

Р.В. Панин

СЕМИНАРЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I СЕМЕСТР

Методическая разработка
для студентов химического факультета
Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова

Под редакцией доцента А.Н. Григорьева

Москва-Баку 2010

Одобрено методической комиссией кафедры неорганической химии

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Данное методическое пособие представляет собой сборник конспектов семинарских занятий по неорганической химии, предназначенный для студентов химического факультета Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова, и охватывает программу I семестра (как физико-химические основы неорганической химии, так и химию неметаллов). Цель данного методического пособия заключается в помощи студентам химического факультета Бакинского Филиала в усвоении материала по неорганической химии. Эта помощь состоит, с одной стороны, в том, что у каждого студента по итогам семинара будет индивидуальный «правильный» и полный конспект, с другой, что настоящее методическое пособие даст студентам некоторый минимальный багаж знаний, который позволит перейти к полноценному освоению материала учебника.

По сравнению с семинарами, проводимыми в Москве, имеется ряд изменений, которые, в основном коснулись содержания конспекта. Количество семинаров осталось практически без изменений, за исключением выделения отдельных семинаров, посвященных второму закону термодинамики и алгоритму уравнивания окислительно-восстановительных реакций методом электронно-ионного баланса.

Из содержания семинаров, посвященных физико-химическим основам неорганической химии, исключены некоторые разделы повышенной сложности (например, фазовые диаграммы с областями гомогенности вблизи чистых компонентов и с инконгруэнтно плавящимся соединением, применение метода молекулярных орбиталей к гетероядерным молекулам). Существенно сокращен семинар по теме «Растворы», так как этот же материал в дальнейшем будет более подробно рассмотрен в курсах аналитической и физической химии. Также перестроены и изложены в максимально доступной форме математические выкладки, особенно связанные с использованием понятий высшей математики.

При изложении семинаров, посвященных химии неметаллов, основной упор сделан на представление материала в виде наглядных таблиц и графиков, которые позволят студентам выявить и объяснить важные тенденции и аналогии в изменении свойств основных классов соединений. В то же время для химии элементов, которые не рассматриваются в практикуме (селен, теллур, мышьяк, германий), объем представленной в семинарах информации несколько сокращен. Все семинары по химии неметаллов по возможности изложены по единому плану.

После каждого семинара приводятся задачи, часть из которых предполагается разбирать непосредственно на семинаре (к решению некоторых наиболее важных и показательных в пособии даны необходимые указания), а часть оставить студентам в качестве домашнего задания для закрепления полученных знаний и самостоятельной подготовки.

Автор будет признателен всем коллегам за любые предложения и пожелания, направленные на улучшение данного методического пособия.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Первый закон термодинамики	5
2. Второй закон термодинамики	12
3. Химическое равновесие	18
4. Правило фаз. Фазовые равновесия - 1	25
5. Правило фаз. Фазовые равновесия - 2	29
6. Растворы	34
7. Окислительно-восстановительные реакции - 1	41
8. Окислительно-восстановительные реакции - 2	46
9. Электронное строение атома и химическая связь - 1	52
10. Электронное строение атома и химическая связь - 2	58
11. Галогены - 1	67
12. Галогены - 2	74
13. Халькогены – 1	79
14. Халькогены – 2	85
15. Пниктогены – 1	91
16. Пниктогены – 2	98
17. Группа углерода	106
18. Бор и его соединения	113
Литература	119

Семинар 1. Первый закон термодинамики.

План семинара.

1. Основные понятия и определения.
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия.
3. Следствия из первого закона термодинамики. Закон Гесса.
4. Стандартные энтальпии образования.
5. Понятие о теплоемкости.
6. Термодинамические расчеты. Энтальпийные диаграммы.
7. Домашнее задание.

1. Основные понятия и определения.

Система (термодинамическая система) – тело или группа тел, выделенных из окружающей среды.

Классификация систем по типу взаимодействия система \Leftrightarrow окружающая среда

Таблица 1.1. Типы систем.

Название системы	Обмен веществом	Обмен энергией	Пример
Открытая	+	+	Человек
Закрытая (замкнутая)	–	+	Колба с пробкой
Изолированная	–	–	Термос

Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы.

Параметры состояния – величины, характеризующие состояние системы.

Типы параметров состояния:

- экстенсивные – зависят от количества вещества (масса, объем);
- интенсивные – не зависят от количества вещества (температура, давление, молярная концентрация).

Функции состояния – функции, характеризующие систему и зависящие только от начального и конечного ее состояний, но не от пути процесса перехода от начального состояния в конечное.

Задача 1. Автопутешественник отправляется из Москвы в Баку. Какие из нижеперечисленных величин являются функциями состояния этого путешествия? Ответ поясните.

- а) Количество израсходованного бензина.
- б) Время в пути.
- в) Изменение географической широты местонахождения.
- г) Пройденное расстояние.
- д) Изменение высоты над уровнем моря.

2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия.

2.1. Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии.

Математическая запись первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

Пояснения:

Q – количество теплоты, сообщенное системе извне.

ΔU – приращение внутренней энергии системы.

A – работа, совершаемая системой.

Теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на работу, совершаемую системой.

2.2. Внутренняя энергия – энергия движения и взаимодействия частиц, составляющих тело.

Если совершается только работа расширения, то $A = p\Delta V$ (p – давление, ΔV – изменение объема: увеличение объема $\Delta V > 0$, уменьшение объема $\Delta V < 0$).

Таблица 1.2. Применение первого закона термодинамики к различным процессам.

Название процесса	Математическое условие	Запись первого закона термодинамики
изобарный	$p = \text{const}$	$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$
изохорный	$V = \text{const}$	$Q_v = \Delta U$ (поскольку $\Delta V = 0$)
адиабатный	$Q = 0$	$\Delta U = -p\Delta V$

Примечание: H – энтальпия, $H = U + pV$, ΔH – изменение энтальпии системы.

2.3. Особенности внутренней энергии и энтальпии:

- являются функциями состояния;
- невозможно вычислить абсолютные значения этих функций, можно рассчитать только величины их изменения (ΔU или ΔH).

3. Следствия из первого закона термодинамики. Закон Гесса.

Следствие 1. $Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta U + p\Delta V - \Delta U = p\Delta V = \Delta nRT$, где Δn – изменение числа моль газов в уравнении реакции ($\Delta n > 0$, если число моль газов в ходе реакции увеличивается, $\Delta n < 0$, если уменьшается).

Задача 2. Рассчитайте $Q_p - Q_v$ для реакции диссоциации молекулы водорода $\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{H}(\text{г})$ при температуре 1000°C .

Следствие 2 (закон Гесса). Тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Таблица 1.3. Иллюстрация закона Гесса на примере сгорания угля.

Реакция	Тепловой эффект
(1) $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$	ΔH_1
(2) $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$	ΔH_2
(3) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	ΔH_3

$$(1) + (2) = (3) \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$

4. Стандартные энтальпии образования.

Проблема: реакций много, они могут проводиться в разных условиях, энтальпии известны не для всех. Решение: стандартные энтальпии образования веществ.

Стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^0_T$) – изменение энтальпии при образовании 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии, при давлении 101325 Па (1 атм).

Расшифровка обозначений:

Δ - изменение величины;

f – formation (образование);

H – энтальпия;

0 – знак, указывающий на стандартное состояние;

T – температура, для которой дана величина (как правило, 298 К).

Какую информацию можно получить из стандартных энтальпий образования веществ ($\Delta_f H^0$):

1) Являются индивидуальными для каждого вещества в данном агрегатном состоянии и приведены в справочниках.

2) Если $\Delta_f H^0 > 0$, то соединение легко распадается на простые вещества с выделением энергии (Cl_2O , C_2H_2), наоборот, если $\Delta_f H^0 < 0$, то соединение образуется из простых веществ с выделением энергии (CO_2 , H_2O).

3) Для простых веществ в устойчивом состоянии $\Delta_f H^0 = 0$ (графит, кислород), для простых веществ в неустойчивых модификациях $\Delta_f H^0 > 0$ (алмаз, озон).

4) Изменение стандартной энтальпии в ходе реакции равно разности между суммой величин стандартных энтальпий продуктов реакции и суммой величин стандартных энтальпий исходных веществ с учетом их коэффициентов в уравнении реакции.

Задача 3. Запишите реакцию, тепловой эффект которой соответствует $\Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Задача 4. В таблице даны стандартные энтальпии образования веществ.

Таблица 1.4. Стандартные энтальпии образования участников реакции.

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
Fe_3O_4 (тв)	-1118
CO (г)	-110
CO_2 (г)	-394

Рассчитайте $\Delta_r H^0_{298}$ для реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$

5. Понятие о теплоемкости

Мольная теплоемкость (c) – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус.

Особенности теплоемкости:

1. Является индивидуальным для каждого вещества в данном агрегатном состоянии и приведена в справочниках.
2. По аналогии с количеством теплоты, теплоемкость может быть рассчитана при постоянном давлении (c_p) и постоянном объеме (c_v).
3. Теплоемкость вещества сложным образом зависит от температуры.
4. Соотношение теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ показывает, на сколько изменяется тепловой эффект реакции с изменением температуры. Однако, в простейших расчетах изменением теплового эффекта, как правило, пренебрегают.

6. Термодинамические расчеты. Энтальпийные диаграммы.

6.1. Задача 5. Расчет энергии связи.

Найти энергию химической связи Н-О в молекуле воды ($E_{\text{Н-О}}$), если $\Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = -242$ кДж/моль, энтальпии диссоциации молекул H_2 и O_2 ΔH^0_{298} (дисс) равны 436 и 495 кДж/моль соответственно.

Решение.

Энергия связи – это изменение энтальпии в процессе разрыва химической связи с образованием газообразных невзаимодействующих атомов – величина положительная.

Для реакции: $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}(\text{г}) + \text{O}(\text{г})$

$\Delta_r H^0_{298} = 2E_{\text{Н-О}}$ (в ходе реакции разрываются две связи и не образуется ни одной новой) = ΔH^0_{298} (дисс) H_2 + $\frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) O_2 – $\Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ (в соответствии с алгоритмом расчета ΔH^0 реакции через $\Delta_f H^0$ продуктов реакции и исходных веществ). Отсюда $2E_{\text{Н-О}} = \Delta H^0_{298}$ (дисс) H_2 + $\frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) O_2 – $\Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})$,

$E_{\text{Н-О}} = [\Delta H^0_{298}$ (дисс) H_2 + $\frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) O_2 – $\Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})]/2 = [436$ кДж/моль + $\frac{1}{2} \bullet 495$ кДж/моль – $(-242$ кДж/моль)]/2 = 463 кДж/моль

6.2. Задача 6. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки (цикл Габера-Борна).

Энергия кристаллической решетки $\Delta U^0(\text{реш})$ – это изменение энергии в процессе превращения ионной кристаллической решетки в бесконечно удаленные друг от друга не взаимодействующие газообразные ионы – величина положительная.

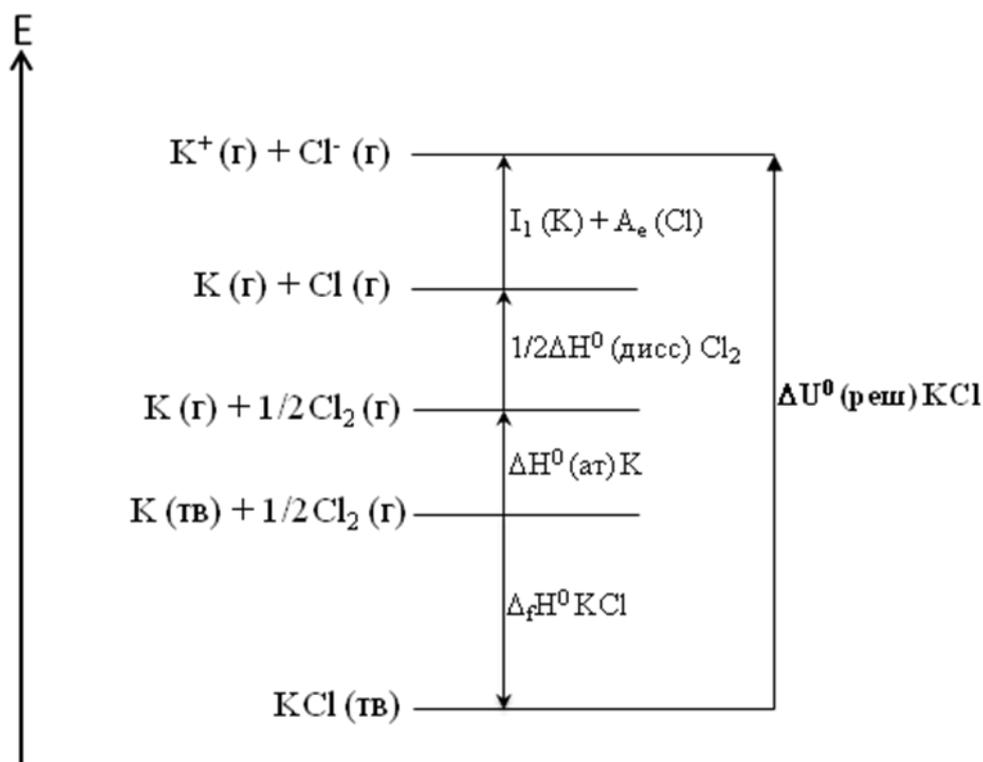


Рис. 1.1. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки хлорида калия.

$\Delta H^0(\text{ат}) \text{ K}$ – энтальпия атомизации калия – изменение энтальпии в процессе атомизации калия, то есть превращения твердого калия в газообразные атомы.

$\Delta H^0(\text{дисс}) \text{ Cl}_2$ – энергия диссоциации молекулы хлора.

$I_1(\text{K})$ – первая энергия ионизации атома калия – изменение энтальпии в процессе отрыва от атома калия одного внешнего электрона.

$A_e(\text{Cl})$ – сродство к электрону атома хлора – изменение энтальпии в процессе присоединения к атому хлора одного электрона.

Примечание: обычно величины энтальпии атомизации, энергии диссоциации, энергии ионизации и сродства к электрону приводятся на 1 моль реагирующих частиц (атомов, молекул).

Решение: исходя из приведенной на рисунке 1.1. энтальпийной диаграммы

$$\Delta U^0(\text{реш}) \text{ KCl} = -\Delta_f H^0 \text{ KCl} + \Delta H^0(\text{ат}) \text{ K} + 1/2 \Delta H^0(\text{дисс}) \text{ Cl}_2 + I_1(\text{K}) + A_e(\text{Cl})$$

7. Домашнее задание.

1. Рассчитайте ΔU^0 (реш) KCl (задача 6), если $\Delta_f H^0$ KCl = -438 кДж/моль, ΔH^0 (ат) K = 89 кДж/моль, ΔH^0_{298} (дисс) Cl₂ = 244 кДж/моль (величина приводится на 1 моль молекул Cl₂), I_1 (K) = 425 кДж/моль, A_e (Cl) = -355 кДж/моль.

2. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^0_{298}$ SOCl₂ (ж) используя данные таблицы 1.5.

Таблица 1.5. Стандартные энтальпии некоторых реакций.

Реакция	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
$2P$ (тв) + $5Cl_2$ (г) = $2PCl_5$ (тв)	-892
$6PCl_5$ (тв) + $2P_2O_5$ (тв) = $10POCl_3$ (ж)	-308
$4P$ (тв) + $5O_2$ (г) = $2P_2O_5$ (тв)	-2988
S (тв) + O_2 (г) = SO_2 (г)	-297
PCl_5 (тв) + SO_2 (г) = $POCl_3$ (ж) + $SOCl_2$ (ж)	-101

Семинар 2. Второй закон термодинамики.

План семинара.

1. Термодинамическое и статистическое определение энтропии.
2. Второй и третий законы термодинамики.
3. Качественная оценка изменения энтропии в химических реакциях.
4. Изменение энтропии вещества при нагревании.
5. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса.
6. Критерии возможности самопроизвольного протекания процессов.
7. Домашнее задание.

1. Термодинамическое и статистическое определение энтропии.

Некоторые самопроизвольные процессы, например, растворение ионных кристаллов (NH_4NO_3 , NH_4NCS), сопровождаются заметным охлаждением, т.е. увеличением энтальпии системы. Значит, стремление к минимуму энергии – не единственная движущая сила протекания процессов.

Таблица 2.1. Движущие силы термодинамических процессов.

Движущая сила	Характеристическая величина	Направление процесса
Стремление системы к минимуму энергии	Энтальпия H	Минимум энергии
Стремление системы к беспорядку	Энтропия S	Максимум энтропии

Два определения энтропии.

1) Термодинамический подход $\Delta S = Q/T$

Энтропия – это свойство системы, изменение которого при обратимом процессе численно равно отношению теплоты к температуре протекания процесса.

Примечание: обратимый процесс – термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении. Если обратимый процесс провести сначала в прямом, а затем в обратном направлении, то система возвращается

в исходное состояние без затрат энергии, а в окружающей среде не остается макроскопических изменений.

2) Статистический подход $S = k \ln W$

k – постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

W – термодинамическая вероятность или число микросостояний, посредством которого может быть реализовано данное макросостояние. Чем большим числом способов может быть реализовано данное макросостояние системы, тем оно более вероятно.

2. Второй и третий законы термодинамики.

2.1. Второй закон термодинамики. Существует несколько его равнозначных формулировок. Наиболее употребительными являются следующие:

- Невозможно осуществить перенос теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, не затрачивая при этом работу.
- В изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

2.2. Особенности энтропии (сравните с внутренней энергией и энтальпией):

- является функцией состояния;
- можно вычислить абсолютное значение энтропии (S), а не только величину ее изменения (ΔS).

2.3. Третий закон термодинамики: энтропия идеального бездефектного кристалла чистого вещества при температуре 0 К равна нулю (т.е. для этого случая $W = 1$).

Примечание: реальные кристаллы вблизи 0 К характеризуются ненулевой величиной остаточной энтропии, которая обусловлена особенностями строения кристалла и наличием дефектов в нем.

3. Качественная оценка изменения энтропии в химических реакциях.

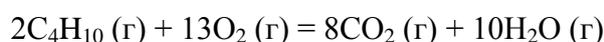
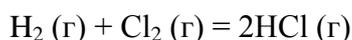
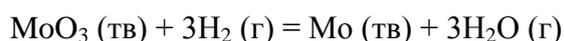
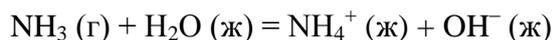
Необходимо сопоставить энтропию продуктов реакции и исходных веществ. Для этого можно использовать следующие параметры (в порядке убывания значимости).

- 1) Агрегатное состояние веществ. S (тв) < S (ж) < S (г). В простейшем случае ΔS реакции > 0, если в правой части уравнения реакции суммарное число моль газов больше, чем в левой (и наоборот).
- 2) Сложность формулы вещества. Чем сложнее формула, тем больше энтропия (например, S Fe₃O₄ (тв) > S FeO (тв)).

3) Форма молекулы. Чем менее симметрична молекула, тем больше существует различных вариантов ее пространственного расположения, тем больше энтропия (например, $S \text{ NO}_2 (\text{г})$ (угловая молекула) $> S \text{ CO}_2 (\text{г})$ (линейная молекула)).

4) Длина связей в молекуле. Чем больше длина связей, тем больше возможностей для колебания атомов, тем больше энтропия (например, $S \text{ CBr}_4 (\text{г}) > S \text{ CF}_4 (\text{г})$).

Задача 1. Качественно оцените изменение энтропии ($> < 0$) в следующих реакциях:



4. Расчет энтропии вещества.

