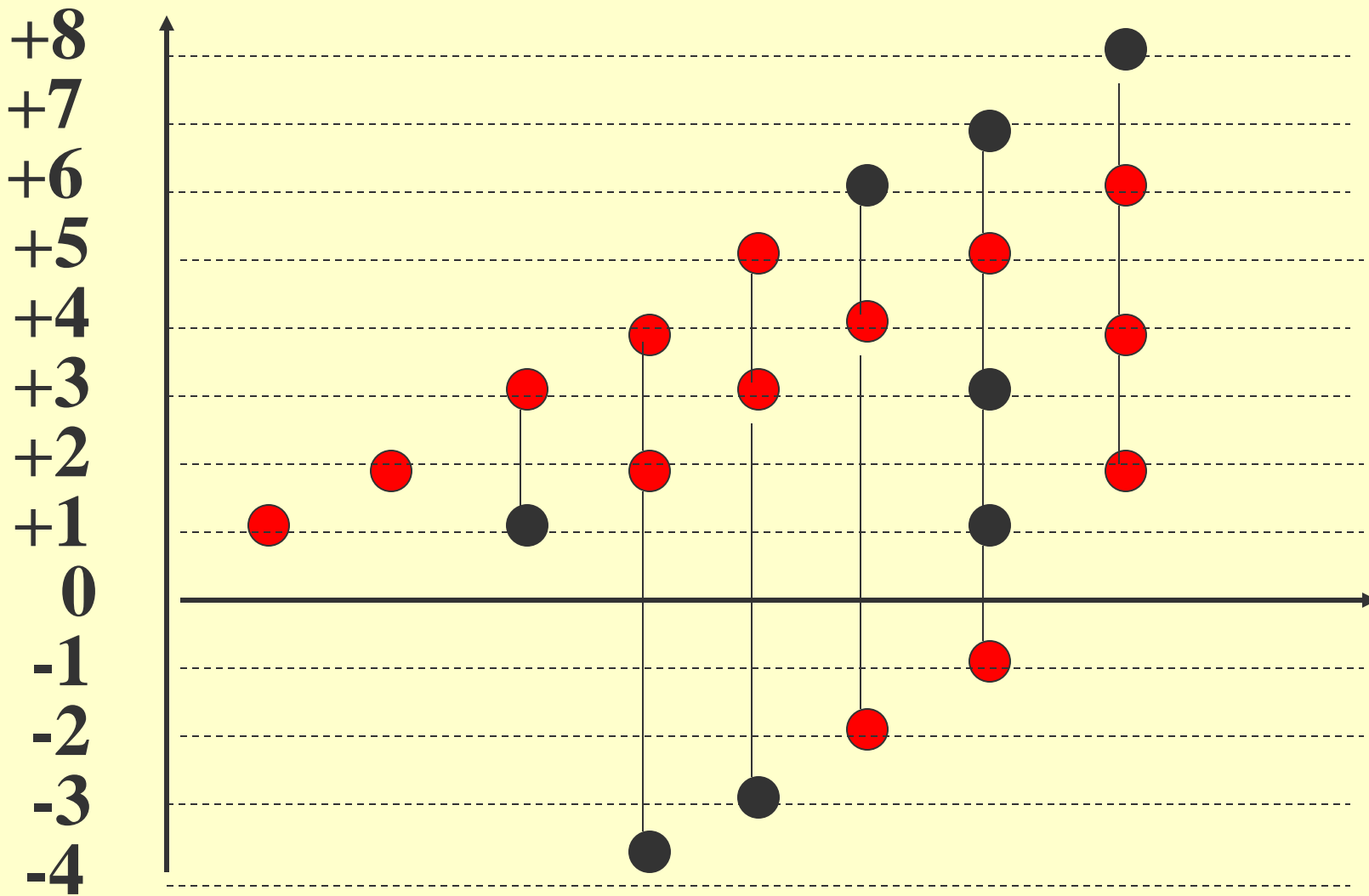
- **Вниз по группе** более устойчивы соединения в низкой с.о.
- **Пример:**
Al - $3s^23p^1$ устойчив. с.о. +3
Tl - $6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$ устойчив. с.о. +1

Степень окисления *s*- и *p*-ЭЛ-ТОВ 4-го периода

IA IIА IIIА IVА VА VIА VIIА VIIIА

С. о.

К Ca Ga Ge As Se Br Kr



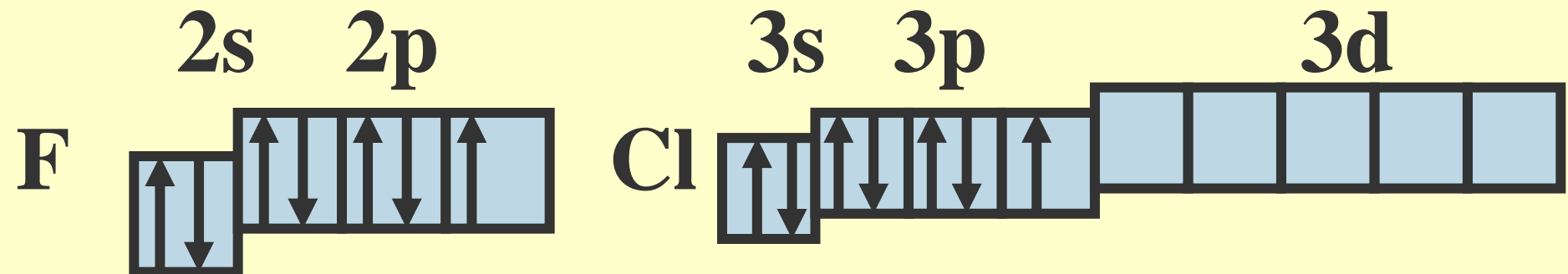
Отклонения от закономерностей

Кислород: устойчив. с.о. -2 ,

иногда -1 (H_2O_2), $+1$ (O_2F_2), $+2$ (OF_2)

Фтор: с.о. всегда -1

Причины: отсутствие свободной $(n-1)d$ -орбитали



Степени окисления *d*-элементов

- *d*-эл. имеют с. о. от 0 до +8

Причины:

s- электроны, а также все или часть *d*-электронов образуют химическую СВЯЗЬ

Закономерности с.о. *d*-эл-тов

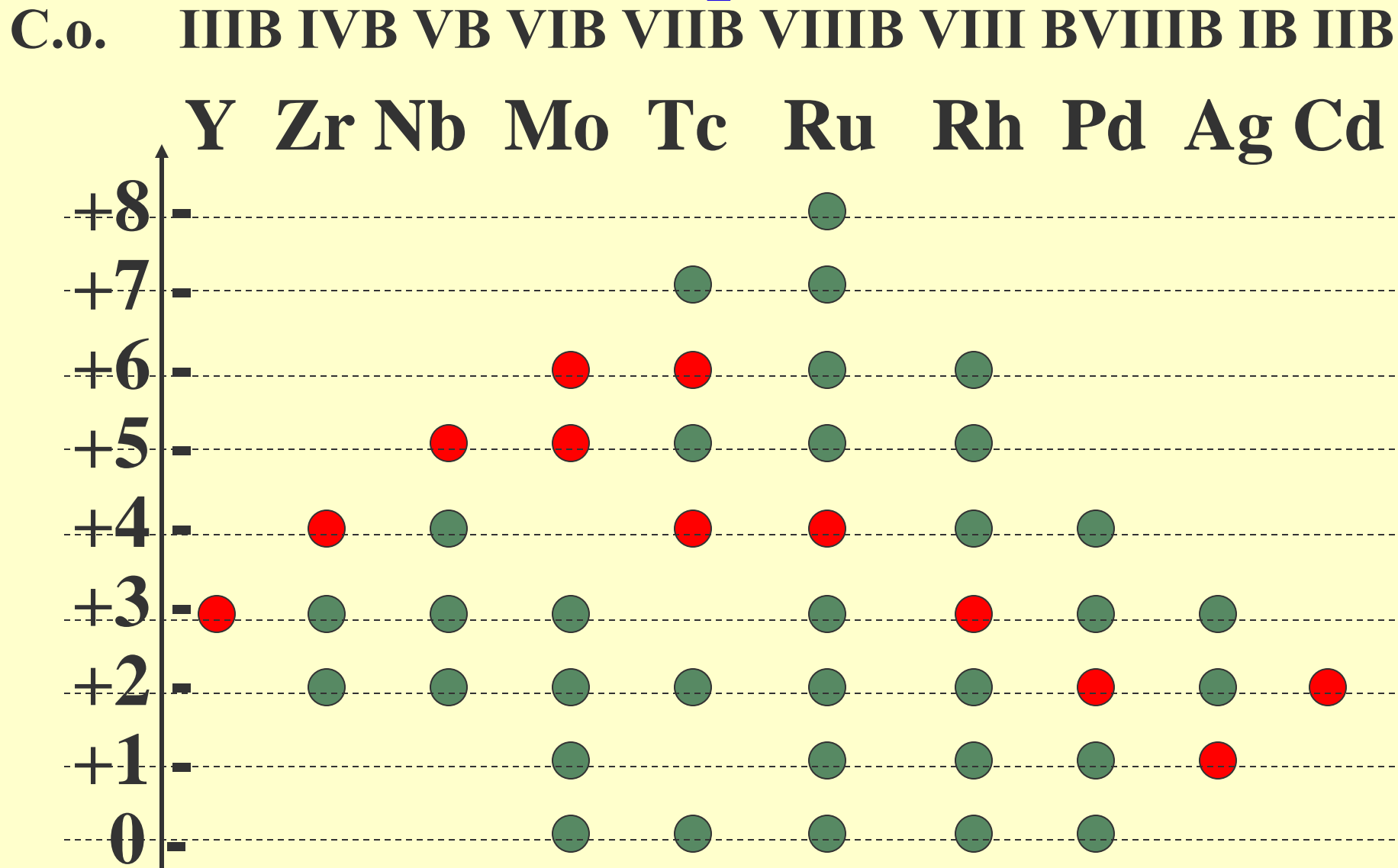
1. **с.о. +2** - характерна для *d*-эл.
(равное числу валентных *ns*-электронов)
2. **Высшая с.о.** = № группы для первых пяти элементов 1-й декады (от IIIВ до VIIIВ групп) и первых шести элементов 2 и 3 декады (от IIIВ до VIIIВ групп)

3. *ns*-электроны и неспаренные *d*- электроны определяют с.о. элементов **VШВ, IV и ШВ** групп

4. Вниз по группе устойчивость высшей с.о. увеличивается

- **Исключение:** элементы ШВ и ШВ групп (начало и конец ряда) имеют постоянные с.о.

Степени окисления *d*-элементов 5-го периода



Закономерности с.о. f -ЭЛ-ТОВ лантаноидов

+3 - устойчивая с.о.

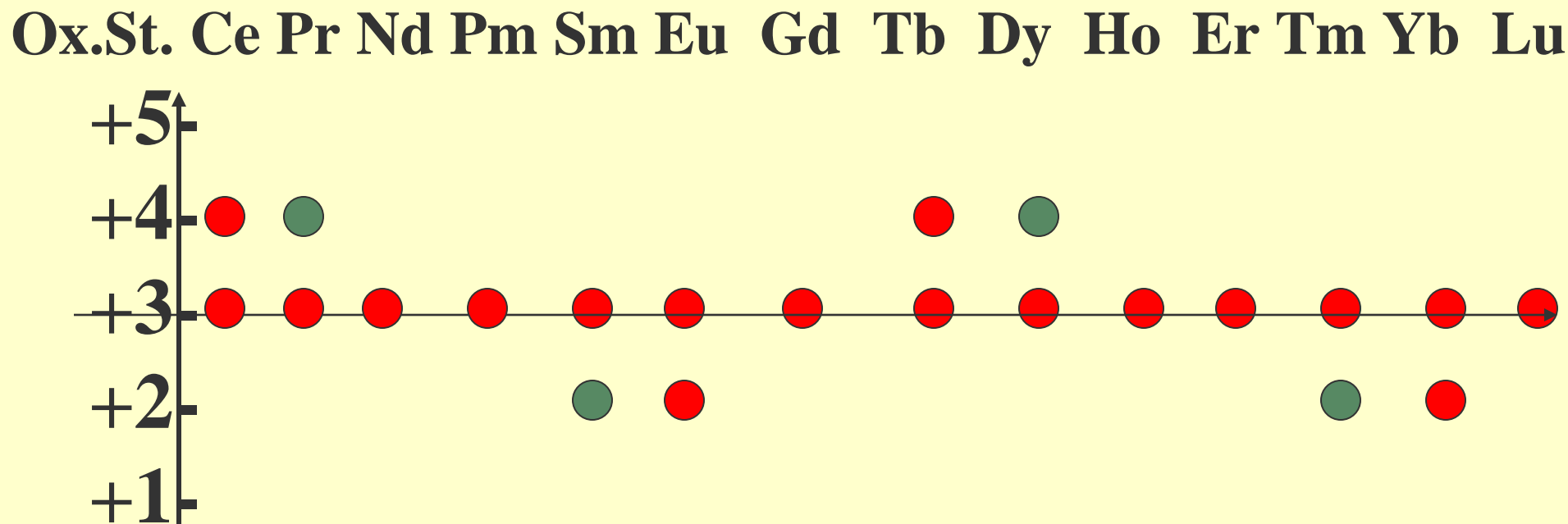
+2 (Eu и Yb)

+4 (Ce и Tb).

Причины:

f^7 и f^{14} более устойчивы

Степени окисления лантаноидов



Закономерности с.о. *f*-элементов актиноидов

- с.о. меняется от **+2 до +7**
- **+3** - устойчивая с.о.
- **Причины:**
- *5f*, *6d*, *7s* и *7p* орбитали -близки по энергиям
- *5f*-электроны участвуют в химической связи

Изменения с.о. в химических реакциях

Зависит от:

- 1. количества реагента**
- 2. силы ок-ля и вос-ля.**

избыток кислоты:



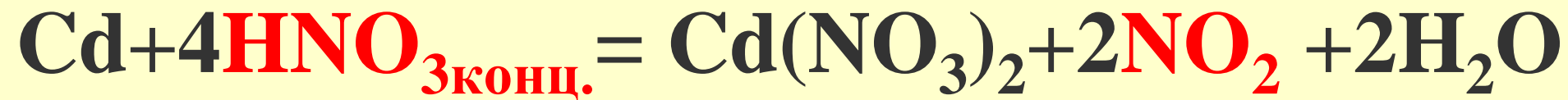
недостаток кислоты:



- **Избыток сильного вос-ля** имеет преимущества для получения соединений с низкой (+) с.о.
- **Избыток сильного ок-ля** имеет преимущества для образования соединений с высокой (+) с.о.

Изменения с.о. в химических реакциях

Например, ок-ная активность
 HNO_3 конц выше, чем HNO_3 разб



3. Закономерности в изменении кислотно-основных свойств соединений

Теория Аррениуса

- Р-ры **кислот** содержат **H^+**
- Р-ры **оснований** содержат **OH^-**
- Амфотер. соедин-ия дают в водный р-р **H^+** и **OH^-** ионы
- **К-та** + **Основ.** = **Соль** + **Вода**
 HCl + **$NaOH$** = **$NaCl$** + **H_2O**

Теория Бренстеда-Лоури (протонная теория)

Кислота - донор протонов

Основание - акцептор протонов

- Растворитель может быть как донором, так и акцептором



к-та **осн.** **к-та** **осн.**



осн. **к-та** **к-та** **осн.**

Теория Льюиса (электронная теория)

Основание - донор электронной пары

Кислота - акцептор электронной пары



к-та **осн.**



к-та **осн.**

Кислотно-основные свойства соединений

определяются:

- 1. типом химической связи**
- 2. электроотрицательностью**
- 3. степенью окисления**

Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от типа хим. св., с. о. и ЭО

с.о.	ЭО катион	Тип хим.св.	Кис-осн. св-ва	Примеры
+2, +3, +4	1.4 - 1.8	Ков. св. с долей ионности	Амфот.	Cr_2O_3 ЭО (Cr^{+3})=1.6
+2, +3	< 1.4	Ион. Св.	Основ.	CaO ЭО (Ca^{+2})=1.0
+4 и более	>1.8	Ков. связь	Кислот	CO_2 ЭО(C^{+4})=2.6 CrO_3 ЭО(Cr^{+6})=2.4
+1	1.4 - 1.8 и более	Ионная связь	Основн.	Ag_2O ЭО(Ag^{+1})=1.9

Таким образом:

- **Ионная связь** определяет **основные св-ва**
- **Ковалентная связь** определяет **кислотные св-ва**

Поэтому:

- **кислот. св-ва** ув-ся по периоду
- **основ. св-ва** ув-ся в группе

- **Оксиды металлов со с.о. +1 и +2 имеют ионную связь и основные свойства**
- **Оксиды неметаллов и металлов со с.о. $> +5$ стремятся к ков. св. и к кислот. св-вам**
- **Нет четкой границы между металлами и неметаллами, поэтому число амфот. оксидов велико**

**С ростом с.о., ув-ся ЭО,
усиливаются кислотные св-ва**

ЭО: (Cr²⁺) = 1,4	(Cr³⁺) = 1,6	(Cr⁶⁺) = 2.4
CrO	Cr₂O₃	CrO₃
осн.	амфот.	кисл.