Термодинамическое определение энтропии: $\Delta S = Q/T$

а) $T = \text{const}$ (фазовый переход): $\Delta S = \Delta H \text{ ф.п.} / T \text{ ф.п.}$ Скачкообразное увеличение, $\Delta S_{\text{кип}} > \Delta S_{\text{пл}}$, так как $\Delta H_{\text{кип}} > \Delta H_{\text{пл}}$ («пл» - плавление, «кип» - кипение).

б) $T \neq \text{const}$ (нет фазовых переходов), $dS = \delta Q/T$ (d и δ - бесконечно малые приращения), $\delta Q = cdT$, откуда $dS = cdT/T$. Тогда на участке от T_1 до T_2 ($T_2 > T_1$), где нет фазовых переходов, $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} cdT / T$.

$$c \neq f(T) \Rightarrow \Delta S = c \ln(T_2/T_1)$$

$$c = f(T) \Rightarrow \text{интегрирование}$$

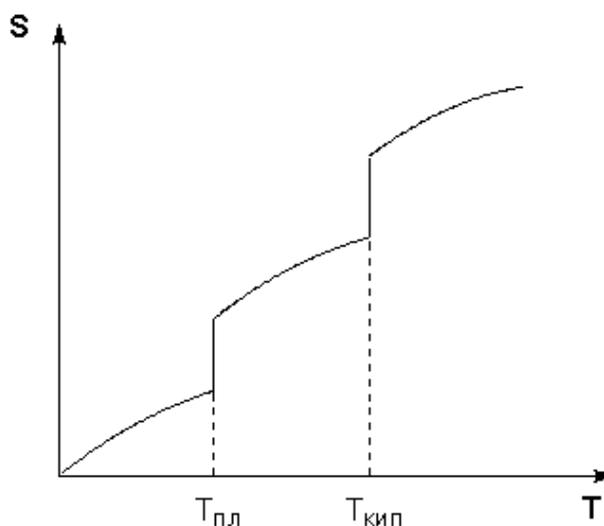


Рис. 2.1. Типичный график зависимости $S(T)$ для некоторого вещества.

Аналитический вид зависимости ($T_1 > T_{кипения}$):

$$S(T_1) = S(0) + \int_0^{T_{пл}} c(mв) dT / T + \Delta H_{пл} / T_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c(ж) dT / T + \Delta H_{кип} / T_{кип} + \int_{T_{кип}}^{T_1} c(н) dT / T$$

Здесь $S(0)$ – остаточная энтропия при 0 К.

Задача 2. Вычислите изменение энтропии при испарении 1 моль воды. Энтальпия испарения воды ΔH (кип) = 40.7 кДж/моль.

5. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса.

Для корректного определения направления протекания процессов нужны функции, одновременно учитывающие и энтальпийный, и энтропийный вклад.

Энергия Гельмгольца $F = U - TS$.

Энергия Гиббса $G = H - TS = U + pV - TS$

Особенности энергий Гельмгольца и Гиббса:

- являются функциями состояния;
- невозможно вычислить абсолютные значения этих функций (так как обе включают слагаемое U), можно рассчитать только величины их изменения (ΔF или ΔG).

6. Критерии возможности самопроизвольного протекания процессов

Таблица 2.2. Критерии возможности самопроизвольного протекания процессов

Вид системы	Изолированная	Неизолированная	
		$T, p = \text{const}$	$T, V = \text{const}$
Функция состояния	S	G	F
Расчет изменения функции состояния	$\Delta S = Q/T$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$
Самопроизвольное протекание процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$
Равновесие	$\Delta S = 0, \max S$	$\Delta G = 0, \min G$	$\Delta F = 0, \min F$

Энергия Гиббса – наиболее важная функция, так как она применима для условий ($T, p = \text{const}$), в которых протекает большинство реакций.

Если принять, что $\Delta H \neq f(T)$ и $\Delta S \neq f(T)$, то уравнение $\Delta G = f(T) = \Delta H - T\Delta S$ есть уравнение прямой, где $\Delta S = -\operatorname{tg} \alpha$ (α – угол между прямой и положительным направлением оси абсцисс).

Для стандартных величин $\Delta G^0 = f(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Анализ уравнения прямой показывает, что условия протекания реакции определяются соотношением знаков величин ΔH^0 и ΔS^0 реакции.

Таблица 2.3. Условия протекания реакций.

Случай	Знак ΔH^0	Знак ΔS^0	Условие протекания	Пример
1	+	+	При высокой температуре	$\text{CaCO}_3 (\text{тв}) = \text{CaO} (\text{тв}) + \text{CO}_2 (\text{г})$
2	-	-	При низкой температуре	$2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 4\text{NO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{HNO}_3 (\text{г})$
3	+	-	Реакция не идет	$2\text{N}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{N}_2\text{O} (\text{г})$
4	-	+	Реакция идет при любой температуре	$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{тв}) = \text{N}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$

Примечание: вышеприведенные условия определяют только термодинамическую возможность протекания реакции и не содержат информацию о скорости ее протекания.

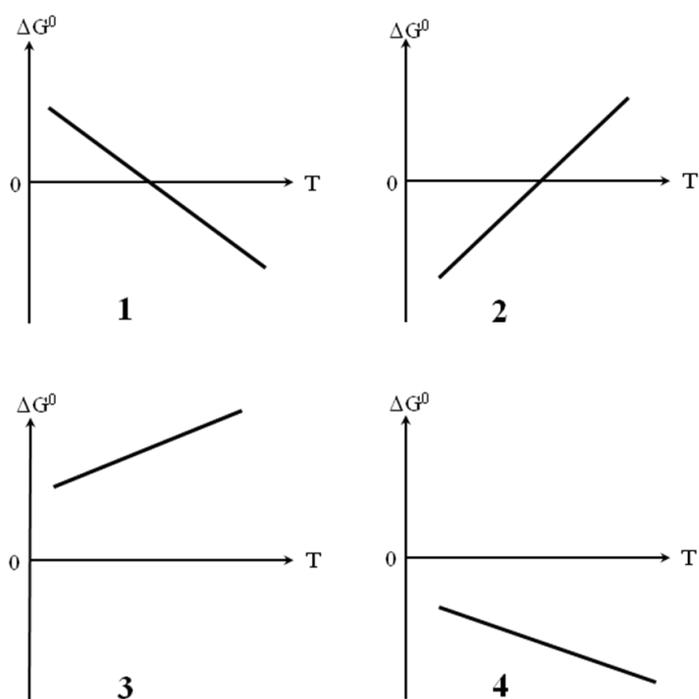
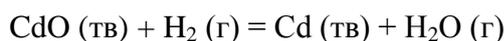


Рис. 2.2. Графики зависимости $\Delta G^0 = f(T)$, иллюстрирующие случаи 1-4.

Задача 3. Восстановление CdO водородом протекает по реакции



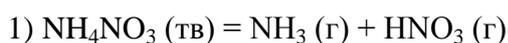
Известно, что в системе устанавливается равновесие, причем при понижении температуры в газовой смеси увеличивается содержание водорода.

Дайте обоснованные ответы на следующие вопросы.

- 1) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтропия в ходе этой реакции?
- 2) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтальпия в ходе этой реакции?
- 3) Изобразите схематически график зависимости $\Delta G^0 = f(T)$ для данной реакции в предположении, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$. Отметьте на графике область температур, при которых протекает эта реакция.

7. Домашнее задание.

1. Для термического разложения нитрата аммония предложено два возможных пути:



Используя нижеприведенные термодинамические данные, определите, по какому пути протекает процесс. Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G^0_{298}$.

Таблица 2.4. Термодинамические характеристики NH_4NO_3 и возможных продуктов его термического разложения.

	$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{тв})$	$\text{NH}_3 (\text{г})$	$\text{HNO}_3 (\text{г})$	$\text{N}_2\text{O (г)}$	$\text{H}_2\text{O (г)}$
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-365	-46	-135	82	-242
S^0_{298} , Дж/моль•К	151	193	267	220	189

2. При взаимодействии NO и Cl_2 по реакции $2\text{NO (г)} + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl (г)}$ при некоторой температуре в системе устанавливается равновесие, причем при повышении температуры выход NOCl уменьшается. Дайте обоснованные ответы на следующие вопросы.

- 1) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтропия в ходе этой реакции?
- 2) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтальпия в ходе этой реакции?
- 3) Изобразите схематически график зависимости $\Delta G^0 = f(T)$ для данной реакции в предположении, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$. Отметьте на графике область температур, при которых протекает эта реакция.
- 4) Чему равна величина $Q_p - Q_v$ для этой реакции при температуре 400°C ?

Семинар 3. Химическое равновесие.

План семинара

1. Обобщенное выражение для 1 и 2 законов термодинамики.
2. Химический потенциал. Активность.
3. Константа равновесия. Уравнение изотермы реакции.
4. Принцип Ле Шателье. Смещение равновесия.
5. Задачи.
6. Домашнее задание.

1. Обобщенное выражение для 1 и 2 законов термодинамики.

$$G = U + pV - TS \text{ (по определению)}$$

Условие 1: $T \equiv \text{const}$

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p - T\Delta S - S\Delta T = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p - T\Delta S \quad (\Delta T = 0) \quad (1)$$

$$1 \text{ закон термодинамики: } Q = \Delta U + p\Delta V$$

$$2 \text{ закон термодинамики: } Q = T\Delta S$$

$$\text{Обобщение: } \Delta U + p\Delta V = T\Delta S \text{ или } \Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

2. Химический потенциал. Активность.

Подставим обобщенное выражение в выражение (1)

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p - T\Delta S = T\Delta S - p\Delta V + p\Delta V + V\Delta p - T\Delta S = V\Delta p \quad (2)$$

В соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева $pV = \eta RT$

Условие 2. $\eta = 1$ моль.

Тогда $V = RT/p$, подставляем это в выражение (2), получим

$$\Delta G = V\Delta p = RT\Delta p/p$$

Переходя к бесконечно малым приращениям, имеем $dG = RTdp/p = RTd(\ln p)$

Интегрируем левую и правую части от p^0 (стандартное состояние) до p_1

$$\int_{p^0}^{p_1} dG = RT \int_{p^0}^{p_1} d \ln p$$

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln(p_1/p^0)$$

\bar{G} - парциальная мольная энергия Гиббса – энергия Гиббса в расчете на 1 моль вещества (см. условие 2) – химический потенциал μ .

$p_1/p^0 = a$ – активность.

$$\text{Тогда } \mu = \mu^0 + RT \ln a$$

Важные пояснения:

- μ^0 – стандартный потенциал, зависит только от природы вещества и температуры (см. условие 1 – вывод выражения проводили при $T = \text{const}$, т.е. с изменением температуры величина будет изменяться).
- $p^0 = 1$ атм – стандартное состояние.
- Величина $a = p_1/p^0$ **безразмерна**, так как представляет собой отношение двух величин, выраженных в одних и тех же единицах (обычно в атмосферах, так как в стандартных условиях давление равно 1 атм).
- Для газов активность численно равна парциальному давлению газа в смеси, в разбавленных растворах активность численно равна мольной концентрации (выраженной в моль/л), для чистых твердых и жидких веществ активность равна 1.

3. Константа равновесия. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа.

Пусть A, B, C, D – газы, между которыми протекает реакция. В общем виде ее можно записать как $kA + lB \Leftrightarrow mC + nD$ (k, l, m, n – коэффициенты в уравнении реакции)

Тогда изменение энергии Гиббса в ходе этой реакции можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G &= m(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + n(\mu_D^0 + RT \ln a_D) - k(\mu_A^0 + RT \ln a_A) - l(\mu_B^0 + RT \ln a_B) = \\ &= (m\mu_C^0 + n\mu_D^0 - k\mu_A^0 - l\mu_B^0) + RT \ln (p_C^m p_D^n / p_A^k p_B^l) \end{aligned}$$

$(m\mu_C^0 + n\mu_D^0 - k\mu_A^0 - l\mu_B^0) = \Delta G^0$ (по определению химического потенциала), отсюда

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (p_C^m p_D^n / p_A^k p_B^l) \text{ (уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа)}$$

Если достигнуто состояние равновесия, т.е. $\Delta G = 0$, то

$$\Delta G^0 = -RT \ln ([p_C(\text{равн.})]^m [p_D(\text{равн.})]^n / [p_A(\text{равн.})]^k [p_B(\text{равн.})]^l) = -RT \ln K$$

K – константа равновесия

Важные пояснения:

- Константа равновесия – величина положительная. Чем больше ее значение, тем в большей степени протекает прямая реакция (и наоборот).
- В выражение для константы равновесия входят **равновесные парциальные давления (активности)** компонентов, то есть парциальные давления (активности) в состоянии равновесия. Если состояние равновесия не достигнуто, необходимо пользоваться уравнением изотермы химической реакции.
- Активности чистых твердых (жидких) компонентов равны 1, поэтому в выражение для константы равновесия реакции они не входят.
- Константа равновесия – **величина безразмерная**, потому что все ее составляющие множители также безразмерны.
- Константа равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры (аналогично μ^0). **От давления и концентрации, а также присутствия катализатора константа равновесия не зависит!**

Температурная зависимость константы равновесия.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

если принять, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$, то $\ln K = f(1/T)$ – уравнение прямой, для которой $-\Delta H^0 / R$ – тангенс угла (α) ее наклона к оси абсцисс.

Таблица 3.1. Взаимосвязь знака ΔH^0 и вида угла α .

Случай	Знак ΔH^0	Знак $\text{tg } \alpha$	Вид угла α
а)	+	–	тупой
б)	–	+	острый

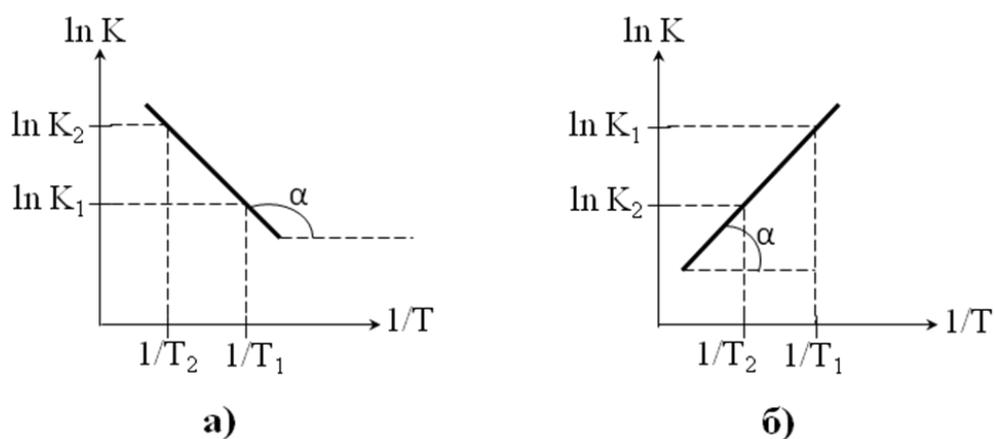


Рис. 3.1. Графики зависимости $\ln K = f(1/T)$ для обоих случаев.

4. Принцип Ле Шателье. Смещение равновесия.

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие в системе смещается таким образом, чтобы ослабить это воздействие до тех пор, пока не установится новое равновесие.

Таблица 3.2. Влияние различных факторов на положение равновесия.

Фактор	Направление смещения равновесия
Увеличение температуры	В сторону процесса с $\Delta H > 0$
Увеличение давления	В сторону уменьшения числа моль газов
Увеличение концентрации исходных веществ	В сторону образования продуктов реакции
Увеличение концентрации продуктов реакции	В сторону образования исходных веществ
Введение катализатора	Равновесие не смещается, так как катализатор одинаково ускоряет и прямую, и обратную реакцию

Важное замечание: следует помнить, что из вышеприведенных факторов численное значение константы равновесия изменяется только при изменении температуры. В остальных случаях (при изменении давления или концентраций) устанавливается новое равновесие с тем же значением константы.

5. Задачи.

На семинаре.

Задача 1. При взаимодействии паров воды с раскаленными железными опилками получается водород:



При 950 К устанавливается равновесие, причем равновесная газовая смесь (общее давление 1 атм) содержит 42.3 объемных % водорода.

- 1) Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.
- 2) Вычислите значения K и ΔG^0 для этой реакции при заданной температуре.
- 3) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтропия в ходе этой реакции?
- 4) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтальпия в ходе этой реакции?
- 5) Изобразите схематически график зависимости $\Delta G^0 = f(T)$ для данной реакции в предположении, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$. Отметьте на графике область температур, при которых протекает эта реакция.

Задача 2. Определите, будет ли самопроизвольно идти реакция $2\text{SO}_2 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 \text{ (г)}$ при 1000 К, если парциальные давления компонентов смеси равны $p(\text{SO}_2) = 0.5$ атм, $p(\text{O}_2) = 0.8$ атм, $p(\text{SO}_3) = 0.9$ атм. Воспользуйтесь также данными таблицы. Считайте, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$

Таблица 3.3. Стандартные энтальпии и энтропии образования участников реакции.

	SO ₂	O ₂	SO ₃
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-296.8	0	-396.1
S^0_{298} , Дж/моль•К	248.1	205	256.1

Указание: воспользуйтесь уравнением изотермы реакции Вант-Гоффа.

Задача 3. Трифторид хлора разлагается по уравнению реакции:



Известно, что при 600°C и общем давлении в системе 1 атм устанавливается равновесие, причем степень превращения (α) ClF₃ (т.е. отношение числа распавшихся молекул к исходному числу молекул) равна 0.84.

- 1) Рассчитайте значение константы равновесия.
- 2) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтропия в ходе этой реакции?
- 3) Как изменяется (увеличивается или уменьшается) энтальпия в ходе этой реакции?
- 4) Изобразите схематически график зависимости $\ln K = f(1/T)$ для данной реакции в предположении, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$.
- 5) Чему равна величина $Q_p - Q_v$ для этой реакции при указанной температуре?

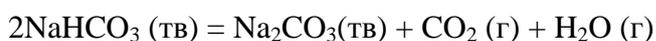
Указание: примем исходное количество вещества ClF_3 равным 1 моль. Тогда можно составить таблицу.

Таблица 3.4. Величины, необходимые для расчета константы равновесия реакции

Величина	Обозначение	Выражение	ClF_3	ClF	F_2	Всего
Количество вещества	η		$1-\alpha$	α	α	$1+\alpha$
Мольная доля	x	$\eta/\eta(\text{общ.})$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	1
Парциальное давление	p	$x p(\text{общ.})$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p(\text{общ.})$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} p(\text{общ.})$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} p(\text{общ.})$	$p(\text{общ.})$

$$\begin{aligned} \text{Константа равновесия реакции (1) по определению равна } K &= p(\text{ClF}) \cdot p(\text{F}_2) / p(\text{ClF}_3) = \\ &= \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} p(\text{общ.}) \right)^2 / \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p(\text{общ.}) \right) = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} p(\text{общ.}) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p(\text{общ.}) = \frac{0.84^2}{1-0.84^2} = \\ &= 2.40. \end{aligned}$$

Задача 4. Гидрокарбонат натрия разлагается по уравнению



- 1) Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.
- 2) Устойчив ли гидрокарбонат натрия при $T = 298 \text{ K}$? Ответ подтвердите расчетом ΔG^0_{298} .
- 3) Определите температуру разложения гидрокарбоната натрия, при которой общее давление в системе равно 1 атм.

Считайте, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$.

Таблица 3.5. Стандартные энтальпии и энтропии образования участников реакции.

	NaHCO ₃ (тв)	Na ₂ CO ₃ (тв)	CO ₂ (г)	H ₂ O (г)
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-947.7	-1131	-393.5	-241.8
S^0_{298} , Дж/моль•К	102	136.4	213.6	188.7

6. Домашнее задание.