Периодичность кислотно-основных свойств элементов

1 (IA) 18 (VIIIA)																	2 He		
1	1 H -1, 1 ●	2 (IIA)												13(IIIA)	14(IVA)	15(VA)	16(VIA)	17(VIIA)	10 Ne
2	3 Li 1 ●	4 Be 2 ●											5 B 3 ●	6 C -4,4 ●	7 N -3, 3, 5 ● ●	8 O -2, 4, 6 ● ●	9 F -1, 1, 5, 7 ● ● ●	10 Ne	
3	11 Na 1 ●	12 Mg 2 ●	3(IIIB)	4(IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7(VIIB)	8(VIIB)	9(VIIB)	10(VIIB)	11(IB)	12(IIIB)	13 Al 3 ●	14 Si -4,4 ●	15 P -3, 3, 5 ● ●	16 S -2, 4, 6 ● ●	17 Cl -1, 1, 5, 7 ● ● ●	18 Ar	
4	19 K 1 ●	20 Ca 2 ●	21 Sc 3 ●	22 Ti 3, 4 ● ●	23 V 3, 5 ● ●	24 Cr 2, 3, 6 ● ● ●	25 Mn 2, 4, 7 ● ● ●	26 Fe 2, 3 ● ●	27 Co 2, 3 ● ●	28 Ni 2 ●	29 Cu 1, 2 ● ●	30 Zn 2 ●	31 Ga 3 ●	32 Ge 2, 4 ● ●	33 As -3, 3, 5 ● ● ●	34 Se -2, 4, 6 ● ● ●	35 Br -1, 1, 5 ● ● ●	36 Kr	
5	37 Rb 1 ●	38 Sr 2 ●	39 Y 3 ●	40 Zr 4 ●	41 Nb 3, 5 ● ●	42 Mo 4, 6 ● ●	43 Tc 4, 7 ● ●	44 Ru 4, 8 ● ●	45 Rh 3 ●	46 Pd 2, 4 ● ●	47 Ag 1, 2 ● ●	48 Cd 2 ●	49 In 3 ●	50 Sn 2, 4 ● ●	51 Sb -3, 3, 5 ● ● ●	52 Te -2, 4, 6 ● ● ●	53 I -1, 1, 5, 7 ● ● ● ●	54 Xe 2, 4, 6 ● ● ●	
6	55 Cs 1 ●	56 Ba 2 ●	57 La 3 ●	72 Hf 4 ●	73 Ta 5 ●	74 W 6 ●	75 Re 4, 7 ● ●	76 Os 4, 8 ● ●	77 Yr 3, 4 ● ●	78 Pt 2, 4 ● ●	79 Au 1, 3 ● ●	80 Hg 2 ●	81 Tl 1, 3 ● ●	82 Pb 2, 4 ● ●	83 B, 3, 5 ● ●	84 Po 2, 4 ● ●	85 At -1, 3, 7 ● ● ●	86 Rn	
7	7 Fr 1 ●	88 Ra 2 ●	8 Ac 3 ●	104 Db	105 JI	106 Rf	107 Bh	108 Hh	109 Mt	110									

24 – атомный номер
2,3,6 – устойчивые с.о.

● основной
● амфотерный
● кислотный

Лантаноиды

58 Ce ● ●	59 Pr 3 ●	60 Nb 3 ●	61 Pm 3 ●	62 Sm 2, 3 ● ●	63 Eu 2, 3 ● ●	64 Gd 3 ●	65 Tb 3, 4 ● ●	66 Dy 3 ●	67 Ho 3 ●	68 Er 3 ●	69 Tm 2, 3 ● ●	70 Yb 2, 3 ● ●	71 Lu 3 ●
90 Th ●	91 Pa 5 ●	92 U 4, 6 ● ●	93 Np 5 ●	94 Pu 4 ●	95 Am 3 ●	96 Cm 3 ●	97 Bk 3, 4 ● ●	98 Cf 3 ●	99 Es 3 ●	100 Fm 3 ●	101 Md 2, 3 ● ●	100 No 2, 3 ● ●	103 Lr 3 ●

4. ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДЕ

- Известно 114 элементов;
- в природе - **92**
- **Кларк** - содержание хим. эл-та в звездах, Земле, Солнце и др. (ед.измер. %масс)

- **O, Si, Al, Na, Fe, Ca, Mg, K** -
ОСНОВН. ЭЛ-ТЫ В ЗЕМНОЙ
КОРЕ (98.5%)
- **Ti, P, H, Mn** \approx **1%**
- **ОСТАЛЬНЫЕ ЭЛ-ТЫ** \approx **0,6%**

Распространение элементов на Земле и в атмосфере

1. **Атмофильные** – N_2 , H_2 , O_2 , благ. газы
2. **Литофильные** (во внешней оболочке земли) - карбонаты, силикаты
3. **Халькофильные** - сульфидные руды
4. **Сидерофильные** - элементы триад VШВ группы (Fe, Co, Ni, благ.металлы)

- **Li, Na, K, Rb, Cs** - галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты
- **Mg, Ca, Sr, Ba, Ra** - малорастворимые в воде сульфаты и карбонаты (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие)
- **$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** - карналит
- **$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$** - норвежская селитра

- **Al** - алюмосиликаты
- **IV A группа (Sn, Pb)** и большинство *d*-металлов - оксидно-сульфидные руды
- **Cu, Ag, Au, Hg**, и другие в виде соединений и в самородном состоянии

Неметаллы в природе

- **Галогены** - соединения со щелочными металлами
- **Кислород и сера** –преимущественно с переходными металлами, но встречаются и виде простых веществ
- **Азот** – в основном в атмосфере
- **As, Sb** – сульфиды
- **Углерод** –уголь, нефть, природ. газ
- **Si** – силикаты

Простые вещества

- Простое вещество - это комбинация атомов одного и того же элемента (N_2 , P_4 , C , S_8 , Cl_2 и др.)
- Простое вещество есть форма существования хим. элемента в свободном состоянии
- Свойства простых веществ определяются эл-ным строением атома и структурой в-ва

Открыто 114 элементов
более 400 простых в-в

Классификация простых веществ

- в соответствии с электрон. структурой атомов и типом хим. связи на
 - **металлы (98)**
 - **неметаллы (22)**

- **Металлы:** в атомах не $> 3\bar{e}$ на последнем электронном уровне; металл. Связь
- **Неметаллы:** в атомах не < 5 (кроме С) на вал. слое
- Ковалентная непол. связь

Металлоиды

Условная граница между
металлами и неметаллами
лежит на диагонали:

B-Al,

Si-Ge,

As-Sb,

Te-Po

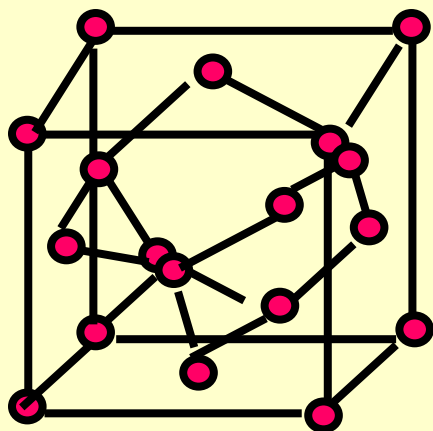
Аллотропия

- **Существование элемента в виде нескольких простых веществ в одной и той же фазе (Г, Ж, ТВ)**