1. Не проводя расчетов, объясните, в какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при: а) увеличении температуры, б) увеличении давления.

- 1) CO (г) + Cl₂ (г) = COCl₂ (г) $\Delta H < 0$
- 2) Ba²⁺ (р-р) + SO₄²⁻ (р-р) = BaSO₄ (тв) $\Delta H < 0$
- 3) N₂ (г) + O₂ (г) = 2NO (г) $\Delta H > 0$
- 4) N₂ (г) + 3H₂ (г) = 2NH₃ (г) $\Delta H < 0$

2. Хлорид аммония разлагается по уравнению



- 1) Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.
- 2) Устойчив ли хлорид аммония при $T = 298 \text{ К}$? Ответ подтвердите расчетом ΔG^0_{298} .
- 3) Определите температуру разложения хлорида аммония, при которой общее давление в системе равно 1 атм.
- 4) Изобразите схематичный график зависимости $\ln K = f(1/T)$ для данной реакции в предположении, что $\Delta H^0 \neq f(T)$ и $\Delta S^0 \neq f(T)$. Отметьте на графике область температур, при которых протекает эта реакция.

Таблица 3.6. Стандартные энтальпии и энтропии образования участников реакции.

	NH ₄ Cl (тв)	NH ₃ (г)	HCl (г)
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-314.4	-46.2	-92.4
S^0_{298} , Дж/моль•К	95.9	192.6	186.9

Семинар 4. Правило фаз. Фазовые равновесия – 1.

План семинара.

1. Основные понятия и определения.
2. Правило фаз Гиббса.
3. Применение правила фаз к однокомпонентным системам.
4. Домашнее задание.

1. Основные понятия и определения.

Фаза – гомогенная (однородная) часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно.

Фаза – часть системы, имеющая одинаковые термодинамические свойства, то есть часть системы, которая описывается одним уравнением состояния.

- Если две части системы находятся в разных агрегатных состояниях (газ и жидкость, газ и твердое тело, жидкость и твердое тело), то это две различные фазы.
- Если две части системы находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то возможны варианты:

а) два газа – всегда одна фаза (воздух);

б) две жидкости – может быть как одна фаза (вода – серная кислота), так и две (вода – масло) в зависимости от природы жидкостей;

в) два твердых тела – как правило, две фазы (песок – соль), если особо не оговорено иначе.

Составляющее вещество – вещество, входящее в состав системы.

Компонент – независимое составляющее вещество.

Число компонентов (K) = число составляющих веществ – число уравнений реакций – число дополнительных условий (азеотроп, плавление соединения – см. ниже), то есть минимальное число составляющих веществ, с помощью которых можно создать систему.

Число степеней свободы (C) – число независимых параметров состояния системы, которые можно одновременно изменять таким образом, чтобы не происходило изменения числа и вида фаз (т.е. не исчезали и не появлялись фазы).

2. Правило фаз Гиббса.

$$C = K + 2 - \Phi$$

C – число степеней свободы

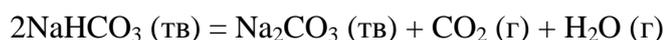
K – число компонентов

Ф – число фаз.

Примечание: число 2 означает **переменные температуру и давление**. Если вместо фазовой диаграммы рассматривается ее **сечение** (например, для случая $p = \text{const}$), то число переменных сокращается до 1.

Задача 1. Рассчитайте число фаз, число компонентов и число степеней свободы для следующих систем:

- а) разбавленный раствор хлорида натрия;
- б) разбавленный раствор хлорида натрия с учетом диссоциации соли на ионы;
- в) насыщенный раствор хлорида натрия в равновесии с твердым хлоридом натрия;
- г) термическое разложение гидрокарбоната натрия в закрытом сосуде по реакции



3. Применение правила фаз к однокомпонентным системам.

Однокомпонентные системы: $K = 1 \Rightarrow C = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi$, переменные p и T (плоскость)

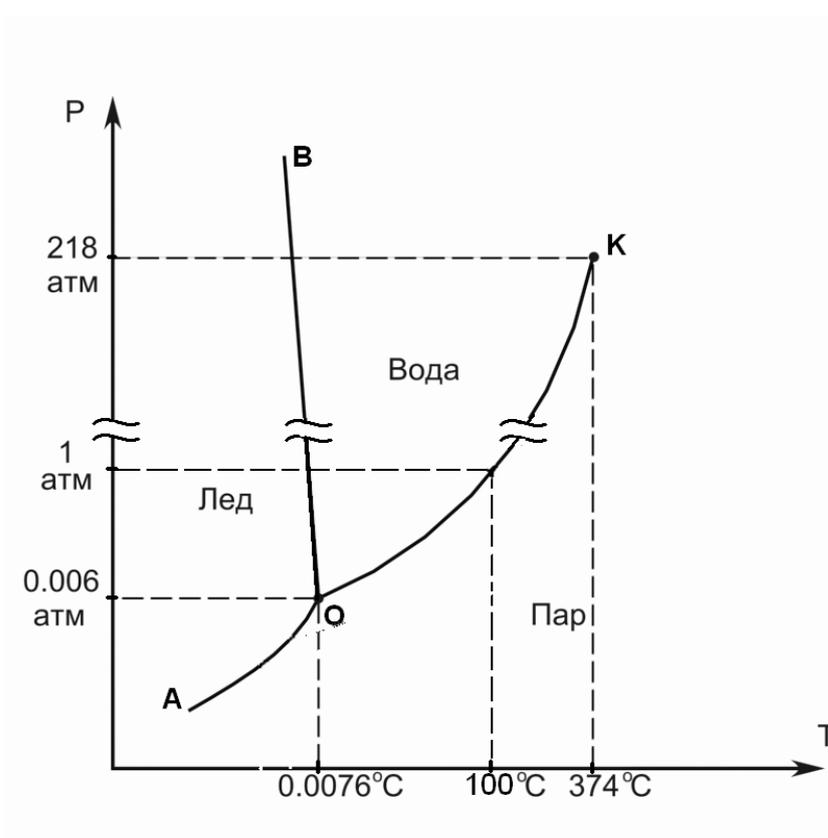


Рис. 4.1. Типичная фазовая диаграмма однокомпонентной системы (на примере фазовой диаграммы воды).

Таблица 4.1. Характеристика геометрических образов на фазовой диаграмме однокомпонентной системы.

Ф	С	Геометрический образ	Число образов на диаграмме	Физический смысл
1	2	Область (поле)	3	Твердое тело (лед), жидкость (вода), пар
2	1	Линия	3	Равновесия: Твердое тело – пар (OA) Жидкость – пар (OK) Твердое тело – жидкость (OB)
3	0	Точка	1	Тройная точка (O)

Общие особенности:

- Линия OA , характеризующая равновесие твердое тело – пар, есть зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры или зависимость температуры возгонки вещества от внешнего давления.
- Линия OK , характеризующая равновесие жидкость – пар, есть зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры или зависимость температуры кипения вещества от внешнего давления.
- Линия OB , характеризующая равновесие твердое тело-жидкость, есть зависимость температуры плавления вещества от внешнего давления.
- Тройная точка O – это точка, в которой равновесно сосуществуют все три фазы (твердое тело, жидкость и пар). Координаты тройной точки (T , p) – фундаментальная характеристика данного вещества.
- Критическая точка K – точка, в которой исчезают различия в термодинамических свойствах жидкости и пара (так называемый флюид).

Особенности фазовых диаграмм отдельных веществ.

- 1) Углекислый газ – давление тройной точки выше 1 атм, т.е. при стандартных условиях твердый CO_2 не плавится, а возгоняется («сухой лед»). Критическая точка для углекислого газа, наоборот, лежит довольно низко.
- 2) Вода - линия, характеризующая равновесие твердое тело-жидкость, наклонена влево, так как плотность льда меньше плотности воды (лужи замерзают с поверхности).

3) Иод – очень узкая область существования жидкости в стандартных условиях (опыт «Возгонка иода» - жидкость при нагревании «проскакивается» незаметно).

4) Сера – в твердом состоянии возможно существование двух кристаллических модификаций – ромбической и моноклинной.

Задача 2. Определите координаты тройной точки некоторого вещества, если известно, что давление насыщенного пара над твердым веществом описывается уравнением $\lg p = -1347/T + 7.92$, а над жидким веществом $\lg p = -1660/T + 9.37$ (давление выражено в миллиметрах ртутного столба, температура – в кельвинах). Изобразите схематически эту фазовую диаграмму и подпишите фазовые поля.

Задача 3. Может ли чистое вещество иметь четыре различных фазовых состояния?

Если да, то могут ли все четыре фазы находиться в равновесии? При каких условиях?

4. Домашнее задание.

1. Определите число фаз, число компонентов и число степеней свободы для следующих систем:

а) ненасыщенный раствор бихромата калия;

б) насыщенный раствор бихромата калия в равновесии с кристаллами бихромата калия и льда;

в) твердый хлорид аммония и продукты его разложения в закрытом сосуде



г) твердый хлорид аммония и продукты его разложения в закрытом сосуде, в который предварительно (до разложения) ввели газообразный аммиак.

2. Зависимость давления насыщенного пара над жидким бромом от температуры имеет вид $\lg p = -1629/T + 4.9$, а зависимость давления насыщенного пара над твердым бромом от температуры описывается выражением $\lg p = -2351/T + 7.6$. В вышеприведенных выражениях давление выражено в атмосферах, а температура – в кельвинах. Определите координаты тройной точки брома.

Семинар 5. Правило фаз. Фазовые равновесия – 2.

План семинара.

1. Равновесие пар – жидкость. Азеотропные смеси.
2. Равновесие твердое тело - жидкость.
3. Термический анализ.
4. Домашнее задание.

1. Равновесие пар – жидкость. Азеотропные смеси.

Двухкомпонентные системы: $K = 2 \Rightarrow C = 2 + 2 - \Phi = 4 - \Phi$, переменные p, T, x (мольная доля одного из компонентов) – трехмерный случай, обычно рассматривают **сечения** ($p = \text{const}$, реже $T = \text{const}$), тогда правило фаз записывается в виде $C = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi$.

Сечение ($p = \text{const}$) фазовой диаграммы равновесия жидкость – пар (**диаграмма кипения**) для случая неограниченного смешивания компонентов в жидкой и газовой фазах.

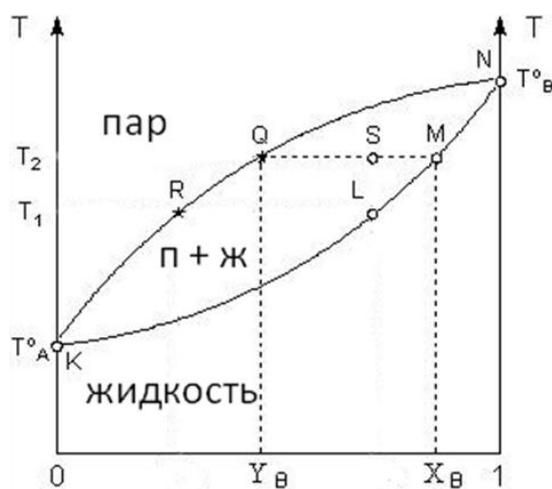


Рис. 5.1. Типичная диаграмма кипения.

Особенности:

- По форме напоминает чечевицу.
- Линия пара ($KRQN$) – линия, характеризующая состав пара – линия, выше которой не может существовать жидкости.

- Линия жидкости ($KLMN$) – линия, характеризующая состав жидкости – линия, ниже которой не может существовать пар.
- Линия пара всегда лежит выше линии жидкости (за исключением точек, отвечающих чистым компонентам) – пар всегда обогащен более летучим компонентом (сущность перегонки).
- Нода (коннода) – линия (QM), проведенная через точку (S) параллельно оси состава до пересечения с одной из линий на диаграмме. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения ноды с линией жидкости (пара) на ось состава, показывает состав жидкости и пара в этой точке (X_B и Y_B соответственно). Количественное соотношение жидкости и пара обратно пропорционально отношению длин соответствующих частей нод ($\eta_{ж} / \eta_{п} = QS / SM$).

В некоторых случаях «хорошие чечевицы» превращаются в «плохие» – с максимумами или минимумами.

Азеотропная смесь – раствор, при испарении которого получается пар того же состава, что и жидкость.

- Азеотропная смесь – не химическое соединение, так как ее состав зависит от давления.
- В точке азеотропа выполняется дополнительное условие (состав пара равен составу жидкости), поэтому по правилу фаз $C = 3 - \Phi - 1 = 3 - 2 - 1 = 0$

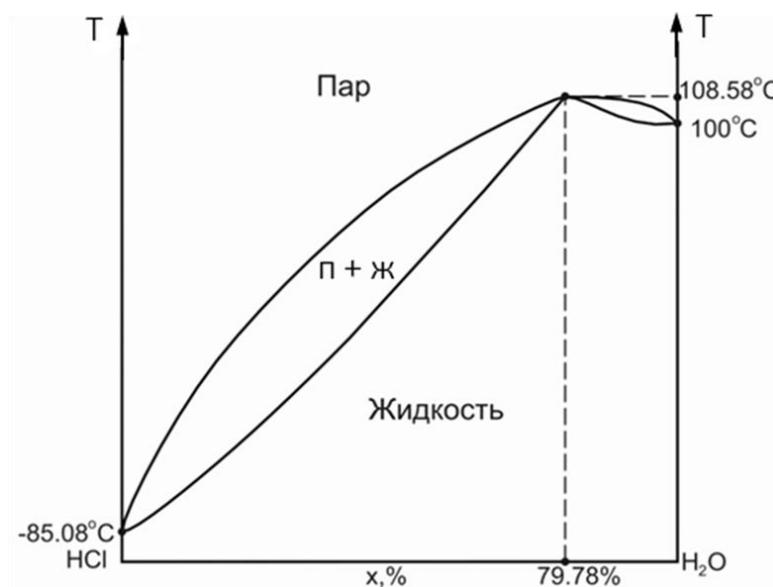


Рис. 5.2. Диаграмма кипения с азеотропом (на примере диаграммы системы HCl – H₂O).

2. Равновесие твердое тело-жидкость.

Сечение ($p = \text{const}$) фазовой диаграммы равновесия твердое тело – жидкость (**диаграмма плавкости**).

2.1. Полное смешивание компонентов в твердой и жидкой фазах – полная аналогия с диаграммой кипения.

Вместо линии пара – линия ликвидуса (выше не существует твердое тело), вместо линии жидкости – линия солидуса (ниже не существует жидкость).

2.2. Полное несмешивание компонентов в твердой и жидкой фазах – две горизонтальные линии, параллельные оси состава.

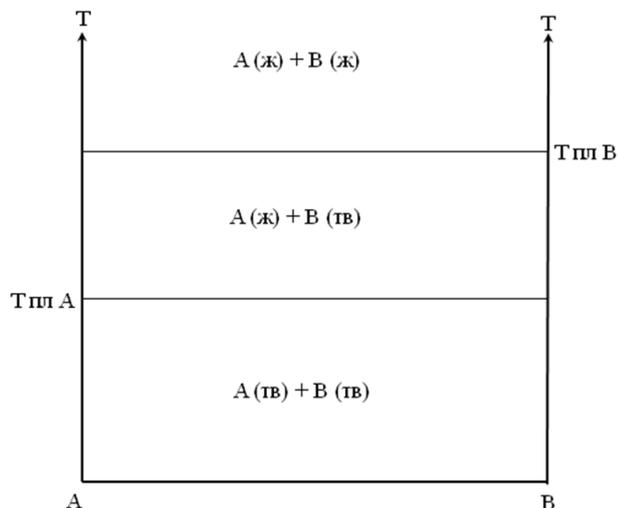


Рис. 5.3. Диаграмма плавкости с полным несмешиванием компонентов в обеих фазах.

2.3. Полное смешивание компонентов в жидкой фазе и полное несмешивание в твердой – диаграмма с простой эвтектикой.

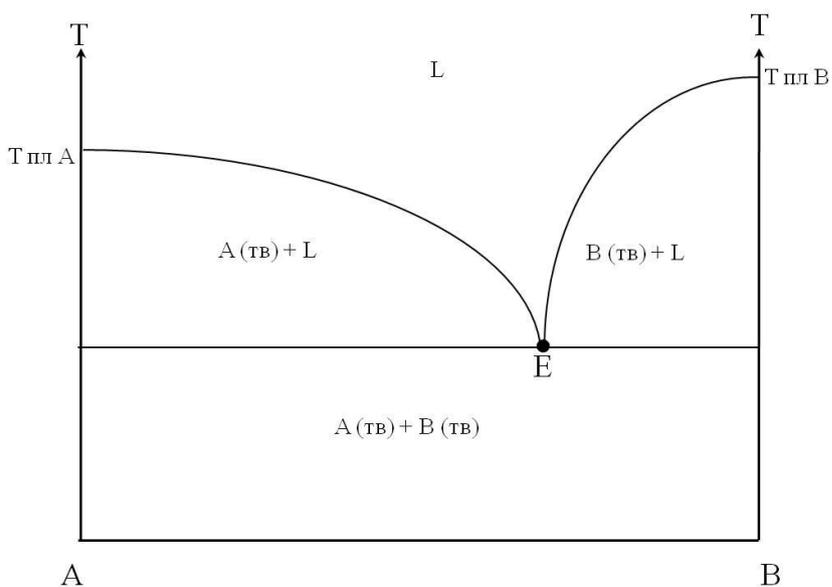


Рис. 5.4. Диаграмма плавкости с простой эвтектикой.

Особенности:

- Точка E – точка эвтектики (эвтектическая точка) – точка пересечения линий ликвидуса и солидуса, в ней равновесно сосуществуют три фазы [A (тв), B (тв) и L (жидкость)], по правилу фаз $C = 3 - 3 = 0$. Такое же число степеней свободы и на всей линии солидуса (кроме точек на линиях чистых компонентов), она по-другому называется линией эвтектики.
- Эвтектический расплав – не химическое соединение, поскольку его состав зависит от давления (сравните с азеотропной смесью).

2.4. Образование химического соединения, которое плавится без разложения. Добавляется максимум, отвечающий образованию соединения. Диаграмма плавкости с образованием химического соединения представляет собой как бы две сложенные диаграммы плавкости с простой эвтектикой.

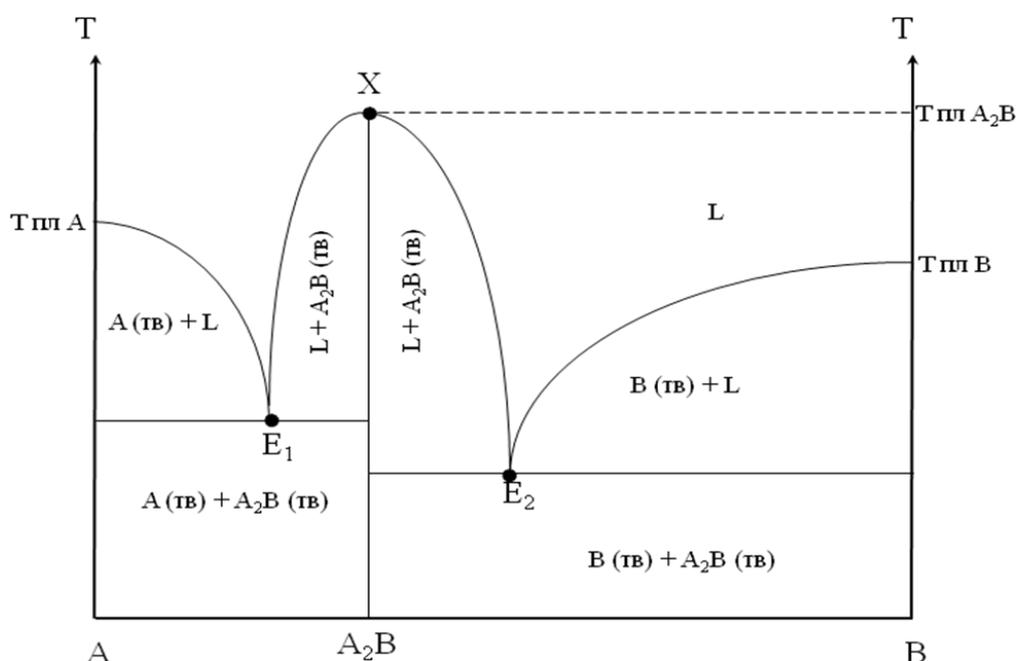


Рис.5.5. Диаграмма плавкости с соединением, плавящимся без разложения

Особенности:

- В точке X (точке плавления соединения) существует дополнительное условие (состав жидкости равен составу твердого тела), поэтому по правилу фаз $C = 3 - 2 - 1 = 0$ (аналогия с азеотропной смесью). Однако в отличие от азеотропной смеси, в данном случае речь идет об образовании именно химического соединения.
- Необходимо быть внимательными при определении состава соединений по оси состава (чем ближе точка на оси состава к точке чистого компонента, тем этого компонента больше).

3. Термический анализ.

Термический анализ – определение зависимости температуры образца от времени его охлаждения. Такая зависимость строится в координатах $T - \tau$ (температура – время) и называется кривой охлаждения.

Взаимосвязь вида диаграммы плавкости и кривой охлаждения:

- Пересечение линии ликвидуса – излом (начинается кристаллизация).
- Пересечение линии солидуса – плато (пока кристаллизация не закончится, дальнейшее охлаждение невозможно).
- В точках плавления чистых компонентов (A, B), в точках эвтектики (E) и плавления соединения (X) – только плато без излома.

4. Домашнее задание.

1. Pb и Mg образуют соединение $PbMg_2$, которое плавится без разложения. Кроме того, в системе существует две эвтектики (E_1 и E_2). Температура плавления магния выше, чем температура плавления свинца.

1) Изобразите диаграмму плавкости системы Pb – Mg.

2) Подпишите все фазовые поля.

3) Для каждого фазового поля укажите число фаз, число компонентов и число степеней свободы.

4) Отметьте на диаграмме точки эвтектики и плавления соединения. Для каждой из них рассчитайте число степеней свободы.

5) Изобразите на одном графике кривые охлаждения для следующих составов:

- Чистый свинец;
- Произвольный состав между чистым свинцом и первой эвтектикой E_1 .
- Состав, отвечающий соединению $PbMg_2$.
- Состав, отвечающий эвтектике E_2 .

Все начальные точки кривых охлаждения находятся выше линии ликвидуса.

Семинар 6. Растворы.

План семинара.

1. Общие понятия и определения.
2. Способы выражения концентрации раствора и взаимосвязь между ними.
3. Коллигативные свойства растворов.
4. Водородный показатель. Ионное произведение воды.
5. Теории кислот и оснований.
6. Расчет pH водных растворов кислот (оснований) и солей.
7. Произведение растворимости.
8. Домашнее задание.

1. Общие понятия и определения.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в определенных пределах без нарушения однородности.

Растворитель – компонент, в чистом виде находящийся в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

Если оба компонента находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворитель – тот компонент, которого больше (кроме водных растворов, где традиционно растворителем считается вода).

2. Способы выражения концентрации раствора и взаимосвязь между ними.

Таблица 6.1. Способы выражения концентрации раствора.

Способ	Обозначение	Расчет	Размерность
Растворимость	s	$m(\text{р.в.})/100 \text{ г р-рителя}$	-
Массовая доля	ω	$m(\text{р.в.})/ m(\text{р-ра})$	-
Мольная доля	x	$\eta(\text{р.в.})/[\eta(\text{р.в.}) + \eta(\text{р-рителя})]$	-
Молярная концентрация	c	$\eta(\text{р.в.})/V(\text{р-ра})$	моль/л (М)
Моляльность	m	$\eta(\text{р.в.})/ m(\text{р-рителя})$	моль/кг

Примечания:

- «р.в.» - растворенное вещество, «р-ритель» - растворитель, «р-р» - раствор;
- $m(\text{р-ра}) = m(\text{р.в.}) + m(\text{р-рителя})$;
- массовая и молярная доли иногда выражаются в %.

Взаимосвязь между некоторыми способами выражения концентрации (для разбавленных растворов)

1) $\omega = m(\text{р.в.}) / m(\text{р-ра}) \approx m(\text{р.в.}) / m(\text{р-рителя}) = M\eta / \rho V = Mc / \rho$

2) $\omega = m(\text{р.в.}) / m(\text{р-ра}) \approx m(\text{р.в.}) / m(\text{р-рителя}) = M\eta / m(\text{р-рителя}) = Mm / 1000$ (так как обычно $m(\text{р-рителя})$ при расчете ω дается в граммах, а для молярности (m) нужны килограммы).

3) $Mc / \rho = Mm / 1000$, отсюда $c = m\rho / 1000$ (в этом случае плотность берется в единицах г/л).

Задача 1: растворимость KNO_3 ($M = 101$ г/моль) составляет 31 г в 100 г воды. Плотность такого водного раствора 1160 г/л. Рассчитайте массовую и молярную доли, молярную концентрацию и молярность раствора KNO_3 . Примите во внимание, что такой раствор нельзя считать разбавленным.

3. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства растворов – свойства растворов, которые зависят только от концентрации растворенного вещества, но не от его состава.

Таблица 6.2. Коллигативные свойства растворов.

Свойство	Обозначение	Расчет	Единицы измерения
Давление пара растворителя над раствором	p	$p^0 x$	Па
Понижение температуры начала замерзания раствора	$\Delta T_з$	Km	К
Повышение температуры начала кипения раствора	$\Delta T_к$	Em	К
Осмотическое давление	π	cRT	Па

Примечания:

1) Понижение давления пара растворителя над раствором также называют законом Рауля. В данном случае p^0 – давление пара над чистым растворителем, p – давление пара растворителя над раствором.

2) Закон Рауля можно записать в виде $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1-x_2)$, откуда $x_2 = (p_1^0 - p_1)/p_1^0 = \Delta p_1/p_1^0$, где индекс «1» относится к растворителю, «2» - к растворенному веществу.

3) K – криоскопическая постоянная – величина, численно равная понижению температуры начала замерзания раствора единичной моляльности.

4) E - эбуллиоскопическая постоянная – величина, численно равная повышению температуры начала кипения раствора единичной моляльности.

5) Осмотическое давление – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы остановить самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану. Внимание! При расчетах по данной формуле молярная концентрация берется в моль/м³ (а не в моль/л, 1 моль/м³ = 1000 моль/л).

б) Если растворенным веществом является электролит со степенью диссоциации α , то появляется дополнительный множитель i (изотонический коэффициент), указывающий на возрастание числа частиц вследствие электролитической диссоциации электролита. Формулы для расчета коллигативных свойств в этом случае имеют вид:

$$\Delta p_1/p_1^0 = ix_2 \text{ (см. примечание 2)}$$

$$\Delta T_3 = iK_m$$

$$\Delta T_k = iE_m$$

$$\pi = icRT$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации выражением $i = \alpha(k-1) + 1$, где k – число ионов, на которое диссоциирует в растворе формульная единица электролита.

Задача 2. Повышение начала температуры кипения 4% водного раствора BaCl₂ составляет 0.302°C. Определите степень диссоциации соли, если $E(\text{H}_2\text{O}) = 0.52$

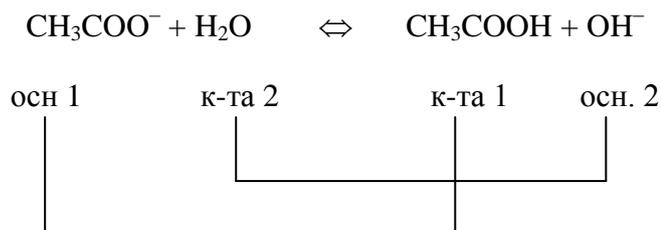
4. Водородный показатель. Ионное произведение воды.

4.1. Диссоциация воды протекает по уравнению $2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Константа равновесия этого процесса $K = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)/a(\text{H}_2\text{O})^2 \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$

- K_w - ионное произведение воды или константа автопротолиза воды.
- При $T = 22^\circ\text{C} = 295 \text{ K}$ $K_w = 10^{-14}$.

Пример 2. Гидролиз соли как частный случай кислотно-основного равновесия.



$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot a(\text{OH}^-) / a(\text{CH}_3\text{COO}^-) = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

K_b – константа основности CH_3COO^- или константа гидролиза K_r

Примечание 1. Взаимосвязь константы кислотности кислоты и константы основности сопряженного ей основания.

$$K_a \cdot K_b = ([\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]) \cdot ([\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]) =$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const (для любой сопряженной пары и данного растворителя)} = K_w$$

Примечание 2. Взаимосвязь константы гидролиза и константы кислотности (основности) слабой кислоты (слабого основания).

$$K_r = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = ([\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+])) \cdot ([\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$= K_w / K_a \text{ (для гидролиза по катиону)}$$

Аналогично $K_r = K_w / K_b$ (для гидролиза по аниону)

6. Расчет pH водных растворов кислот (оснований) и солей.

Задача 3. Рассчитайте pH 0.1 М раствора CH_3COOH . $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / (c(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\text{H}_3\text{O}^+]) \approx$$

$$\approx [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Внимание! Это приближение действует, если $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{Отсюда } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = 1.32 \cdot 10^{-3}, \text{ pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (1.32 \cdot 10^{-3}) = 2.88$$

Задача 4. Рассчитайте pH 0.1 М раствора CH_3COONa . $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$



$$K_r = K_w / K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]^2 / (c(\text{CH}_3\text{COONa}) - [\text{OH}^-])$$

$$\approx [\text{OH}^-]^2 / c(\text{CH}_3\text{COONa})$$

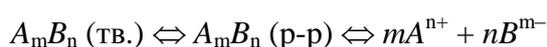
Внимание! Это приближение действует, если $c(\text{CH}_3\text{COONa}) \gg [\text{OH}^-]$

Гидролиз различных типов солей.

Таблица 6.5. pH растворов различных типов солей.

Тип соли	Гидролиз	Константа гидролиза	Диапазон pH
Слабой кислоты и сильного основания	По аниону	$K_r = K_w/K_a$	$pH > 7$
Сильной кислоты и слабого основания	По катиону	$K_r = K_w/K_b$	$pH < 7$
Слабой кислоты и слабого основания	И по катиону, и по аниону	$K_r = K_w/(K_a \bullet K_b)$	В зависимости от соотношения K_a и K_b
Сильной кислоты и сильного основания	Не гидролизуется	-	$pH = 7$

7. Произведение растворимости.



$$K = [A^{n+}]^m \bullet [B^{m-}]^n / [A_mB_n (\text{тв.})] = [A^{n+}]^m \bullet [B^{m-}]^n = \text{ПР } A_mB_n - \text{ произведение растворимости}$$

Допущение: $A_mB_n (\text{р-р})$ полностью диссоциирует на ионы.

Применение ПР для предсказания условий выпадения – растворения осадков.

$$[A^{n+}]^m \bullet [B^{m-}]^n > \text{ПР } A_mB_n \text{ осадок выпадет}$$

$$[A^{n+}]^m \bullet [B^{m-}]^n < \text{ПР } A_mB_n \text{ осадок не выпадет}$$

Связь ПР и c (концентрации насыщенного раствора малорастворимой соли)

$$[A^{n+}] = mc, [B^{m-}] = nc, \text{ ПР } A_mB_n = [A^{n+}]^m \bullet [B^{m-}]^n = (mc)^m \bullet (nc)^n = m^m \bullet n^n \bullet c^{m+n}$$

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \bullet n^n}}$$

Задача 5. Рассчитайте концентрацию (c) насыщенного раствора $Mg_3(PO_4)_2$, если $\text{ПР } Mg_3(PO_4)_2 = 10^{-13}$.

Решение. В данном случае $n = 2$, $m = 3$. Отсюда по формуле $c = \sqrt[5]{\frac{10^{-13}}{3^3 \bullet 2^2}} = 9.85 \bullet 10^{-4}$ М.

8. Домашнее задание.

1) Сколько граммов нитрита лития LiNO_2 и воды необходимо для приготовления 70 г 1.06 масс. % раствора соли?

2) Рассчитайте температуру начала замерзания этого раствора, если степень диссоциации соли в растворе 0.98. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1.86$.

3) Запишите уравнение гидролиза соли и укажите сопряженные пары кислот и оснований.

4) Определите значение pH этого раствора. Плотность раствора 1010 г/л.

$$K_a(\text{HNO}_2) = 5.1 \cdot 10^{-4}$$

5) Выпадет ли осадок, если смешать равные объемы данного раствора и 0.03 М раствора NaF?

$$PP \text{ LiF} = 1.7 \cdot 10^{-3}$$

Семинар 7. Окислительно – восстановительные реакции – 1.

План семинара.

1. Основные понятия и определения.
2. Типичные окислители и восстановители.
3. Алгоритм расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях методом электронно-ионного баланса.
4. Задачи

1. Общие понятия и определения.

Степень окисления – условный электростатический заряд атома, найденный исходя из предположения о полной ионности всех гетероатомных связей в частице.

Примечания:

- Степень окисления может быть как нулевой (простое вещество), так и положительной либо отрицательной величиной.
- Обычно степень окисления представляет собой целое число, но (поскольку степень окисления – величина формальная) известны частицы с дробными степенями окисления элементов (особенно если в состав частицы входят два или более атомов одного и того же элемента в разных степенях окисления) – например, $\text{Fe}^{+8/3}_3\text{O}^{-2}_4$, $\text{S}^{+2/5}_5\text{Cl}^{-1}_2$, $\text{K}^{+1}\text{I}^{-1/3}_3$.
- Сумма степеней окисления атомов с учетом их количества в частице равна ее общему заряду.

Окисление – это процесс отдачи электронов (увеличение степени окисления), восстановление – процесс присоединения электронов (уменьшение степени окисления).

Окислитель – частица, принимающая электроны, восстановитель – частица, отдающая электроны.

Окислитель восстанавливается, восстановитель окисляется.

Каждой окисленной форме отвечает сопряженная восстановленная форма (т.е. образуются окислительно-восстановительные пары, аналогия с сопряженными парами кислот и оснований).

Реакция диспропорционирования – окислительно-восстановительная реакция, при которой окислителем и восстановителем является один и тот же элемент.

Пример: $\text{Cl}_2^0 + 2\text{KOH} = \text{KCl}^{-1} + \text{KOCl}^{+1} + \text{H}_2\text{O}$

Реакция сопропорционирования - окислительно-восстановительная реакция, при которой окислитель и восстановитель являются одним и тем же элементом в разных степенях окисления.



2. Типичные окислители и восстановители.

К типичным окислителям относятся:

- Простые вещества – неметаллы, особенно галогены и халькогены (F_2 , Cl_2 , O_2).
- Соединения неметаллов в положительных степенях окисления (HClO , SeO_2 , HNO_3).
- Вещества, содержащие *d*-металлы в высших степенях окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, V_2O_5).
- Вещества, содержащие *bp* - металлы в высшей степени окисления (PbO_2 , KBiO_3).
- Катионы металлов, особенно малоактивных (Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+}).
- Пероксокислоты и их соли ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

К типичным восстановителям относятся:

- Простые вещества – металлы (особенно активны щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий).
- Простые вещества – неметаллы (H_2 , C , Si).
- Соединения неметаллов в низших степенях окисления (LiH , H_2S , HI).
- Соединения неметаллов (кроме галогенов) в низких положительных степенях окисления ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KH_2PO_2 , CO).
- Катионы металлов в низких степенях окисления (Cr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+}).

Некоторые соединения могут являться как окислителями, так и восстановителями:

- Соединения неметаллов (кроме галогенов) в положительных (но не высших) степенях окисления (Na_2SO_3 , NaNO_2).
- Соединения *d*-элементов в промежуточных (между 0 и максимальной) степенях окисления (Cr^{3+} , VO^{2+}).
- Пероксид водорода H_2O_2 .

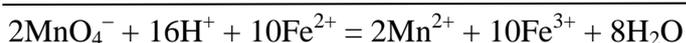
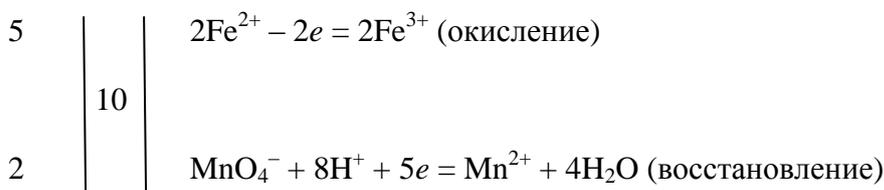
3. Алгоритм расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях методом электронно-ионного баланса.

Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) подразумевает, что в полуреакциях, которые используются для расстановки коэффициентов, фигурируют **реально существующие в системе частицы**, а не абстрактные простые ионы (например, вместо Mn^{+7} записывается ион MnO_4^- , так как именно он существует в водном растворе).

Алгоритм расстановки коэффициентов включает **следующие стадии**.

- 1) Определить окислитель и восстановитель.
- 2) Записать полуреакцию окисления и обеспечить для нее материальный баланс (расстановка коэффициентов) и зарядовый баланс (расчет числа отданных электронов с учетом расставленных коэффициентов). **Внимание!** Материальный баланс записывается с **учетом кислотности среды**: если среда кислая, то для уравнивания можно использовать ионы H^+ или молекулы воды, а если щелочная – ионы OH^- и молекулы воды. Грубой ошибкой является использование ионов H^+ в щелочной среде и OH^- - в кислой!
- 3) Прodelать аналогичные процедуры с полуреакцией восстановления.
- 4) Найти наименьшее общее кратное количества электронов, отданных в полуреакции окисления и принятых в полуреакции восстановления.
- 5) Найти множители (они должны быть целочисленными), на которые необходимо умножить коэффициенты в полуреакциях окисления и восстановления, чтобы количество электронов, отданных при окислении, равнялось количеству электронов, принятых при восстановлении.
- 6) Сложить две полученные полуреакции.
- 7) Записать итоговое уравнение реакции в ионном виде.
- 8) На основе этого итогового уравнения расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде.
- 9) Контроль правильности уравнивания реакции можно осуществить проверкой баланса по любому элементу в итоговом уравнении (обычно проверяют баланс по кислороду).

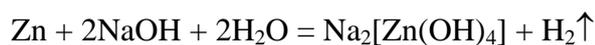
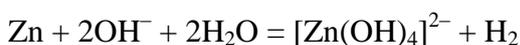
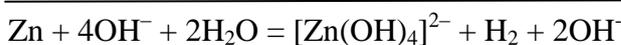
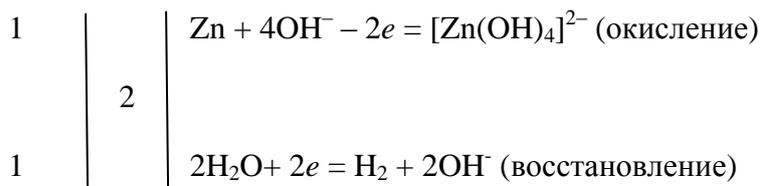
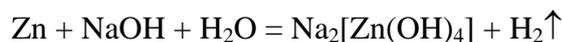
Пример 1.