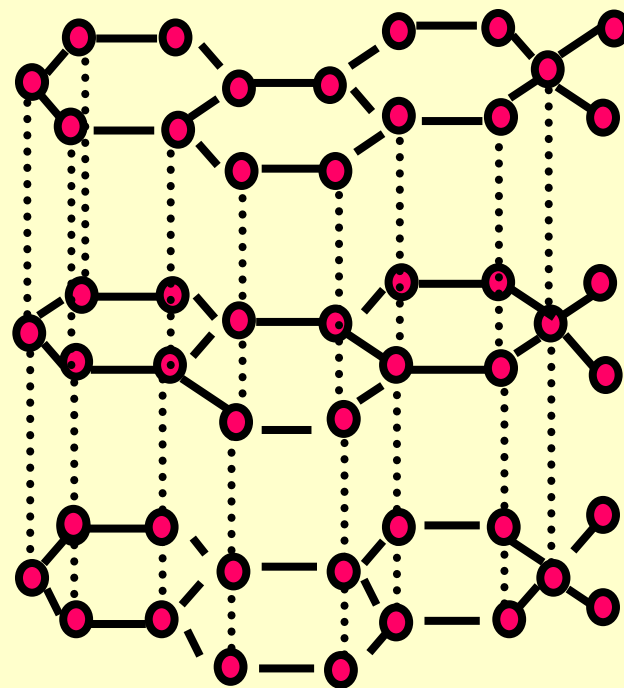
Примеры аллотропии

- **Кислород** (O_2) и **озон** (O_3)
- **Фосфор** -белый, красный, и черный фосфор
- **Углерод** - графит, алмаз, фуллерен, карбин
- **Отличия** в структурах веществ

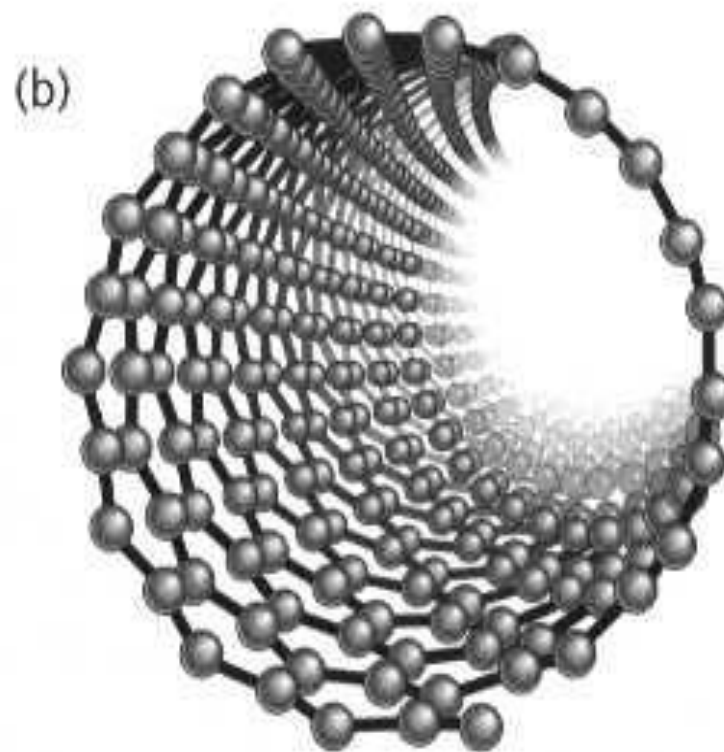
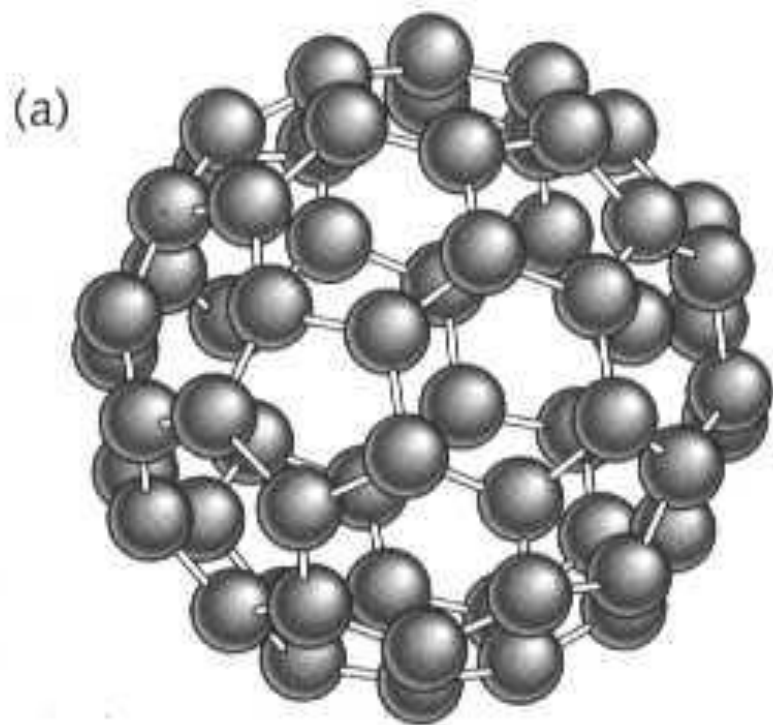
Аллотропия углерода



Алмаз



Графит



ФУЛЛЕРЕНЫ

- **Молекулы простых веществ могут быть:**
- **моноатомные (Ar, Fe, Co,..)**
- **диатомные (Cl₂, F₂, и др.)**
- **полиатомные (P₄, S₈, и др.)**

Структуры простых веществ

- Тип связи:
- ковалентная неполярная
- металлическая
- возможно ван-дер-ваальсово взаимодействие

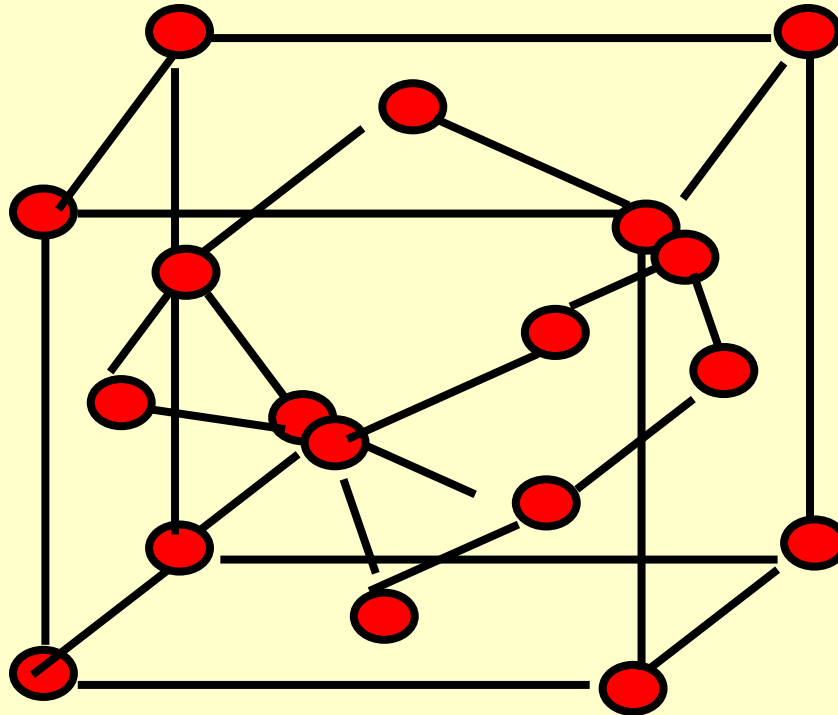
- **Ков. св. образуется, если число валентных электронов не менее 4**
- **Метал. связь - при дефиците валентных эл-ов**

Структуры неметаллов

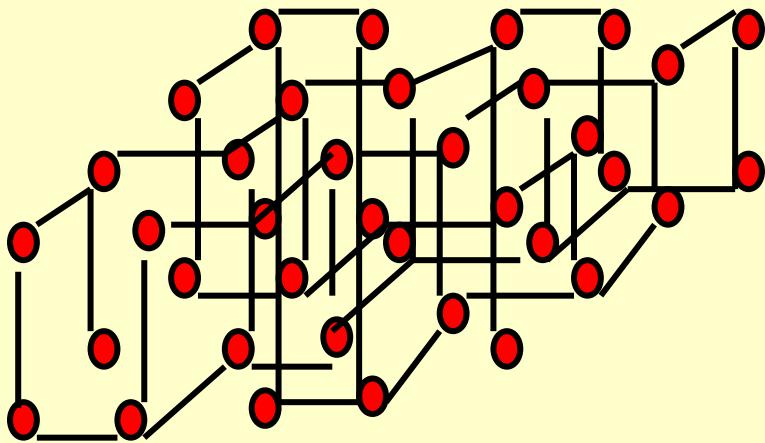
- **Группа IVA. (К.ч. = 4)**
Возможно образование 4 ковалентных связей (sp^3 -гибриз.)
- Крист. решетки подобны решетке алмаза (C, Si, Ge, α -Sn)

Решетка алмаза

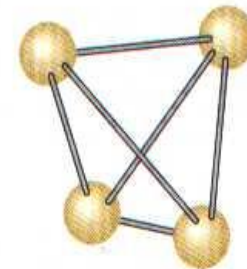
- Для C, Si, Ge, α -Sn



- **Группа VA.** (К.ч. = 3)
- Характерно образование трёх ковалентных связей. (sp^2 -гибриз.)
- Гофрированные решетки (слоистые структуры)

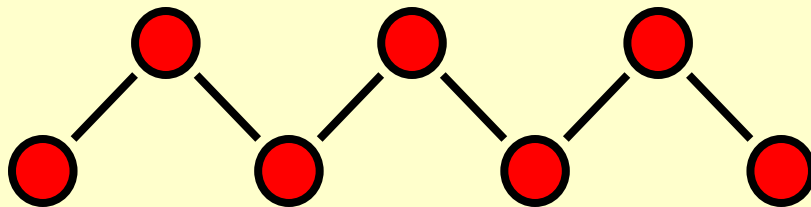


P, As, Sb



P₄

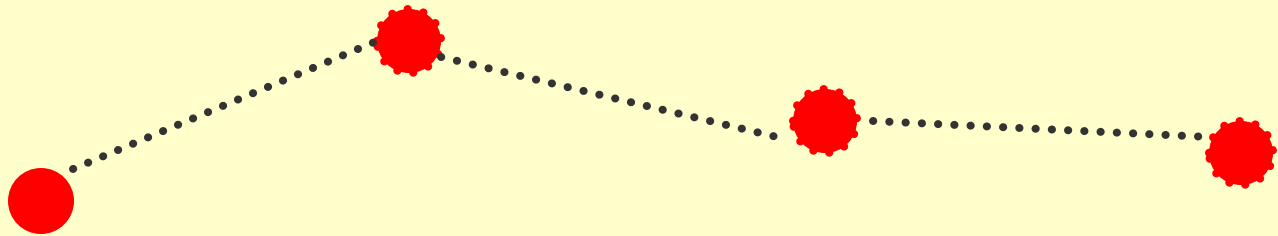
- **Группа VIA. (К.ч. = 2)**
Возможно образование двух ковал. связей
- Структуры - зигзагообразные линейные цепочки, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса
- структуры S, Se, Te



- **Группа VIIA. (К.ч. = 1) - одна ковалентная связь**
- **F, Cl, Br, I (в различ. условиях) образуют молекулярные крист. структуры**
- **Структуры F₂, Cl₂, Br₂, I₂**



- **Группа VIIIА. (К.ч. = 0)**
Кристаллы He, Ne, Ar, Kr, Rn при низких тем-рах состоят из одноатомных молекул, объединенных силами Ван-дер-Ваальса



Структуры металлов

- **Al, Pb, Bi, Po (*p*-эл-ты) и *d*-эл-ты** имеют дефицит электронов на валентном слое
- **тип связи - металлический**
- **Существует три типа металл. крист. решеток**

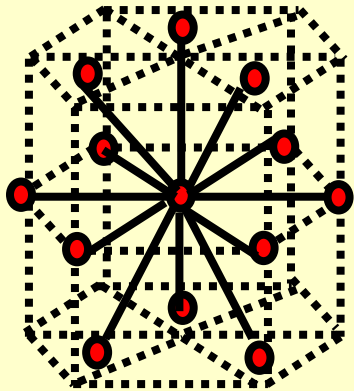
Металлические структуры

(a) - гексагональная решетка

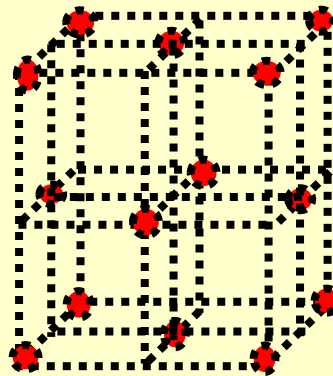
(b) - кубическая гранецентрированная решетка

(c) – кубич. объёмно центрированная решетка

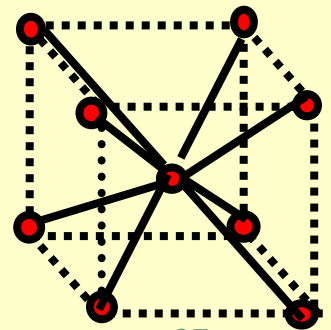
(a)



(b)



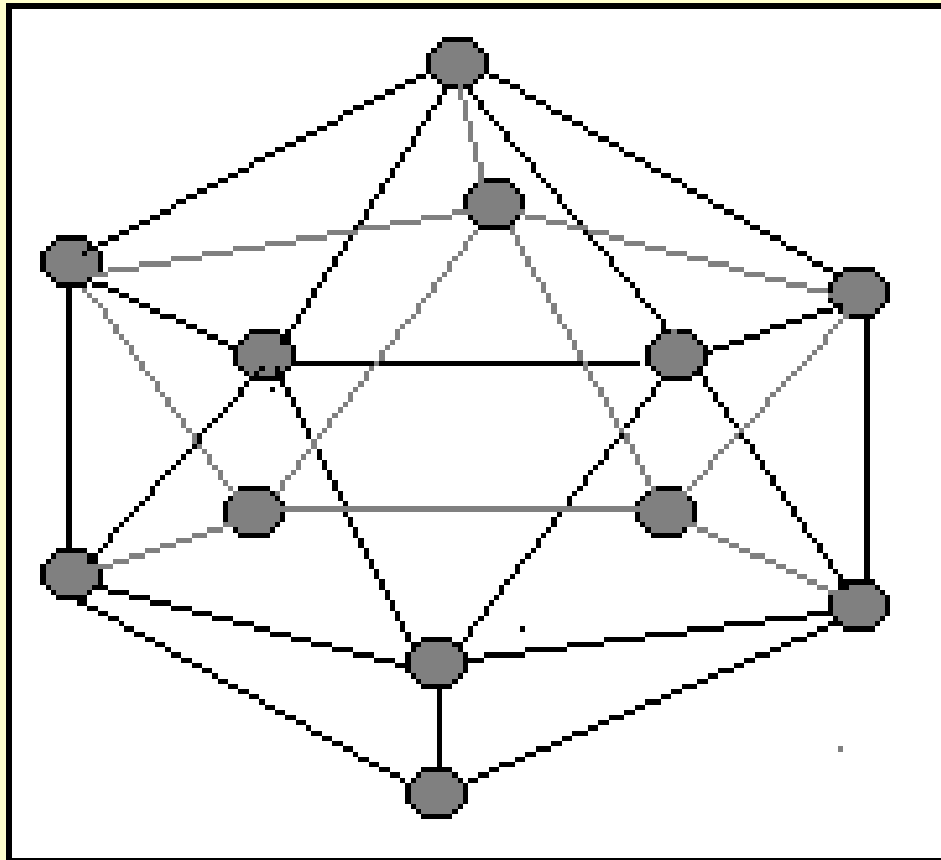
(c)



Структура бора

- При дефиците эл-нов - неметаллические свойства
- Обобществление электронов происходит локальными группами по 12 атомов
- **Причина:** затруднение в обобществлении электронов в пределах всего кристалла, т.к. $2p$ – орбиталь не экранирована от ядра подобной орбиталью

Структура кристаллического бора (икосаэдр)