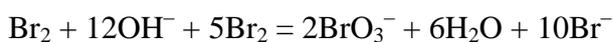
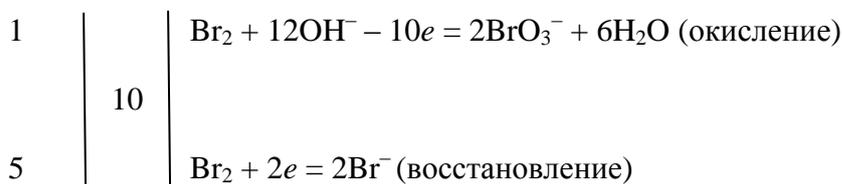


Примечание: в полуреакции окисления сразу берется два иона железа, так как в правой части уравнения содержится реакции содержится соединение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с двумя атомами железа на формульную единицу.

Пример 2.

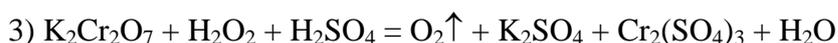
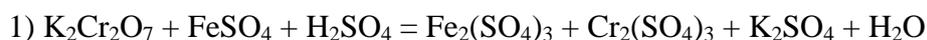


Пример 3.



4. Задачи.

Расставьте коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях методом электронно-ионного баланса



- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{P} + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3\uparrow$
- 8) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$
- 9) $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3\uparrow$
- 10) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 13) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

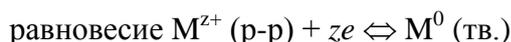
Семинар 8. Окислительно – восстановительные реакции – 2.

План семинара

1. Электродный потенциал. Стандартный водородный электрод.
2. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.
3. Уравнение Нернста.
4. Диаграммы Латимера.
5. Диаграммы Фроста (вольт-эквивалент – степень окисления).
6. Домашнее задание.

1. Электродный потенциал. Стандартный водородный электрод.

Металлическая пластинка в растворе соли этого же металла.



- Миграция заряженных частиц (ионов) через границу раздела «металл-раствор».
- Между металлом и раствором возникает разность потенциалов $\Delta\varphi$.
- Величина $\Delta\varphi$ зависит от природы металла, концентрации соли и температуры.
- Абсолютное значение $\Delta\varphi$ измерить невозможно.

Стандартный водородный электрод (СВЭ) – платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью и погруженная в раствор с $a(\text{H}^+) = 1$, причем раствор насыщен водородом под давлением 1 атм.

Условно принято, что $\Delta\varphi (\text{СВЭ}) = 0$ при любой температуре.

В этом случае можно измерить разность потенциалов, т.е. электродвижущую силу (ЭДС) системы из металлической пластинки, погруженной в раствор соли металла, и СВЭ:

$\text{ЭДС} = \Delta\varphi (M^{z+}/M) - \Delta\varphi (\text{СВЭ}) = \Delta\varphi (M^{z+}/M) - 0 = E^0(M^{z+}/M)$ – стандартный электродный потенциал

Важные пояснения:

1) $\Delta G^0 = -zFE^0$, где z – число электронов, фигурирующее в полуреакции, $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея. То есть электродный потенциал – это взятое с противоположным знаком и выраженное в более удобных единицах изменение энергии Гиббса для окислительно-восстановительной полуреакции.

2) E^0 (в отличие от ΔG^0) не зависит от числа электронов, фигурирующих в полуреакции, а зависит только от выбора конкретной пары окислитель/восстановитель, то есть отнесен к одному электрону.

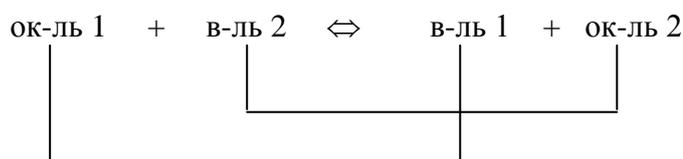
3) Величина E^0 полуреакции всегда записывается для процесса восстановления, то есть $E^0(M^{z+}/M)$ соответствует полуреакции $M^{z+} + ze = M^0$.

4) Если $E^0 > 0$, то $\Delta G^0 < 0$, следовательно, полуреакция идет самопроизвольно. Поэтому чем больше E^0 , тем более сильный окислитель и более слабый восстановитель образуют данную окислительно-восстановительную пару.

2. Направление протекания окислительно – восстановительных реакций.

По аналогии с кислотно–основными реакциями, в окислительно-восстановительных реакциях также рассматриваются сопряженные пары (окислитель/восстановитель).

Любую окислительно-восстановительную реакцию тогда можно представить в виде:



«Ок-ль» – окислитель, «в-ль» - восстановитель.

Реакция пойдет слева направо, если E^0 (ок-ль 1/в-ль 1) $>$ E^0 (ок-ль 2/в-ль 2).

$$E^0(\text{реакции}) = E^0(\text{ок-ль 1/в-ль 1}) - E^0(\text{ок-ль 2/в-ль 2}) > 0.$$

Внимание! Если в полуреакциях ок-ль 1 + $z_1e =$ в-ль 1 и ок-ль 2 + $z_2e =$ в-ль 2 z_1 и z_2 разные, то домножать E^0 (ок-ль 1/в-ль 1) и E^0 (ок-ль 2/в-ль 2) на что-либо не нужно, так как E^0 не зависит от числа электронов, фигурирующих в полуреакции (см. п.2 Важных пояснений).

Пример 1. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ В}$, $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ В}$.

Определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции, указать окислитель и восстановитель, записать реакцию и рассчитать ее E^0 .

$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ – реакция идет в виде $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Cu^{2+} – окислитель, Zn – восстановитель.

$$E^0(\text{реакции}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.337 \text{ В} - (-0.763 \text{ В}) = 1.1 \text{ В}$$

Примечание: такая реакция идет самопроизвольно, а если полуреакции разделить в пространстве – возникнет ток электронов – это гальванический элемент (химический источник электрического тока).

Если процесс нужно провести в обратном направлении, необходимо подвести внешний постоянный ток – это электролиз.

3. Уравнение Нернста.

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_C^m a_D^n / a_A^k a_B^l)$ – уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа для случая растворов (активности компонентов вместо их парциальных давлений)

Разделим обе части уравнения на $-Fz$: $-\Delta G/Fz = -\Delta G^0/Fz - RT [\ln (a_C^m a_D^n / a_A^k a_B^l)]/Fz$

Учитывая, что $\Delta G^0 = -zFE^0$, а $\Delta G = -zFE$, имеем $E = E^0 - \frac{RT}{Fz} \ln (a_C^m a_D^n / a_A^k a_B^l)$ или

$E = E^0 + \frac{RT}{Fz} \ln (a_A^k a_B^l / a_C^m a_D^n)$ (уравнение Нернста). Активности, как правило, заменяются молярными концентрациями.

Уравнение Нернста можно записать не только для полуреакции, но и для реакции. Внимание! В этом случае величина z в уравнении Нернста есть наименьшее общее кратное z_1 и z_2 для полуреакций окисления и восстановления.

Уравнение Нернста – аналог уравнения изотермы химической реакции Вант-Гоффа, используется для расчета потенциала полуреакции или реакции в нестандартных условиях.

Задача 1. Возможно ли протекание реакции $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1) в стандартных условиях? Если нет, то при каких значениях рН реакция возможна? Примите активности всех ионов (кроме H^+), участвующих в реакции, равными 1.

$$E^0 (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23 \text{ В}$$

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ В}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

Указание: очевидно, что E^0 (реакции) = $E^0 (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.23 \text{ В} - 1.36 \text{ В} = -0.13 \text{ В}$, то есть в стандартных условиях реакция (1) не идет.

$$\begin{aligned} \text{Запишем уравнение Нернста для реакции (1) в виде: } E &= E^0 + \frac{RT}{Fz} \ln (a_A^k a_B^l / a_C^m a_D^n) = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [a(\text{H}^+)]^4 = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln [a(\text{H}^+)] \end{aligned}$$

Для протекания реакции необходимо, чтобы $E > 0$, отсюда $E^0 + \frac{2RT}{F} \ln [a(\text{H}^+)] > 0$, то есть

$$\ln [a(\text{H}^+)] > -\frac{E^0 F}{2RT}, a(\text{H}^+) > \exp \left(-\frac{E^0 F}{2RT} \right), a(\text{H}^+) > 12.575$$

Так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, то, полагая, что $a(\text{H}^+) = [\text{H}^+]$, имеем $-\lg[\text{H}^+] < -\lg 12.575$

$$\text{pH} < -1.10.$$

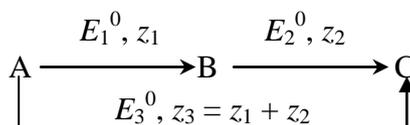
4. Диаграммы Латимера.

Диаграммы Латимера – форма представления стандартных электродных потенциалов для одного и того же элемента в различных степенях окисления.

Особенности:

- Степень окисления элемента уменьшается слева направо.
- Диаграмма Латимера может быть записана как для кислой ($\text{pH} = 0$), так и для щелочной ($\text{pH} = 14$) среды. В каждом из случаев на диаграмме фигурируют соответствующие формы существования элемента (например, для азота (-3) NH_4^+ в кислой среде и NH_3 в щелочной).

Расчеты по диаграмме Латимера



$$\Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 = \Delta G^0_3$$

$$-z_1 E^0_1 F - z_2 E^0_2 F = -z_3 E^0_3 F$$

$$z_1 E^0_1 + z_2 E^0_2 = z_3 E^0_3$$

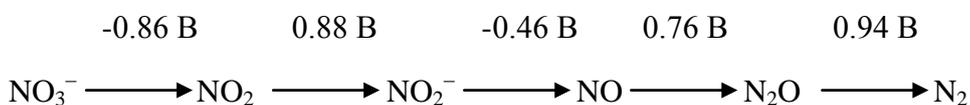
$$E^0_3 = (z_1 E^0_1 + z_2 E^0_2) / z_3 = (z_1 E^0_1 + z_2 E^0_2) / (z_1 + z_2)$$

- 1) Складывать E_i^0 напрямую (без учета z_i) **нельзя!**
- 2) Если $E_2^0 > E_1^0$ (т.е. потенциал справа больше потенциала слева), то форма В склонна к диспропорционированию на А и С.

Замечание: совсем не обязательно, что какая-либо форма будет диспропорционировать именно на соседние, а не на любые другие формы.

Задача 2. Используя нижеприведенный фрагмент диаграммы Латимера для азота ($\text{pH} = 14$), определите

- 1) Значение E^0 ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$)
- 2) Устойчивость к диспропорционированию иона NO_2^- .



5. Диаграммы Фроста (вольт-эквивалент – степень окисления)

Диаграммы Фроста – графическое изображение рядов Латимера в виде зависимости вольт-эквивалента (nE^0) от степени окисления элемента (n). Диаграммы Фроста иначе называют диаграммами окислительных состояний.

Использование диаграмм Фроста:

- 1) Сопоставление окислительной способности. Более сильным окислителем (соответственно, более слабым восстановителем) является та форма, для которой на диаграмме угол наклона по отношению к положительному направлению оси абсцисс, отложенный по часовой стрелке, больше.
- 2) Оценка устойчивости форм к диспропорционированию. Данная форма неустойчива к диспропорционированию, если точка, отвечающая этой форме, лежит выше линии, соединяющей точки, которые отвечают двум другим формам.

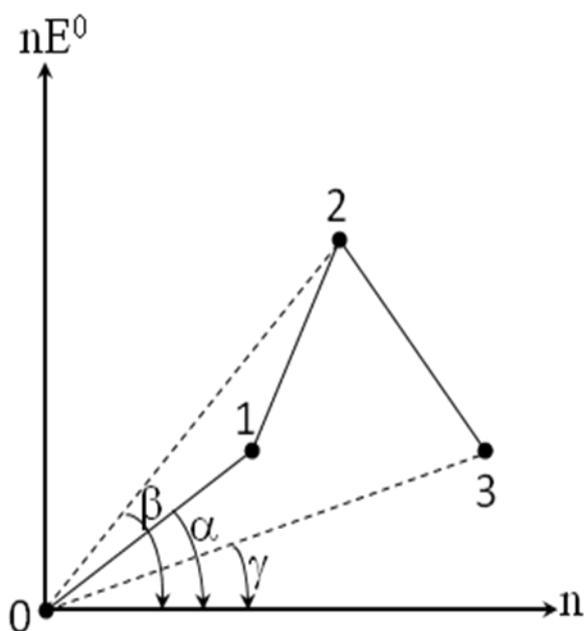


Рис. 8.1. Пример диаграммы Фроста.

- 1) Окислительная способность форм 1, 2 и 3 (рис. 8.1.) соотносится следующим образом: $2 > 1 > 3$. Это следует из того, что $\beta > \alpha > \gamma$.
- 2) Форма 1 устойчива к диспропорционированию на формы 0 и 2, но неустойчива к диспропорционированию на формы 0 и 3. Это следует из того, что точка 1 лежит ниже линии 02, но выше линии 03.

6. Домашнее задание.

1. Расставьте коэффициенты в уравнении химической реакции:



а) Определите $\Delta_r G_{298}^0$, используя данные таблицы 8.1.

Таблица 8.1. Стандартные энтальпии и энтропии образования участников реакции.

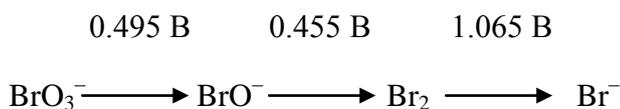
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{p-p})}$	$\text{I}^-_{(\text{p-p})}$	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{p-p})}$	$\text{I}_{2(\text{тв})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-1491.9	-55.9	-236.1	0	-285.8
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	270.6	109.4	-265.1	116.2	70.1

б) Рассчитайте значение $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$, учитывая, что $E^0_{\text{I}_{2(\text{тв})}/2\text{I}^-_{(\text{p-p})}} = 0.536 \text{ В}$.

2. Используя нижеприведенный фрагмент диаграммы Латимера для брома (pH=14), определите:

а) значение $E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2)$;

б) Возможность диспропорционирования Br_2 на Br^- и BrO_3^- в этих условиях (в случае положительного ответа запишите уравнение реакции).



Семинар 9. Электронное строение атома и химическая связь–1.

План семинара.

1. Волновая функция. Уравнение Шредингера.
2. Квантовые числа.
3. Принципы заполнения электронами атомных орбиталей.
4. Основные характеристики атома.
5. Домашнее задание.

1. Волновая функция. Уравнение Шредингера.

Движение электрона в атоме не подчиняется законам классической механики.

Волновая функция ψ – функция, характеризующая свойства квантовой системы.

Особенности волновой функции:

- является функцией координат $\psi(x, y, z)$;
- непрерывна;
- однозначна (т.е. для данного набора координат функция имеет одно значение);
- физический смысл: величина $|\psi|^2$ пропорциональна вероятности нахождения электрона вблизи точки с координатами (x, y, z) и называется **электронной плотностью**. Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона превышает 95%, называется **атомной орбиталью**.

Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики, которое описывает поведение электрона в атоме.

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

\hat{H} – оператор Гамильтона или гамильтониан (оператор – это сложная функция, то есть функция от функции).

E – полная энергия системы.

- Уравнение Шредингера точно решено только для атома водорода.
- Для других атомов возможны лишь приближенные решения («водородоподобный атом», то есть атомный остов и один электрон).

2. Квантовые числа. Принципы заполнения электронами атомных орбиталей.

Из решения уравнения Шредингера для электрона вытекает существование 3 квантовых чисел (n, l, m), а четвертое (s) – собственное квантовое число электрона.

Таблица 9.1. Квантовые числа, их значения и физический смысл.

Название квантового числа	Обозначение	Диапазон значений	Что определяет
Главное	n	1, 2, 3, ... Натуральные числа	Энергию орбитали $E_n \approx -\frac{1}{n^2}$
Орбитальное	l	0, 1, ..., $n-1$ Натуральные числа и ноль	Форму орбитали $l = 0$ – s -орбиталь (сфера) $l = 1$ – p -орбиталь (гантель) $l = 2$ – d – орбиталь (лепесток) $l = 3$ – f – орбиталь (лепесток)
Магнитное	m	$l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$ Целые числа	Число орбиталей и их расположение в пространстве 1 s – орбиталь 3 p – орбитали (p_x, p_y, p_z) 5 d – орбиталей ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) 7 f – орбиталей
Спиновое	s	+1/2, -1/2	Ориентацию собственного магнитного момента электрона

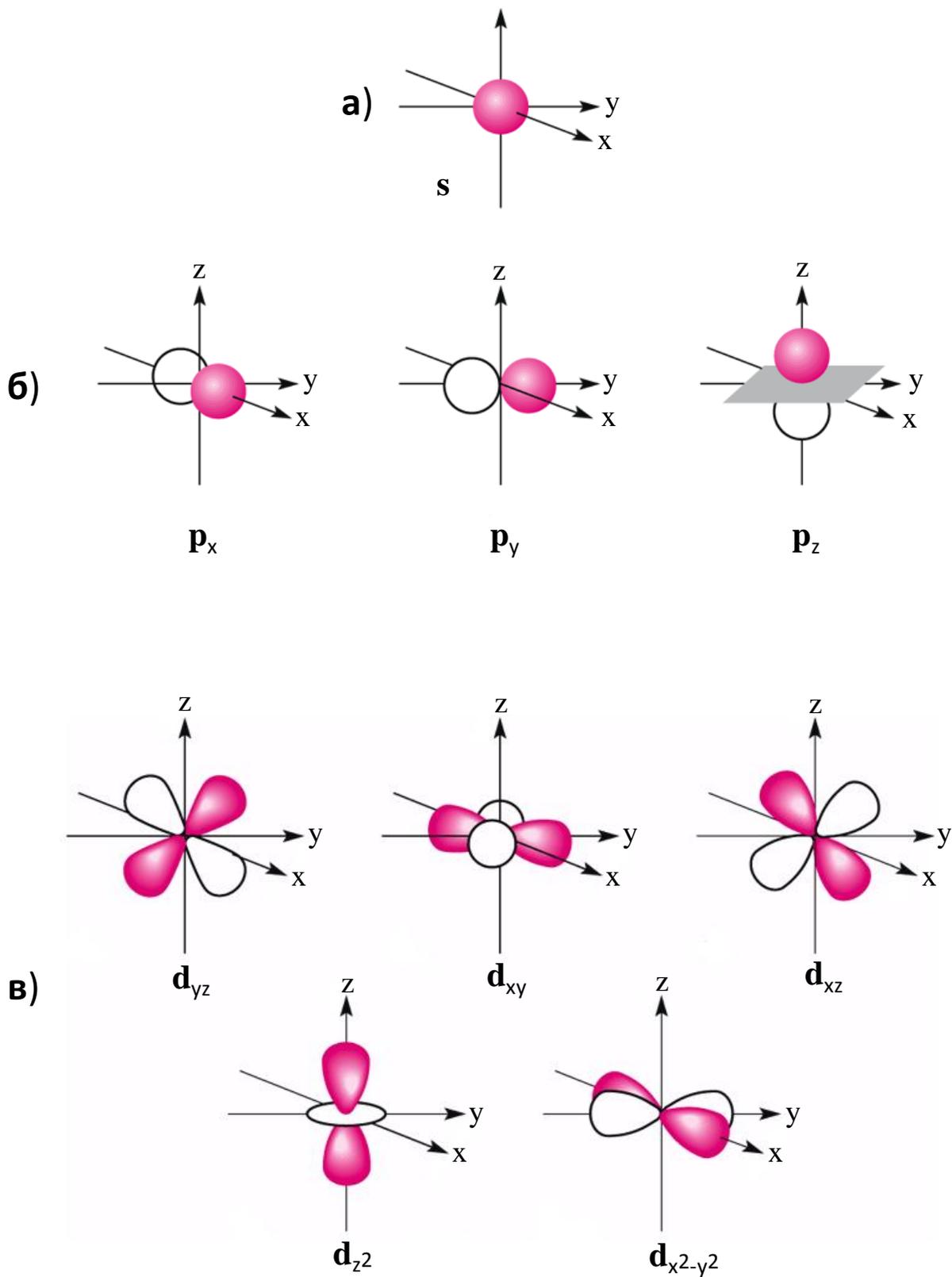


Рис. 9.1. Форма s - (а), p - (б), d - (в) орбиталей.

Таким образом, из решения уравнения Шредингера следует число атомных орбиталей, а из свойств электрона – число электронов, которое может разместиться на этих орбиталях.

4. Принципы заполнения электронами атомных орбиталей.

4.1. Принцип наименьшей энергии – стабильной является электронная конфигурация, для которой достигается минимум полной энергии.

4.2. Принцип Паули – каждый электрон в атоме имеет строго индивидуальный набор четырех квантовых чисел.

4.3. Правило Хунда – на орбиталях с одинаковым значением l электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин системы был максимальным (т.е. максимальное количество неспаренных электронов с одинаковым значением s).

4.4. Правила Клечковского:

1. Сначала происходит заполнение электронами орбиталей с минимальным значением суммы $n + l$.

2. При равенстве суммы $n + l$ происходит заполнение орбитали с меньшим значением n .

Иллюстрация: порядок заполнения $4s - 3d - 4p$

1. $4s$ ($n + l = 4 + 0 = 4$).

K [Ar] $4s^1$ Ca [Ar] $4s^2$

2. $3d$ ($n + l = 3 + 2 = 5, n = 3$).

Sc [Ar] $4s^23d^1$... Zn [Ar] $4s^23d^{10}$

3. $4p$ ($n + l = 4 + 1 = 5, n = 4$).

Ga [Ar] $4s^23d^{10}4p^1$... Kr [Ar] $4s^23d^{10}4p^6$

Важные замечания:

1) Наполовину или полностью заполненный подуровень более устойчив, что иногда приводит к «проскоку» электрона: Cr $3d^54s^1$ вместо $3d^44s^2$, Cu $3d^{10}4s^1$ вместо $3d^94s^2$.

2) При образовании ионов d – элементов первыми удаляются s – электроны (V^{2+} $3d^34s^0$, а не $3d^14s^2$).

3) Заполнение подуровня электронами начинается с орбитали, для которой $m = \max$.

Задача 1. В таблице 9.2. приведены возможные наборы квантовых чисел.

Таблица 9.2. Возможные наборы квантовых чисел электрона в атоме.

n	l	m	s
3	2	2	1/2
2	2	0	1/2
3	2	-3	-1/2
4	1	0	0

- 1) Среди представленных наборов укажите тот, который корректно определяет орбиталь атома.
- 2) Определите химический элемент, имеющий на этой орбитали один электрон.
- 3) Запишите полную электронную конфигурацию атома этого элемента.

4. Основные характеристики атома.

4.1. Радиус атома. Радиус атома – условное понятие, определяемое как полусумма расстояний между ядрами соседних атомов. В зависимости от способа определения различают разные типы атомных радиусов (ковалентные, металлические, ионные).

Закономерности в изменении радиусов атомов:

- При движении по группе – рост (увеличение числа электронных оболочек). Замедление роста при появлении *d*- и *f*-электронов (появление внутренних электронов, сильнее связанных с ядром).
- При движении по периоду – в целом уменьшение (рост заряда ядра, усиление притяжения электронов к ядру при сохранении числа электронных оболочек). Особенно это проявляется для *d* – элементов (*d* – сжатие) и *f* – элементов (лантанидное сжатие).

4.2. Энергия (потенциал) ионизации I – энергия, необходимая для отрыва от атома одного внешнего электрона и удаления его на бесконечно большое расстояние. Для любого атома и любой пары потенциалов $I_{n+1} > I_n$ (закон Кулона). Первый потенциал ионизации – это энергия высшей заполненной орбитали атома, взятая с противоположным знаком.

4.3. Сродство к электрону (энергия сродства к электрону) A_e – изменение энергии в процессе присоединения к атому одного бесконечно удаленного от него электрона. Для атома существует первая, вторая и т.д. энергия сродства к электрону, но наиболее информативной является первая. Сродство к электрону, как правило, рассчитывают из цикла Габера-Борна.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону обычно приводятся в кДж/моль атомов.

4.4. Электроотрицательность (ЭО) – величина, характеризующая способность атома оттягивать на себя электроны, участвующие в образовании связи в гетероатомной частице. Известно несколько шкал электроотрицательности, но общая тенденция в ее изменении сохраняется: ЭО увеличивается при движении по Периодической системе снизу вверх и слева направо. Наименьшая ЭО – Fr, наибольшая ЭО – F. Малые значения ЭО – металлы, большие – неметаллы. Большая разница ЭО между атомами – ионная связь, малая – ковалентная связь. Нулевая разница ЭО – ковалентная неполярная связь, ненулевая разница ЭО – ковалентная полярная связь. В дальнейшем при рассмотрении химии элементов в настоящем пособии будут использованы величины электроотрицательности по Полингу.

4.5. Эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф.}}$)—величина, характеризующая взаимодействие атома с внешним магнитным полем. Для атома $\mu_{\text{эфф.}}$ рассчитывается по формуле

$$\mu_{\text{эфф.}} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{в единицах } \mu_B - \text{ магнетон Бора}).$$

S – суммарный спин атома, n – число неспаренных электронов в атоме.

5. Домашнее задание.

1. Охарактеризуйте каждый из d – электронов атома железа набором четырех квантовых чисел. Запишите электронную конфигурацию атома железа и иона Fe^{3+} .

2. Сопоставьте радиусы следующих частиц. Ответ поясните.

а) F^- , Cl^- , Br^- .

б) Cl^- , Ar , K^+ .

в) Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} .

г) V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} .

Семинар 10. Электронное строение атома и химическая связь-2.

План семинара.

1. Основные положения модели Гиллеспи (ОЭПВО).
2. Предсказание пространственного строения молекул и ионов на основе модели Гиллеспи.
3. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО).
4. Применение ММО для описания строения двухатомных гомоядерных молекул.
5. Характеристики молекул, оцениваемые из энергетической диаграммы МО.
6. Домашнее задание.

1. Основные положения модели Гиллеспи (ОЭПВО).

1.1. Модель Гиллеспи (ОЭПВО) – отталкивания электронных пар валентной оболочки) исходит из следующих положений.

- 1) Геометрия молекул определяется взаимным отталкиванием электронных пар центрального атома, относящихся к валентной оболочке.
- 2) Электронные пары центрального атома (как поделенные, так и неподеленные) располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы их **взаимное отталкивание было минимальным**, т.е. на максимальном удалении друг от друга.
- 3) Неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем поделенная.
- 4) Две электронные пары двойной связи занимают больший объем, чем одна электронная пара одинарной связи.
- 5) Чем больше электроотрицательность центрального атома, тем больше объем поделенной электронной пары, посредством которой он связан с соседним атомом.

1.2. Ограничения модели Гиллеспи.

- 1) Применима в основном для соединений *s*- и *p*-элементов.
- 2) Применима только для соединений с преимущественно ковалентным типом связи.
- 3) Плохо работает для «особых» частиц: молекул с многоцентровыми связями, свободных радикалов, молекул, строение которых описывается резонансными структурами.

4) Ограниченно применима для соединений, в которых центральный атом имеет координационное число выше 6.

2. Предсказание пространственного строения молекул и ионов на основе модели Гиллеспи.

Представим молекулу в виде AX_nE_m

A – центральный атом.

X – связанные с ним атомы.

E – неподеленные электронные пары центрального атома.

Таблица 10.1 Координация электронных пар и форма молекул.

$n+m$	Базовый полиэдр	Угол между связями	n	m	Тип молекулы	Форма молекулы	Пример
2	Линия	180°	2	0	AX ₂	Линейная	BeCl ₂
3	Правильный треугольник	120°	3	0	AX ₃	Правильный треугольник	BF ₃
			2	1	AX ₂ E	Угловая	SnCl ₂
4	Тетраэдр	109.5°	4	0	AX ₄	Тетраэдр	CF ₄
			3	1	AX ₃ E	Тригональная пирамида	NH ₃
			2	2	AX ₂ E ₂	Угловая	H ₂ O
5	Тригональная бипирамида	120° и 180°	5	0	AX ₅	Тригональная бипирамида	PF ₅
			4	1	AX ₄ E	Дисфеноид	SF ₄
			3	2	AX ₃ E ₂	Т-образная	ClF ₃
			2	3	AX ₂ E ₃	Линейная	XeF ₂
6	Октаэдр	90°	6	0	AX ₆	Октаэдр	SF ₆
			5	1	AX ₅ E	Квадратная пирамида	IF ₅
			4	2	AX ₄ E ₂	Плоский квадрат	XeF ₄

Примечание: обратите внимание, что для случая $n + m = 5$ реализуется не квадратная пирамида, а тригональная бипирамида. Это связано с тем, что во втором случае минимальный угол между связями больше (120° вместо 90°).

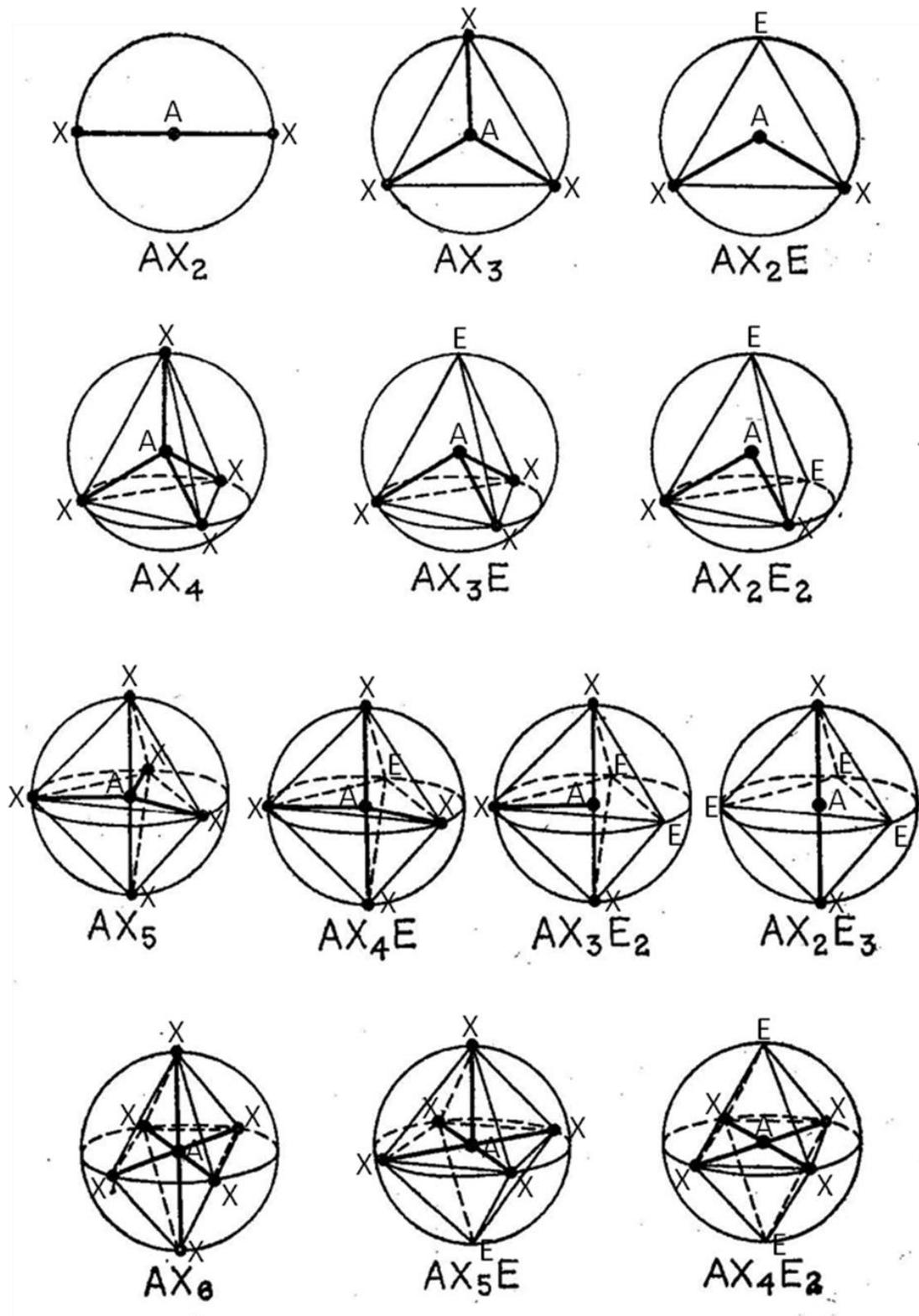


Рис. 10.1. Формы молекул, основанные на координации от двух до шести электронных пар в валентной оболочке.

Алгоритм расчета m и n : молекула AX_nE_m

n – видно из молекулярной формулы,

$$n + m = [(N \text{ вал. } e(A) + N \text{ связ. } e(X) \pm z) / 2] - d$$

Сокращения:

$N \text{ вал. } e(A)$ – число валентных электронов атома A (с учетом электронов как поделенных, так и неподеленных пар).

$N \text{ связ. } e(X)$ – число электронов атомов X , которые они используют для образования ковалентной связи с атомом A .

z – заряд частицы (если заряд отрицательный, то знак «+», если заряд положительный, то знак «-»).

d – число двойных связей в частице.

Задача 1. Используя модель Гиллеспи, определите тип молекулы и ее геометрию.



Указание: для SOCl_2

$$n = 3 (\text{O} + 2 \text{Cl})$$

$$N \text{ вал. } e(A) = 6 (\text{S})$$

$$N \text{ связ. } e(X) = 4 (2(\text{O}) + 2(\text{Cl}))$$

$$z = 0$$

$$d = 1 (\text{S} = \text{O})$$

$$m + n = [(6+4)/2] - 1 = 4$$

$n = 3, m = 1$: тип AB_3E – тригональная пирамида.

3. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО).

- 1) Взаимодействовать с образованием молекулярных орбиталей (МО) могут атомные орбитали (АО), обладающие следующими свойствами: **а) одинаковостью по симметрии;** **б) близостью по энергии.**
- 2) Число МО равно сумме числа АО составляющих молекулу атомов, а число связывающих орбиталей равно числу разрыхляющих.
- 3) Все электроны молекулы находятся на молекулярных орбиталях, единых для всей системы ядер и электронов молекулы.
- 4) Действуют те же правила, что и при заполнении электронами атомных орбиталей.

4. Применение ММО для описания строения двухатомных гомоядерных молекул.

4.1. Молекула водорода

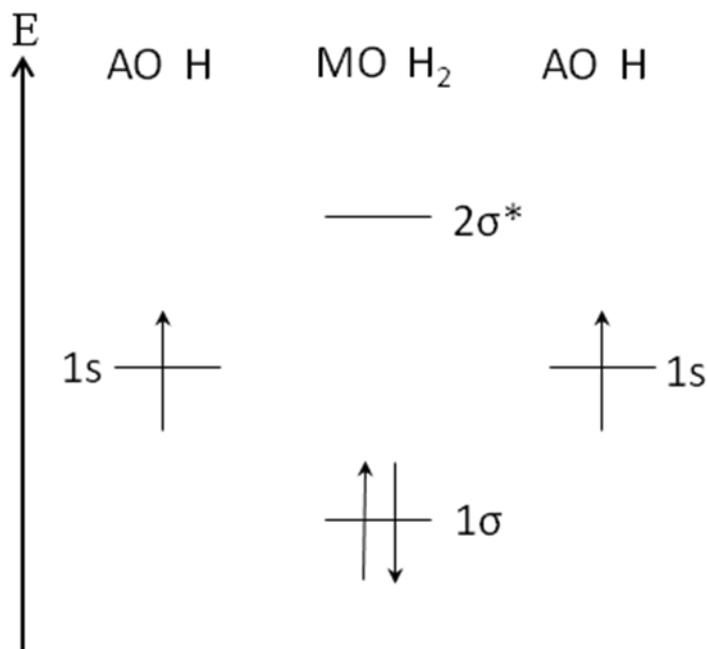


Рис. 10.2. Энергетическая диаграмма МО для молекулы Н₂.

- Из двух атомных $1s$ – орбиталей образуются две молекулярные орбитали (1σ и $2\sigma^*$).
- Значок « σ » указывает, что перекрывание АО происходит вдоль линии, соединяющей центры атомов.
- Значок «*» означает, что данная молекулярная орбиталь – разрыхляющая.

4.2. Молекула кислорода

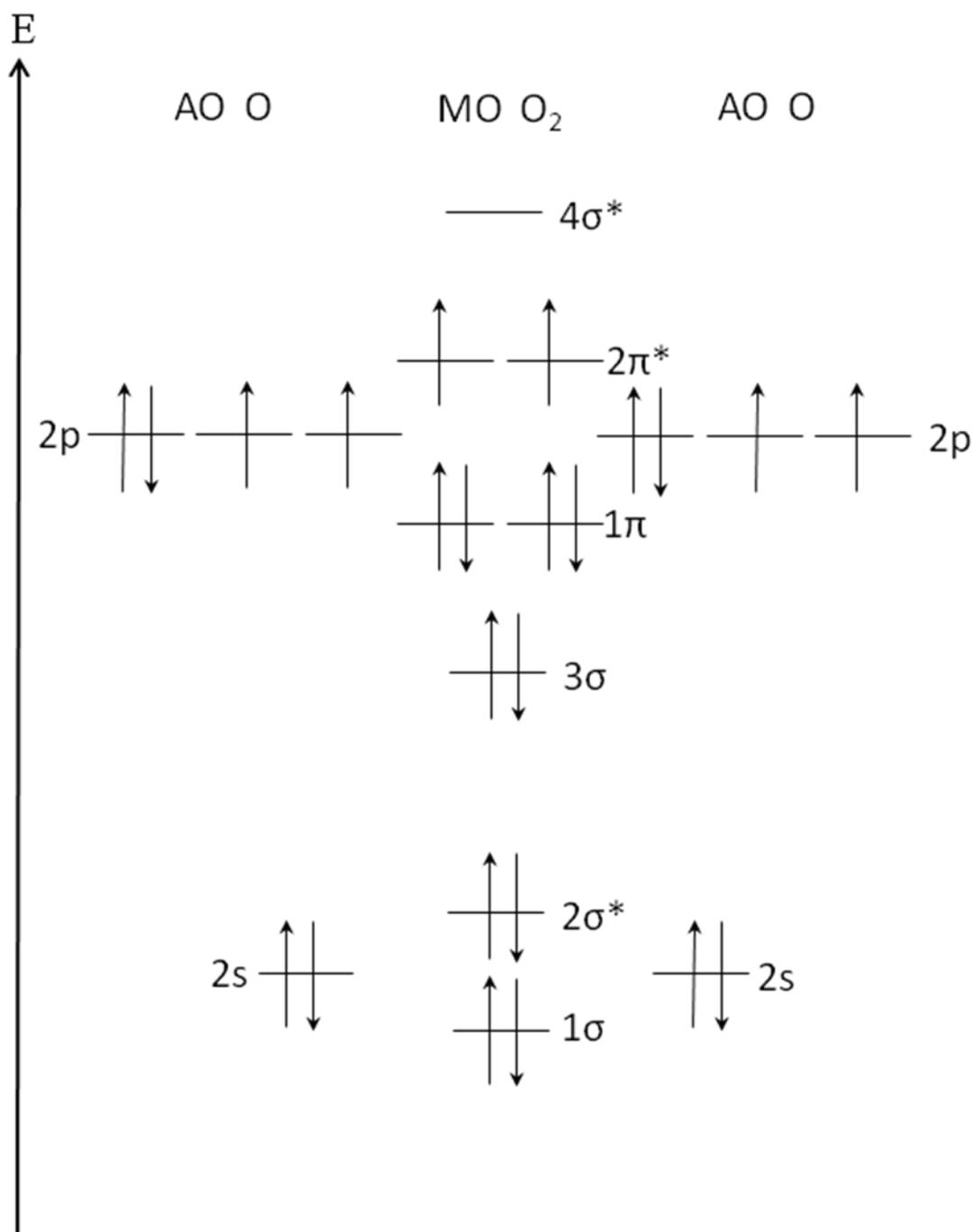


Рис. 10.3. Энергетическая диаграмма МО для молекулы O_2 .