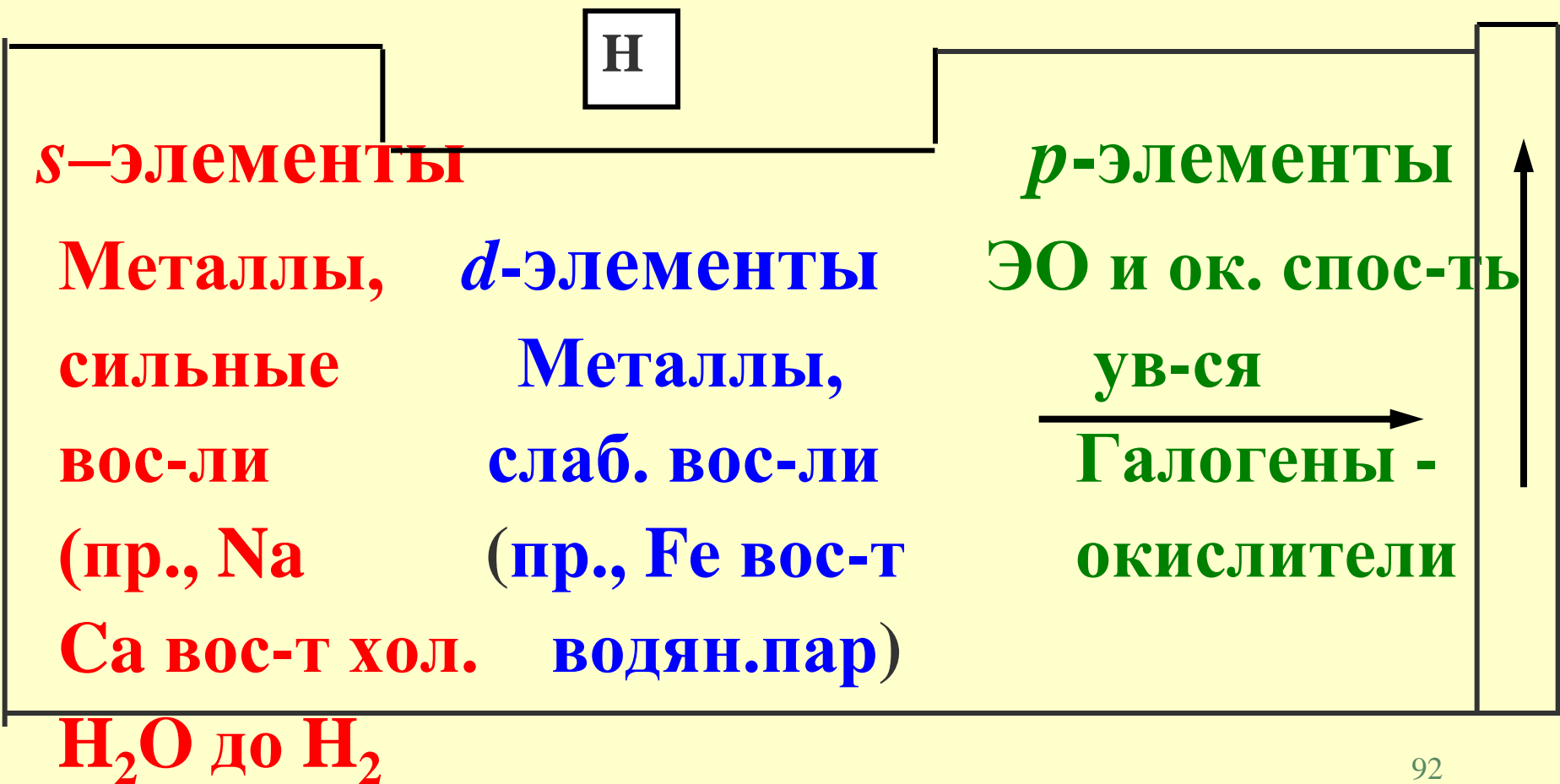
Свойства простых веществ

- **Физ. свойства (плотность, т. пл. и кип., электропроводность и др.) зависят от структуры в-ва и типа хим. связи**
- **Ar, Cl и S - диэлектрики**
- **Si - полупроводник**
- **Al, Mg, и Na - металл.проводники**

Хим. свойства

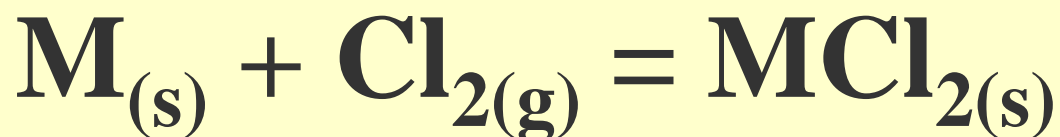
- **Металлы** - восстановители
- **Неметаллы** - ок-ли и вос-ли (F - искл.)
- Характер ок-ной и вос-ной активности зависит от партнера по р-ции и условий проведения р-ции¹

Периодичность окислительно-восстановительных свойств



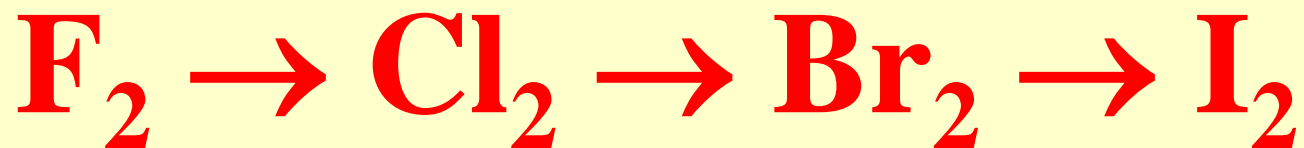
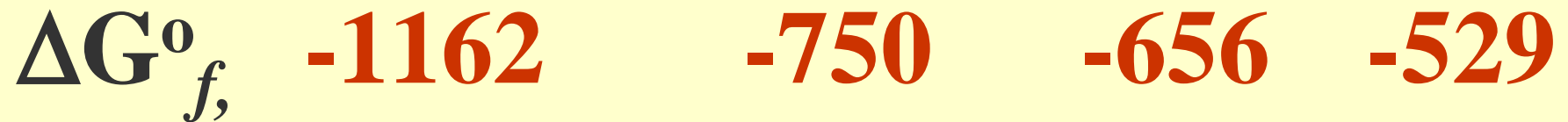
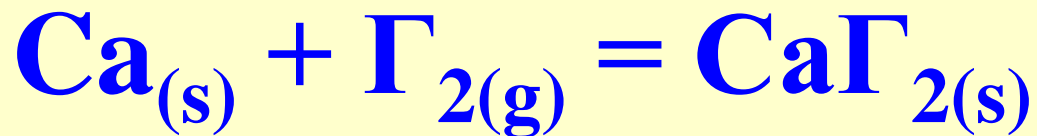
Подтверждение периодичности ок-вос.свойств

Окисление щ-з металлов хлором



Рост вос-ной активности

■ Окисление Ca галогенами



ум-е ок-ной активности

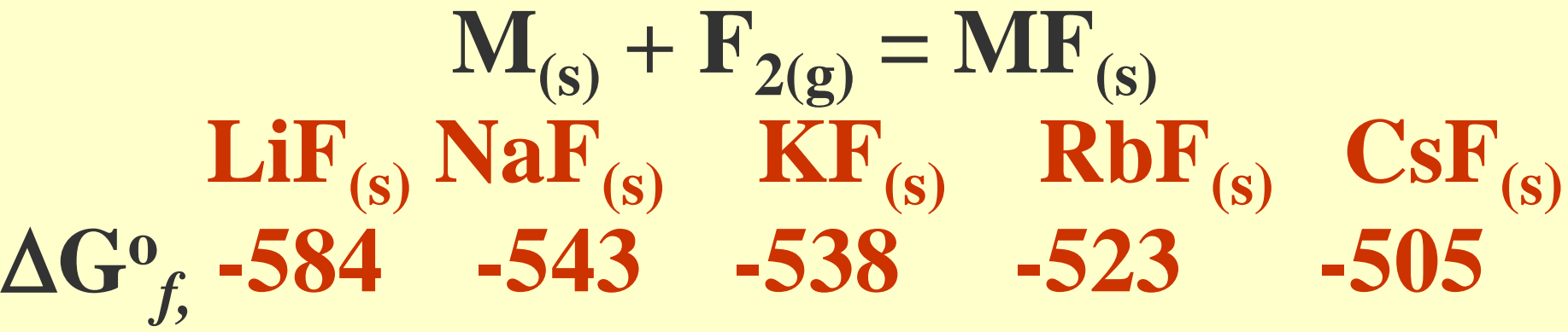
■	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{Se}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{Te}_{(g)}$
$\Delta G^\circ_f,$	-229	-34	+20	+85



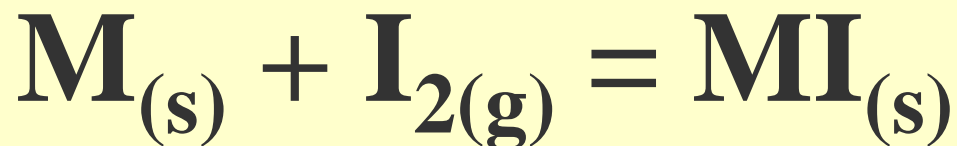
Ок-ная активность ум-ся

- Ряд может измениться при другом партнере по реакции и условиях

- **Например**, среди щелочных металлов, наиболее активен литий к F и O



- Цезий - наиболее активный металл к иоду:



Бинарные соединения

- В бинарных соединениях структурная и стехиом. валентность могут совпадать и не совпадать