- Значок « π » указывает, что перекрывание АО происходит по обе стороны линии, соединяющей центры атомов. Из шести $2p$ – АО (по три от каждого атома кислорода) образуется две σ – МО и четыре π – МО. Это связано с тем, что $2p$ – АО взаимно перпендикулярны друг другу ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), поэтому только одна пара $2p$ – АО может перекрываться по линии, соединяющей центры атомов, с образованием σ – МО (обычно считается, что это $2p_z$ – АО).

5. Характеристики молекул, оцениваемые из энергетической диаграммы МО.

5.1. Порядок связи $N(\text{O}_2) = (N \text{ связ.} - N \text{ разр.}) / 2 = (8 - 4) / 2 = 2$. В общем случае порядок связи может быть и нецелым числом, но обязательно положительным (или нулевым, если $N \text{ связ.} = N \text{ разр.}$, но такие молекулы неустойчивы и не существуют).

5.2. Эффективный магнитный момент молекулы рассчитывается по той же формуле, что и для атома. Эффективный магнитный момент молекулы кислорода равен $\mu_{\text{эфф.}} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{8} \mu_B = 2\sqrt{2} \mu_B = 2.83 \mu_B$

5.3. Энергия ионизации атома кислорода больше, чем молекулы кислорода, так как ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) атома O ($2p$) лежит ниже по энергии, чем молекулы $\text{O}_2 (2\pi^*)$.

Молекулярные ионы кислорода.

Таблица 10.2. Сопоставление свойств молекулы и молекулярных ионов кислорода

	O_2^+	O_2	O_2^-
Конфигурация ВЗМО	$(2\pi^*)^1$	$(2\pi^*)^2$	$(2\pi^*)^3$
N	2.5	2	1.5
$\mu_{\text{эфф.}}, \mu_B$	1.73	2.83	1.73

длина связи O-O \longrightarrow

энергия связи O-O \longleftarrow

Понятие о синглетном кислороде.

Синглетный кислород (O_2^*) – возбужденное состояние молекулы кислорода.



Рис. 10.4. Сопоставление обычного (O_2) и синглетного (O_2^*) кислорода.

Задача 2. Постройте энергетическую диаграмму МО для молекулы N_2 . С использованием построенной диаграммы рассчитайте:

- 1) Кратность связи в молекуле.
- 2) Эффективный магнитный момент молекулы.
- 3) Сопоставьте энергию ионизации атома N и молекулы N_2 . Ответ поясните.

Указание: учитывайте инверсию орбиталей $1\pi \leftrightarrow 3\sigma$ по энергии. Диаграмма выглядит следующим образом.

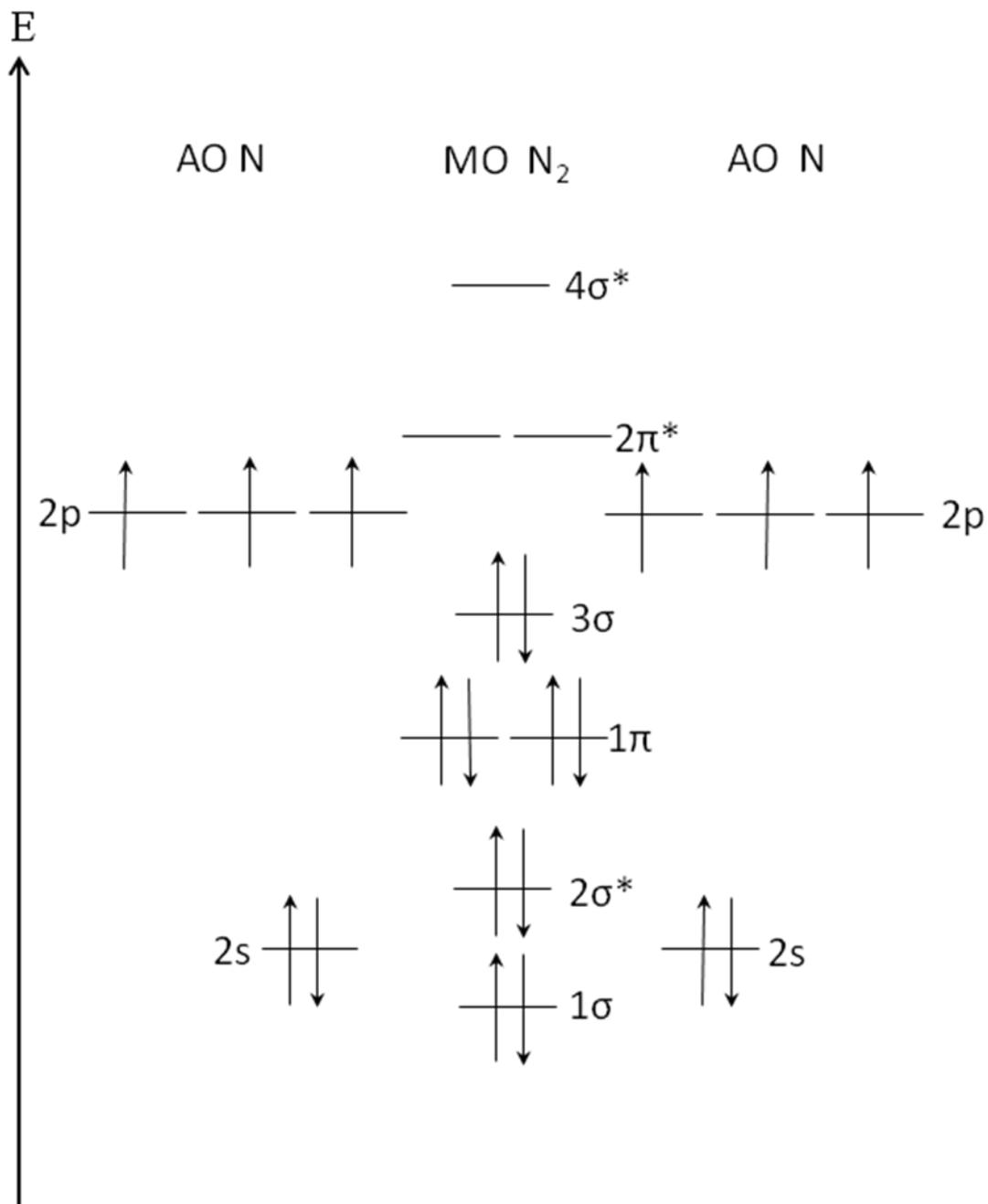
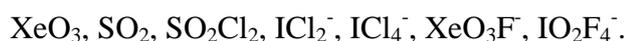


Рис. 10.5. Энергетическая диаграмма МО для молекулы N_2 .

- Разница по энергии между $2s$ и $2p$ – АО возрастает к концу периода, и для элементов начала и середины второго периода (до азота включительно) она не очень велика. Это приводит к тому, что молекулярные орбитали $2\sigma^*$ (в ее образование основной вклад вносят $2s$ – АО) и 3σ (в ее образование основной вклад вносят $2p$ – АО) оказываются сближенными и взаимодействуют, в результате чего орбиталь 3σ оказывается выше орбиталей 1π (так называемая **инверсия орбиталей**).

6. Домашнее задание.

1. Используя модель Гиллеспи, определите геометрию следующих частиц:



2. Постройте энергетическую диаграмму МО для молекулы C_2 и ионов C_2^+ и C_2^- .

Для каждой из трех частиц рассчитайте:

- а) порядок связи;
- б) эффективный магнитный момент;

3. Как и почему в ряду $\text{C}_2^+ \quad \text{C}_2 \quad \text{C}_2^-$ изменяются

- а) длина связи;
- б) энергия связи?

Семинар 11. Галогены – 1

План семинара.

1. Общая характеристика.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Физические и химические свойства простых веществ.
4. Соединения галогенов с водородом.
5. Межгалогенные соединения.
6. Задачи.

1. Общая характеристика.

${}^9\text{F}$ ${}^{17}\text{Cl}$ ${}^{35}\text{Br}$ ${}^{53}\text{I}$ ${}^{85}\text{At}$	конфигурация [благородный газ] ns^2np^5
—————→	атомные и ионные радиусы
←—————	первая энергия ионизации
←—————	электроотрицательность

Особенности химии галогенов:

- а) простые вещества – типичные неметаллы, существуют в виде двухатомных молекул, демонстрируют окислительные свойства (уменьшающиеся сверху вниз по группе), склонны к переходу в степень окисления -1 ;
- б) характерны нечетные степени окисления;
- в) соединения галогенов в положительных степенях окисления – сильные окислители;
- г) кислородные соединения брома малоустойчивы и являются более сильными окислителями, чем соответствующие соединения хлора и иода;
- д) рост координационного числа и степени ионности связи в соединениях иода по сравнению с другими галогенами.

2. Нахождение в природе и получение.

Из-за высокой химической активности в свободном виде не встречаются, только в виде солей.

Основные минералы

Фтор: CaF_2 флюорит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \bullet \text{CaF}_2$ фторапатит

Хлор: NaCl галит, KCl сильвин, $\text{NaCl} \bullet \text{KCl}$ сильвинит, $\text{KCl} \bullet \text{MgCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ карналлит

Бром и иод: морская вода, горько-соленые озера (в виде растворенных бромидов и иодидов).

Астат: радиоактивен, следовые количества в минералах урана и тория

Получение простых веществ

Таблица 11.1. Получение простых веществ галогенов

Галоген	В промышленности	В лаборатории
F	Электролиз расплава KF $2\text{KF} = 2\text{K} + \text{F}_2 \uparrow$ Для понижения температуры плавления добавляют HF до состава $\text{KF} \bullet \text{HF}$ или $\text{KF} \bullet 2\text{HF}$	$t^\circ\text{C}$ $2\text{CoF}_3 = 2\text{CoF}_2 + \text{F}_2 \uparrow$
Cl	Электролиз водного раствора NaCl $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$	Действие на HCl (конц.) сильных окислителей (KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO_3)
Br, I	Вытеснение из солей действием хлора $2\text{KX} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{X}_2 \quad (\text{X}=\text{Br}, \text{I})$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KX} = \text{X}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{Cu} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

3. Физические и химические свойства простых веществ

Форма существования – двухатомные молекулы X_2 : кратность связи 1, нет неспаренных электронов.

3.1. Физические свойства

F_2 Cl_2 Br_2 I_2

—————→ Т плавления и кипения (Ван-дер-Ваальсовы связи)

←———— окислительные свойства

Окраска: F_2 – бледно-желтый, Cl_2 – желто-зеленый, Br_2 – красно-бурый, I_2 – фиолетовый.

Таблица 11.2. Энергия связи «галоген – галоген» (кДж/моль)

	F	Cl	Br	I
X-X	155	238	190	149

Выводы:

- 1) С ростом атомного номера галогена увеличивается атомный радиус, возрастает длина связи X-X и, как следствие, уменьшается энергия связи.
- 2) Самой прочной является связь Cl-Cl, связь F-F заметно слабее из-за межэлектронного отталкивания, которое возникает вследствие очень маленького радиуса атома фтора и большого числа электронов на внешнем уровне.

3.2. Химические свойства

Взаимодействие с водородом: $H_2 + X_2 = 2HX$

X = F – в темноте и со взрывом

X = Cl – на свету и со взрывом

X = Br – выше 200°C в присутствии катализатора

X = I – реакция не протекает до конца, устанавливается равновесие

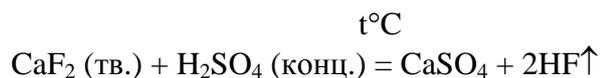
4. Соединения галогенов с водородом.

4.1. Способы получения:

- Прямое взаимодействие простых веществ (см. химические свойства галогенов).

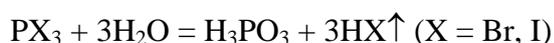
Используется для синтеза HF и HCl.

- Вытеснение из солей действием кислот



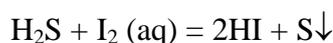
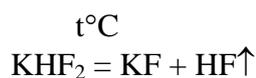
$\text{KX} (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HX}\uparrow$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) – нельзя использовать H_2SO_4 (конц.) во избежание окисления KX до X_2

- Гидролиз галогенидов неметаллов



PX_3 получают прямым взаимодействием простых веществ и, как правило, не выделяют в чистом виде, а сразу вовлекают в реакцию гидролиза.

- Специальные методы



4.2. Физические свойства

HF HCl HBr HI

← ● →	температуры плавления и кипения (HF – водородная связь)
→	длина связи H – X
←	энергия связи H – X
→	кислотные свойства водных растворов (рост длины связи)
→	восстановительные свойства X^- (падение ЭО галогена)

4.3. Особенности HF:

а) Сильные водородные связи, высокие температуры плавления и кипения, полимерное строение $(\text{HF})_n$ ($n=2-6$ даже в газе).

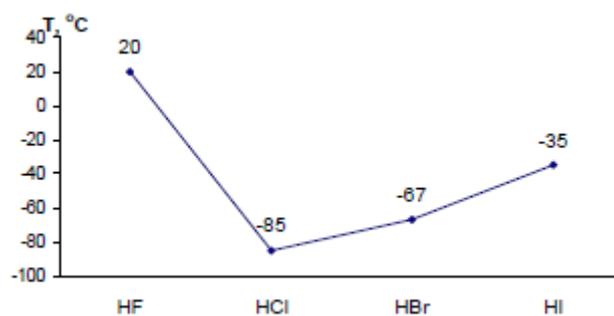


Рис. 11.1. График зависимости температуры кипения галогеноводородов от порядкового номера галогена.

б) В отличие от других галогеноводородных кислот, HF — слабая кислота, образует два типа солей: средние (фториды) и кислые (гидрофториды, например, KHF_2). Последние образуются за счет прочной водородной связи $\text{H}\cdots\text{F}$.

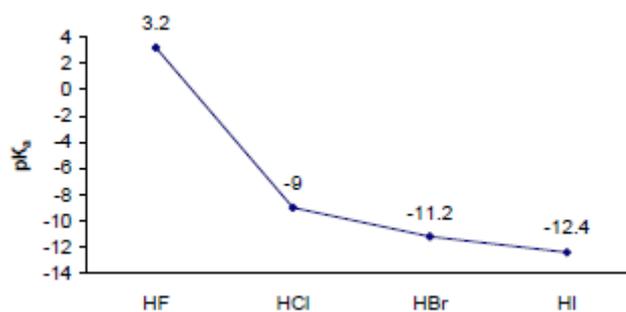
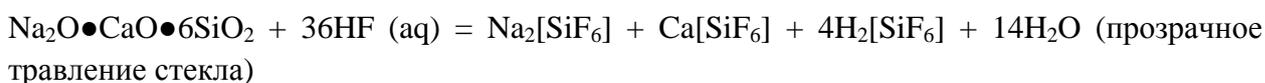
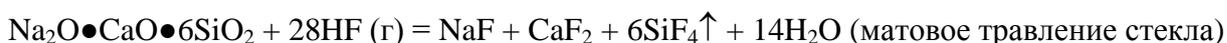


Рис. 11.2. График зависимости pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) галогеноводородных кислот от порядкового номера галогена

в) Разъедает стекло.



5. Межгалогенные соединения.

Особенности:

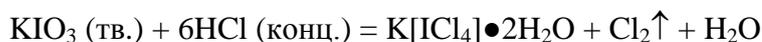
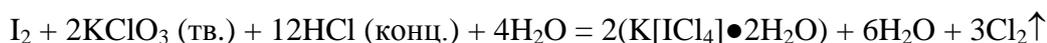
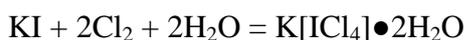
- общая формула XY_n , Y – более электроотрицательный элемент, n – нечетное;
- синтез – непосредственное взаимодействие простых веществ;
- быстро взаимодействуют со щелочами с образованием солей соответствующих кислот (взаимодействие может протекать как с изменением, так и без изменения степени окисления X);



- склонны к образованию ионов $[\text{XY}_{n+1}]^-$ и $[\text{XY}_{n-1}]^+$.

Пример: $\text{K}[\text{ICl}_4] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$

Методы синтеза:



6. Задачи

На семинаре. Вычислите константы равновесия реакций термической диссоциации молекул галогенов на атомы при температуре 1000 К и общем давлении 1 атм., если степень термической диссоциации (выраженная в долях единицы) равна $3.5 \bullet 10^{-4}$ (Cl_2), $2.3 \bullet 10^{-3}$ (Br_2), $2.8 \bullet 10^{-2}$ (I_2).

Домашнее задание.

1. Вычислите энергию связи Н-Х в молекулах HF и HI, используя следующие данные:

X_2	H_2 (г)	F_2 (г)	I_2 (тв.)
Энергия диссоциации X_2 , кДж/моль	432	155	149

НХ	HF (г)	HI (г)
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-268	+26

Энтальпия возгонки иода равна 62 кДж/моль.

2. Какое геометрическое строение имеют следующие частицы (используйте модель Гиллеспи): $[\text{IF}_2]^-$, BrF_3 , $[\text{IF}_4]^-$, I_3^- , ClF_5 , $[\text{IF}_4]^+$?

Семинар 12. Галогены – 2.

План семинара.

1. Бинарные кислородные соединения галогенов.
2. Оксокислоты галогенов
3. Закономерности изменения свойств оксокислот галогенов.
4. Задачи.

1. Бинарные кислородные соединения галогенов.

1.1. Общие особенности:

- прямой синтез из простых веществ невозможен;
- малоустойчивость к нагреванию, склонность к диссоциации на простые вещества;
- соединения фтора и кислорода называются фторидами кислорода (так как электроотрицательность фтора выше, чем кислорода), соединения остальных галогенов и кислорода – оксидами галогенов.

1.2. Фториды кислорода: OF₂ – самое устойчивое соединение, бледно-желтый газ.

Синтез $2F_2 + 2NaOH$ (разб.) = OF₂ + 2NaF + H₂O

Взаимодействие со щелочью OF₂ + 2NaOH (конц.) = O₂↑ + 2NaF + H₂O

1.3. Оксиды хлора.

Таблица 12.1. Синтез и свойства оксидов хлора.

Оксид	Физические св-ва	Синтез	Отношение к воде
Cl ₂ O	Желтый газ	$2HgO + Cl_2 = HgO \bullet HgCl_2 + Cl_2O$ (0°C, CCl ₄)	$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$
ClO ₂	Желто-зеленый газ	$2KClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2ClO_2 \uparrow$ $2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2ClO_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow + 2H_2O$	$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$
ClO ₃ (Cl ₂ O ₆)	Красная жидкость	$ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$ (0°C)	$2ClO_3 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$
Cl ₂ O ₇	Бесцветная жидкость	$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$	$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$

1.4. Оксиды брома – крайне нестабильны, разлагаются.

Соединения со связью Br - O неустойчивы и являются более сильными окислителями, чем соответствующие соединения хлора. Причина: взаимодействие АО 4p (Br) - 2p (O) слабее, чем 3p (Cl) - 2p (O) из-за большей разницы по энергии. У иода эта разница еще больше, но из-за большей ионности связи I-O кислородные соединения иода более стабильны.