Например: HgCl_2 , Hg_2Cl_2

H_2O , H_2O_2

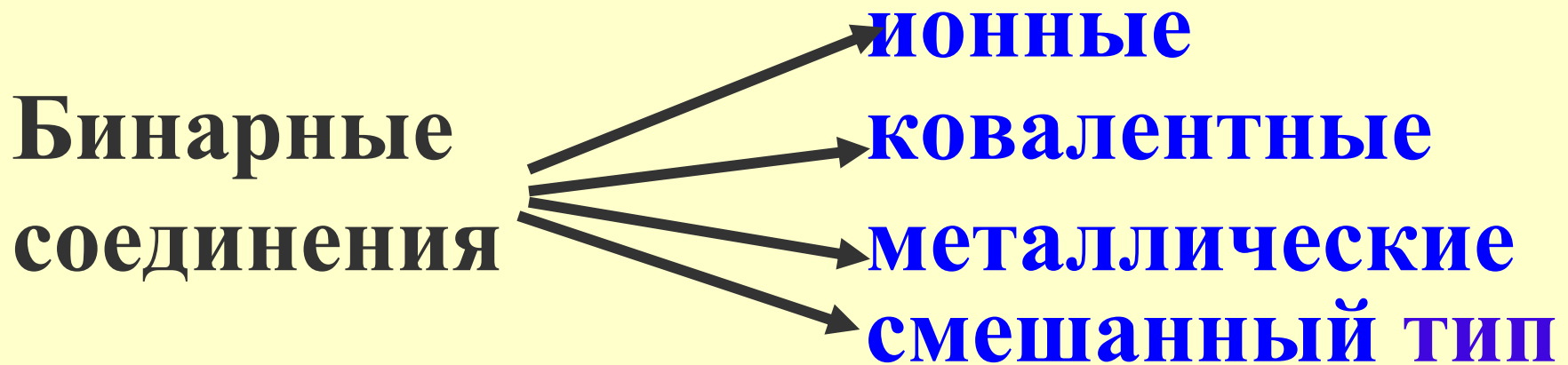
Классификация по составу

- Оксиды (Na_2O , BeO , Al_2O_3 , др.),
- Гидриды (NaNH_2 , CaH_2 , CsH , др.),
- Галиды (NaCl , PbI_2 , KBr , др.),
- Сульфиды (H_2S , Na_2S , MgS , др.),
- Селениды (Na_2Se , H_2Se , др.),
- Теллуриды (K_2Te , др.),
- Нитриды (AlN , Na_3N , др.),
- Арсениды (GaAs , AlAs , др.),
- Силициды (Mg_2Si , FeSi , др.),
- Карбиды (B_4C , Ca_2C , др.),
- Бориды (Cr_4B , Cr_2B , Cr_5B_3 , др.),
- и другие.

- Два разных элемента могут образовать несколько бинарных соединений
- Пример: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , и N_2O_5 это соедин-я пост-го состава – дальтони́ды (молекул. структуры)
- Fe_2Si , Fe_3Si_2 , $FeSi_2$, и др. соединения переменного состава – бертоллиды (координационные структуры)

Типы химической связи

- Фундаментальная характеристика любого хим. соединения - доминирующий тип хим. связи



Ионные и металлические бинар. соединения - только координационные

- **Химическая связь ионная, если $\Delta \text{ЭО} \geq 1,9$**
- **Щелоч. и щел-зем. металлы с галогенами и кислородом образуют ионные соединения**

Изменение хим. связи по периоду

Li	Be	B	CN	O	F
LiF	BeF₂	BF₃	CF₄	NF₃	OF₂ (F₂)
Li₂O	BeO	B₂O₃	CO₂	N₂O₅	(O₂) -
Li₃N	Be₃N₂	BN	C₃N₄	(N₂)	-



степень полярности ум-ся

ковалентность ув-ся

Эффективный заряд на атоме кислорода в оксидах

по периоду:

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
-0,80	-0,35	-0,24	-0,11	-0,05
сильн. основ.	амфот.	слаб. кисл.	сред. кисл.	сильн. кисл.

Эффективный заряд на атоме кислорода в оксидах

■ Вниз по группе:

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
-0,80	-0,81	-0,89	-0,92	-0,96



Эффект. заряд на атоме кислорода
ув-ся, т. к. ув-ся доля ионной связи

Структуры бинарных соединений

- Основной принцип - расположение элементов относительно группы IVA

1. Если оба элемента **слева от этой границы**, т.е. дефицит валентных электронов, то соединение имеет **металлический тип связи** (исключение - некоторые бориды)

**2. Если оба элемента находятся
справа от этой границы, т.е.
достаточное количество вал.
эл-нов, то соединение имеет
ковалентный тип связи**

- Если элементы находятся **по разные стороны от этой границы**, то возможно образование соединений с **различным доминирующим типом химической связи: ковалентным, ионным или металлическим**
- При этом существенную роль играет $\Delta ЭО$

Устойчивость бинар. соединений

- По периоду ($-\Delta G$) ум-ся, т.е. устойчивость галогенидов, оксидов, сульфидов, нитридов ум-ся
- Существуют различия в устойчивости:
 - для щелочных металлов наиболее устойчивы галогениды
 - для щ-з металлов более устойчивы оксиды
 - Для *S*-элементов ряд устойчивости :
 $\text{ЭF} > \text{ЭCl} > \text{ЭBr}$

Кислотно-основные свойства

- Каждое бинарное соединение может быть и кислотой и основанием



осн-ие к-та



осн-ие к-та

Периодичность кисотно-основных свойств

Группа	<i>s</i>-ЭЛ-ТЫ	Н	<i>p</i>-ЭЛ-ТЫ
	Основ. оксиды	<i>d</i>-ЭЛ-ТЫ Преимущественно амфот. оксиды ЗАВИСИТ ОТ С.О.	КИСЛОТНЫЕ оксиды
Осн. св-ва ув-ся			
	<i>f</i>- эл-ты - преимущественно основные		

Кислотно-основные свойства

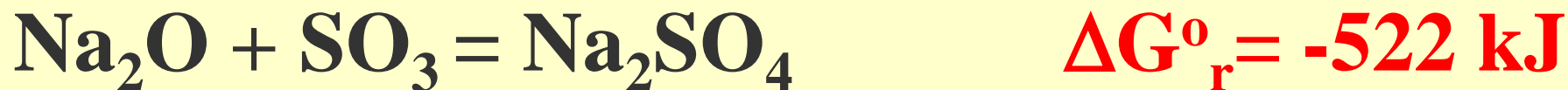
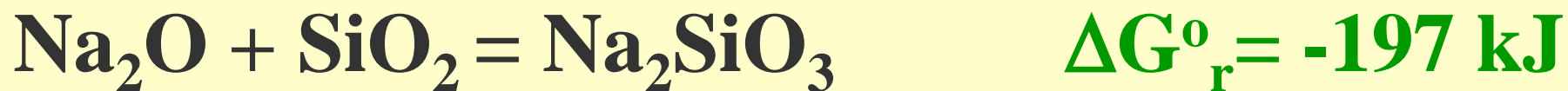
- с. о. ув-ся, кислот. св-ва ув-ся



■ По периоду:

■ $-\Delta G_r^0$ ув-ся

■ КИСЛОТНЫЕ СВ-ВА ОКСИДОВ ув-ся



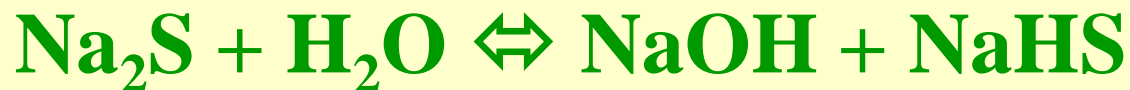
**Кислотно-основные свойства
других классов бинарных
соединений изменяются подобно**



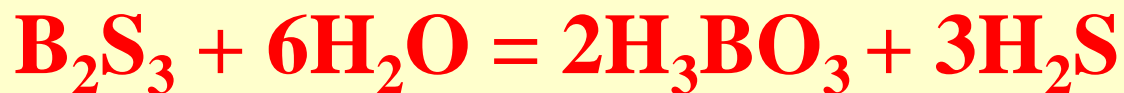
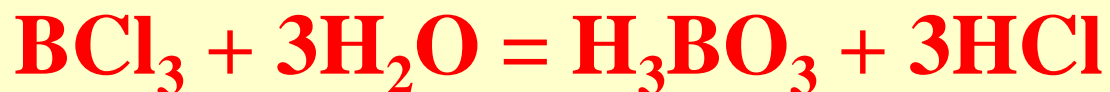
- Соединения одного и того же типа показывают сходные свойства
- Например, бинарные соединения щелочных и щел-зем. металлов не гидролизуются:



- их оксиды или сульфиды образуют щелочную среду:



- гидролиз неметаллических соединений протекает необратимо до образования кислот:



Ок-вос. свойства

- **зависят от с. о. центрального атома и устойчивости соединения**
- **Чем ниже с.о. и менее устойчиво соединение, тем более вос-е свойства**
- **Чем более высокая с.о. центр. атома и менее устойчиво соединение, тем более сильные ок-е свойства**
- **Много соединений с ок-вос. двойственностью**

Многоэлементные соединения (3 и более)

- Свойства определяются хим. составом, типом хим. связи, и структурой
- Традиционно эти вещества делят на 3 группы: **основания, к-ты, и соли** (ионный тип связи)
- Существуют др. соединения, которые остаются вне классификации, пр.: CdSnAs_2 , ZnGeP_2 , CuFeS_2 , и др.

Гидроксиды

- Гидроксиды продукты взаимодействия оксидов с водой (основания и к-ты).
- Существует 11 сильных оснований, называемых щелочами:

LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂, и TlOH

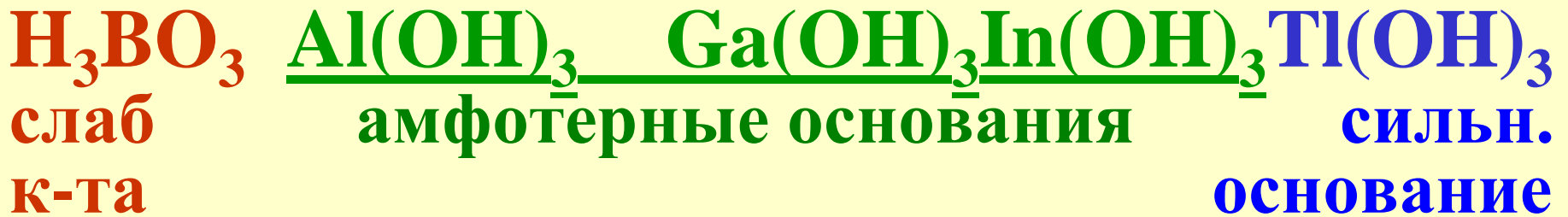
- Гидроксиды других металлов (Al(OH)₃, Cd(OH)₂, и др.) слабо растворимые вещества.

- $\text{EO}_m(\text{OH})_n$ где $m = 0—3$, $n = 1—6$.
с ув-ем с.о. (и кол-ва OH^- групп)
основн. св-ва ум-ся, а кислотные
усиливаются:

NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
сильн. осн-е	менее сильн. осн-е	амфот. осн-е	оч.слаб. к-та	слабая к-та	сильная к-та	оч.сильн. к-та

- **Причина:** рост поляризующего действия катиона в периоде, т. к. $R_{\text{ат}}$ ум-ся, а с.о. ув-ся.

- если $m = 0$, тогда $E(OH)_n$ может быть **ОСНОВНЫМ** или **КИСЛОТНЫМ**
- Для $E(OH)_n$ основной характер ув-ся по группе, т.к. ослабляется поляризующее действие катиона из-за ув-я его радиуса. Отщепление OH^- более вероятно



- Гидроксиды $\text{EO}_m(\text{OH})_n$ ($m \neq 0$) имеют кислот. св-ва, т.к. связь $\text{O}—\text{H}$ поляризована и облегчается диссоциация с отщеплением H^+
- m - формальный показатель силы кислоты; чем $> m$, тем сильнее к-та
- n не влияет на силу многоосновных кислот, т.к. конц-я H^+ в растворе определяется 1-й конст. диссоциации



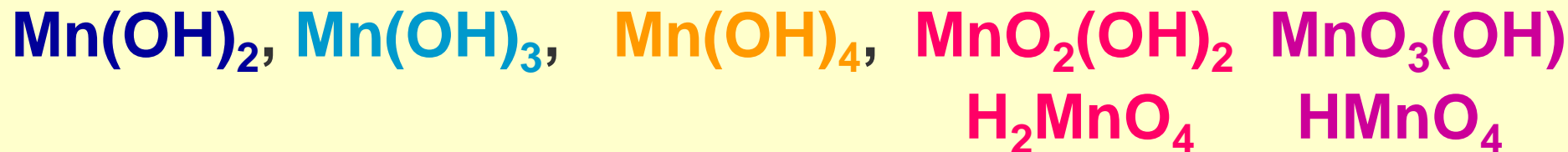
азотистая к-та

азотная к-та

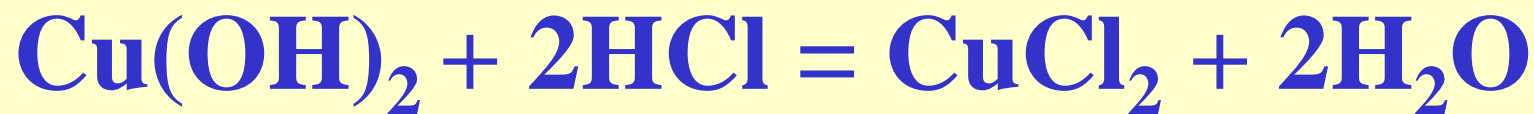


сернистая к-та

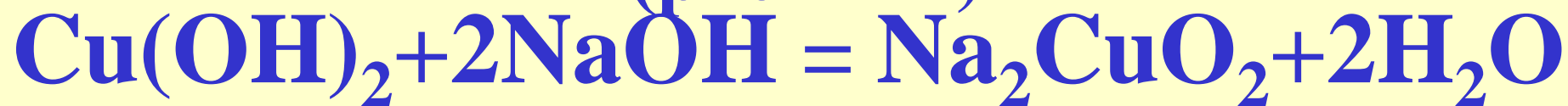
серная к-та



- Амфотерность - универсальное свойство гидроксидов



(расплав)



- **Ок-вос. активность гидроксидов зависит от с. о. элемента**
- **Окислительная способность увеличивается, когда степень окисления увеличивается**
- **Ок.-вос. активность зависит от температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также рН среды**

Соли оксо-кислот

- Соли более устойчивы чем кислоты, потому что связь $Me-O$ является более сильной и имеет место поляризация (связь становится более ковалентной).

Растворимость солей

- Почти все **соли моноосновных кислот** (нитраты, ацетаты, перхлораты, и т.д.), большинство сульфатов *p*- и *d*-элементов растворяются в воде.
- **Кислые соли** (гидросульфаты, гидрокарбонаты, и моно - и дигидрофосфаты) очень хорошо растворимы.
- Другие соли слегка растворимы.

Периодичность изменения свойств однотипных солей

- Температуры разложения нитратов - показатель их устойчивости

Na	Mg	Al	Si, P, S, Cl
NaNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	не сущ-т
~700 °C	~200 °C	~70 °C	

- **Причины:** устойчивость ум-ся с ув-ем поляризующего действия катиона на анион

■ В группе

Соль	BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
$R_{\text{кат}}, \text{nm}$	0.034	0.074	0.104	0.120	0.133
$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	100	300	900	1200	1350



поляриз-ее действие катиона ум-ся
устойчивость ув-ся

Комплексные соединения

Образование комплексов зависит от положения элементов в периодической таблице

***s*-элементы**

Компл.соед.
не характерны
(Be -исключение)

***d*-элементы**

Катионы образуют
много компл.
соед-ний

***p*-элементы**

Анионы -
лиганды для
образования
компл.ионов

(e.g., F⁻, CN⁻, OH⁻, etc.)

- $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, и.т.д. - тетраэдрические sp^3 -комплексы
- **Mg** не дает устойчивых комплексов
- **Al** образует комплексы, но его К.ч.= 6, sp^3d^2 – гибр-я, октаэдр, т. е., свободная $3d$ -орбиталь Al участвует в образовании связи

- Валентность элемента изменяется благодаря дополнительному донорно-акцепторному взаимодействию с лигандами
- Устойчивые комплексные соединения образуются тогда, когда КО имеет свободные орбитали, которые являются близкими по энергии к заполненным или заполняющимся орбиталям
- Поэтому, более устойчивые связи образуются, когда участвуют вакантные $2p$ -, $3d$ -, или $4f$ -орбитали

- **Образование комплексов стабилизирует некоторые с.о. элементов.**
- **Пр:** с.о. **+4** для Pb неустойчива и его соединения - сильные окислители (**PbCl₄**) или не сущ-т, как **PbI₄**.
- **H₂[PbBr₆]**- устойчива, а **PbBr₄** не существует
- **(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O** более устойчива, чем **FeSO₄**

- **МЕНЯЮТСЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ.**
- **Пр: $\text{H}[\text{BF}_4]$ и $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ более сильные к-ты, чем HF.**