1.5. Оксиды иода: I₂O₅ – белое твердое вещество.

Синтез: 2HIO₃ = I₂O₅ + H₂O (слабое нагревание)

Взаимодействие со щелочью: I₂O₅ + 2NaOH = 2NaIO₃ + H₂O

2. Оксокислоты галогенов

2.1. Общая характеристика и номенклатура

Таблица 12.2. Номенклатура оксокислот галогенов.

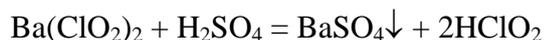
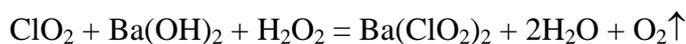
Элемент	Степень окисления	Формула кислоты	Название кислоты	Название солей
Cl	+1	HOCl	Хлорноватистая	Гипохлориты
Cl	+3	HClO ₂	Хлористая	Хлориты
Cl	+5	HClO ₃	Хлорноватая	Хлораты
Cl	+7	HClO ₄	Хлорная	Перхлораты
Br	+1	HOBr	Бромноватистая	Гипобромиты
Br	+5	HBrO ₃	Бромноватая	Броматы
Br	+7	HBrO ₄	Бромная	Перброматы
I	+1	HOI	Иодноватистая	Гипоидиты
I	+5	HOI ₃	Иодноватая	Иодаты
I	+7	HOI ₄	Метаиодная	Метаиодаты
I	+7	H ₅ IO ₆	Ортоиодная	Ортоиодаты

2.2. Синтез оксокислот галогенов и их солей

HOCl

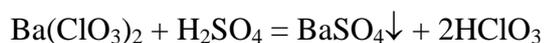
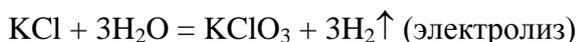


HClO₂



HClO₃

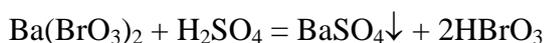
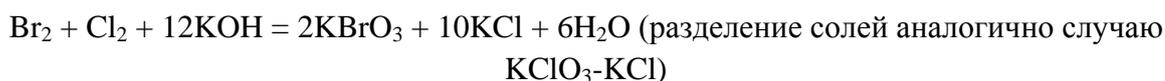
$6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (соли разделяют перекристаллизацией:
растворимость KClO_3 сильно зависит от температуры, а KCl - нет)



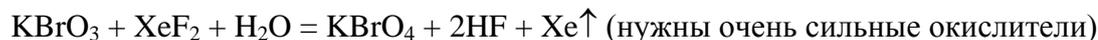
HClO₄



HBrO₃

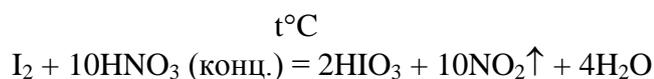


HBrO₄



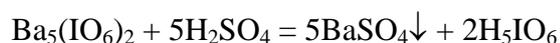
Раствор HBrO_4 получают пропусканием раствора KBrO_4 через катионообменник

HOI₃

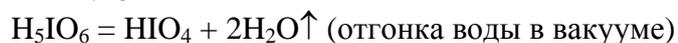


HIО₄ и H₅IO₆

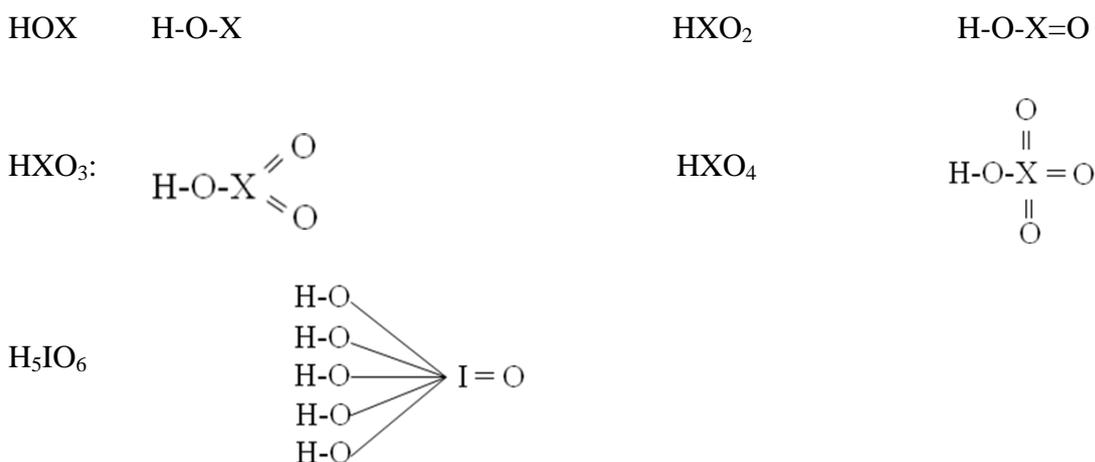
t°C



t°C



2.3. Строение оксокислот галогенов



3. Закономерности изменения свойств оксокислот галогенов.

3.1. Сила кислот.

Оксокислоты одного галогена: чем больше концевых (негидроксильных) атомов кислорода, тем больше поляризация связи Н - О, тем сильнее кислота, например, сила оксокислот хлора изменяется в ряду HOCl < HClO₂ < HClO₃ < HClO₄

Оксокислоты различных галогенов одинакового состава: чем больше электроотрицательность галогена, тем больше поляризация связи Н - О, тем сильнее кислота, т.е. самыми сильными являются оксокислоты хлора, а самыми слабыми – иода.

3.2. Окислительная способность.

Оксокислоты одного галогена: чем больше концевых атомов кислорода, тем больше экранирование атома галогена, следовательно, более затруднен подход к нему восстановителя, и меньше окислительная способность, например, окислительная способность оксокислот хлора изменяется в ряду HOCl > HClO₂ > HClO₃ > HClO₄

Оксокислоты различных галогенов одинакового состава: самыми сильными окислителями являются оксокислоты брома (неустойчивость связи Br - O, см. выше). Например, имеют место реакции:



Взаимодействие простых веществ с водой – иллюстрация различной окислительной способности галогенов



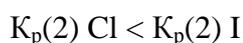
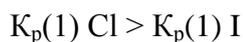
X = Cl – I: несколько процессов

а) физическое растворение газа без взаимодействия с водой;

б) образование твердых клатратов – соединений, в которых молекулы X_2 включены в полости кристаллической решетки льда ($8\text{Cl}_2 \bullet 46\text{H}_2\text{O}$);

в) химическое взаимодействие $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{HOX}$ (1)

г) диспропорционирование HOX : $3\text{HOX} \rightleftharpoons 2\text{HX} + \text{HXO}_3$ (2)



4. Задачи.

На семинаре. При растворении Cl_2 в воде реакция в основном протекает по уравнению (1), при этом общее содержание хлора соответствует 0.76 массовых % при 25°C.

1) Рассчитайте константу равновесия реакции (1) для хлора, если $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ В}$, $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1.63 \text{ В}$.

2) В какую сторону сместится равновесие реакции (1) в случае:

а) повышения давления;

б) добавления кислоты;

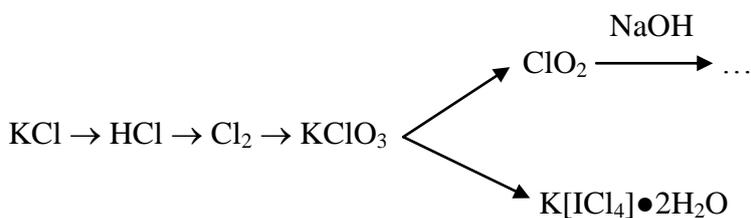
в) добавления щелочи;

г) добавление хлорида натрия?

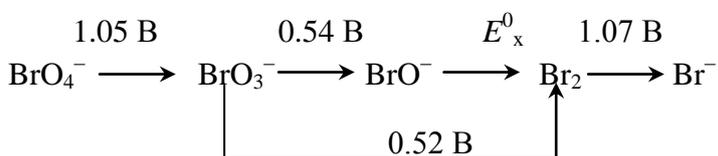
3) Рассчитайте значение pH хлорной воды. Считайте, что $\rho = 1 \text{ г/мл}$, а степень диссоциации HCl $\alpha = 1$.

Домашнее задание.

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой и укажите условия проведения реакций.



2. Используя представленную диаграмму Латимера для брома, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:



- 1) Для какого случая (pH=0 или pH=14) приведена эта диаграмма?
- 2) Рассчитайте значение E_x^0 .
- 3) Оцените устойчивость к диспропорционированию иона BrO^- на Br_2 и BrO_3^- . В случае положительного ответа запишите уравнение реакции диспропорционирования и рассчитайте ее E^0 .

Семинар 13. Халькогены – 1.

План семинара.

1. Общая характеристика.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Простые вещества. Физические и химические свойства.
4. Соединения халькогенов с водородом.
5. Сульфиды.
6. Задачи.

1. Общая характеристика.

${}^8\text{O}$	${}^{16}\text{S}$	${}^{34}\text{Se}$	${}^{52}\text{Te}$	${}^{84}\text{Po}$	конфигурация [благородный газ] ns^2np^4
—————→					атомные и ионные радиусы
←————					первая энергия ионизации
←————					электроотрицательность

Особенности химии халькогенов:

- а) характерны четные степени окисления, причем для кислорода положительные степени окисления реализуются только в соединениях со фтором;
- б) соединения элементов 16 группы (кроме кислорода) в степени окисления -2 демонстрируют сильные восстановительные свойства;
- в) кислородные соединения селена менее устойчивы и являются более сильными окислителями, чем соответствующие соединения серы и теллура (аналогия со свойствами кислородных соединений брома);
- г) рост координационного числа и степени ионности связи в соединениях теллура по сравнению с другими халькогенами (аналогия с иодом).

Таблица 13.1. Энергии связей «халькоген-халькоген» (кДж/моль)

	O	S	Se	Te
X-X	146	265	192	218
X=X	494	421	272	126

Выводы:

1) Для кислорода $E(X=X) > 2E(X-X)$, для остальных халькогенов $E(X=X) < 2E(X-X)$: для кислорода характерно образование кратной связи, а для других халькогенов – катенация (образование цепей одинарных связей $\dots-X-X-X-\dots$). Это связано с тем, что π -компонента двойной связи достаточно прочна лишь при малой длине связи (то есть при малом межатомном расстоянии).

2) $E(S-S) > E(Te-Te) > E(Se-Se)$: из всех халькогенов катенация наиболее характерна для серы.

2. Нахождение в природе и получение.

Халькогены встречаются в природе как в свободном виде, так и в виде соединений.

Кислород: земная кора (силикаты и алюмосиликаты), воздух (O_2), вода, оксидные руды, соли кислородсодержащих кислот.

Сера: самородная, сульфидные и сульфатные минералы, H_2S часто присутствует в природном газе.

Селен и теллур: рассеянные элементы, обычно содержатся в сульфидных рудах.

Полоний: радиоактивен, встречается в следовых количествах в урановых рудах.

Получение простых веществ

Таблица 13.2. Получение простых веществ халькогенов

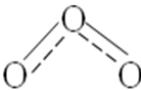
Халькоген	В промышленности	В лаборатории
O	1) Сжижение воздуха. 2) Электролиз воды.	Термическое разложение кислородных соединений $t^\circ C$ $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$ $t^\circ C$ $2BaO_2 = 2BaO + O_2\uparrow$ $2Na_2O_2 + CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$ (регенерация кислорода в замкнутых помещениях)
S	1) Отгонка с перегретым водяным паром. 2) Неполное сжигание сероводорода $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$	Используют серу, полученную в промышленности.

Se, Te	Из остатков электролитических процессов	Используют простые вещества, полученные в промышленности.
--------	---	---

3. Простые вещества. Физические и химические свойства.

3.1. Простые вещества, образуемые халькогенами, и их физические свойства

Таблица 13.3. Свойства простых веществ халькогенов

Элемент	Простое вещество	Строение	Физические свойства
O	Кислород	Молекула O ₂ (O=O)	Газ без цвета и запаха
O	Озон	Молекула O ₃ 	Бесцветный газ с резким запахом
S	Ромбическая сера	Молекулы S ₈ , ромбическая ячейка	Желтое твердое вещество
S	Моноклинная сера	Молекулы S ₈ , моноклинная ячейка	Желтое твердое вещество
S	Пластическая сера	Цепи S _n	Коричнево-желтое каучукоподобное твердое вещество
Se	Красный селен	Молекулы Se ₈	Красное твердое вещество
Se	Серый селен	Цепи Se _n , слабо связанные между собой	Серое твердое вещество
Te	Теллур	Цепи Te _n , слабо связанные между собой	Серое твердое вещество
Po	Полоний	Металлический кристалл	Серебристо-серый металл

Комментарии:

1) С ростом порядкового номера халькогена происходит переход от молекулярных кристаллов к ковалентным и далее к металлическим.

Ромбическая и моноклинная сера присутствуют на фазовой диаграмме серы.

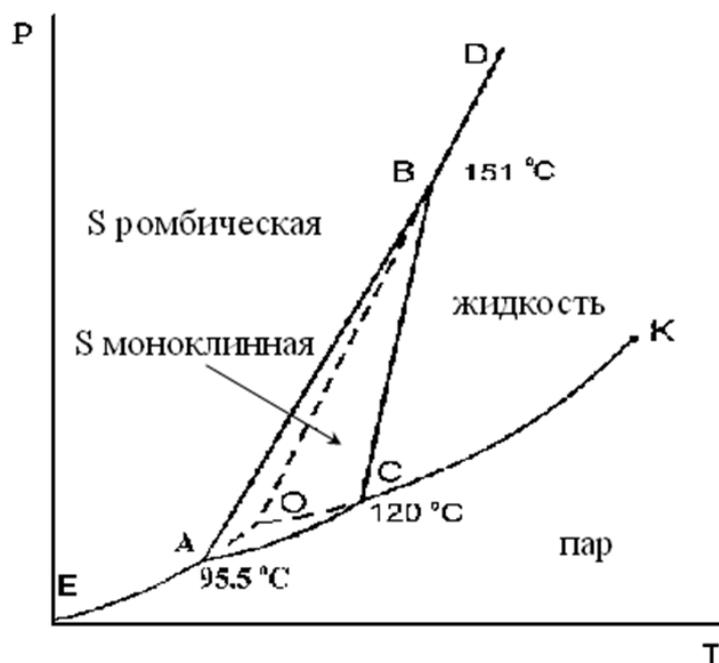
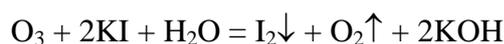


Рис. 13.1. Фазовая диаграмма серы.

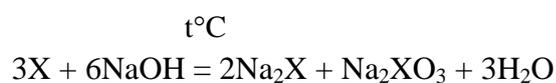
3.2. Химические свойства простых веществ

Окислительные свойства

Особенно характерны для кислорода (взаимодействует с большинством простых веществ с образованием оксидов) и в особенности озона.

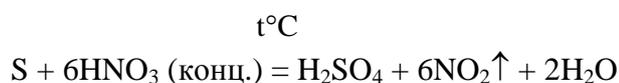
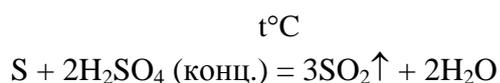


Взаимодействие со щелочами:



По сравнению с галогенами равновесие больше смещено влево, требуется длительное кипячение. Для серы также возможно образование тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

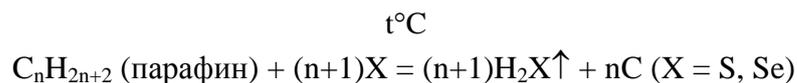
Взаимодействие с кислотами:



4. Соединения халькогенов с водородом.

4.1. Способы получения:

- Прямое взаимодействие простых веществ $H_2 + X = H_2X$ ($X = O, S$)
- Действие кислоты на соответствующие соли $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$
- Разложение солей водой $Al_2Se_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2Se\uparrow$
- Специальные методы



4.2. Физические свойства

H_2O H_2S H_2Se H_2Te



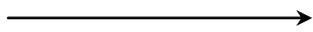
температуры плавления и кипения (H_2O – водородная связь)



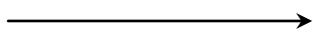
длина связи $H - X$



энергия связи $H - X$



кислотные свойства (рост длины связи, H_2O - амфотерность)



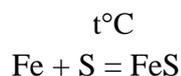
восстановительные свойства (падение электроотрицательности халькогена)

5. Сульфиды.

Сульфиды – соли сероводородной кислоты.

5.1. Методы синтеза:

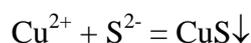
- Взаимодействие простых веществ



- Восстановление солей оксокислот



- Осаждение из раствора



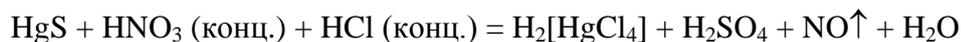
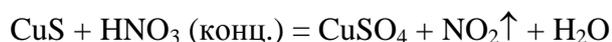
5.2. Классификация сульфидов по их растворимости в воде

Таблица 13.4. Растворимость сульфидов.

Катионы, образующие сульфиды	Растворимость сульфидов
Щелочные элементы, NH_4^+	Растворяются в холодной воде
Щелочноземельные элементы	Плохо растворяются в холодной воде, разлагаются в горячей $\text{MS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Растворяются в разбавленных кислотах-неокислителях
$\text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Растворяются в концентрированных кислотах-неокислителях
$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ag}^+$	Растворяются в концентрированной азотной кислоте
Hg^{2+}	Растворяется только в «царской водке» (HNO_3 конц. + HCl конц.)

6. Задачи

На семинаре. Расставьте коэффициенты в нижеприведенных реакциях, используя метод электронно-ионного баланса.



Домашнее задание.

1. Используя фазовую диаграмму серы, ответьте на следующие вопросы:

а) каким фазовым равновесиям соответствуют линии AE , AB , AC , BC , BD , CK ?

б) какие фазы находятся в равновесии в точках A , B , C , O ?

2. В четырех одинаковых пробирках без этикеток находятся растворы нитратов марганца, натрия, никеля и серебра. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки, используя минимальное число реагентов. Ответ поясните.

SO ₃	Белое твердое вещество	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 \text{ (катализатор V}_2\text{O}_5)$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₄
SeO ₃	Белое твердое вещество	$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{SeO}_3 + 2\text{HPO}_3$	SeO ₃ + H ₂ O = H ₂ SeO ₄
TeO ₃	Белое твердое вещество	$\text{H}_6\text{TeO}_6 = \text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Не взаимодействует

2. Оксокислоты халькогенов

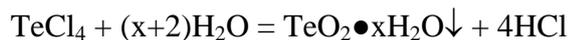
2.1. Общая характеристика и номенклатура

Таблица 14.2. Номенклатура оксокислот халькогенов

Элемент	Степень окисления	Формула кислоты	Название кислоты	Название солей
S	+4	H ₂ SO ₃	Сернистая	Сульфиты
Se	+4	H ₂ SeO ₃	Селенистая	Селениты
Te	+4	TeO ₂ •xH ₂ O	Теллуристая	Теллуриты
S	+6	H ₂ SO ₄	Серная	Сульфаты
Se	+6	H ₂ SeO ₄	Селеновая	Селенаты
Te	+6	H ₆ TeO ₆	Ортотеллуровая	Ортотеллураты

2.2. Синтез оксокислот халькогенов и их солей

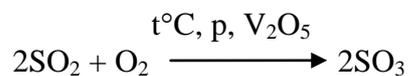
X(+4)



X(+6)

H₂SO₄ – два основных способа:

а) контактный:



$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ (реально растворяют SO_3 в H_2SO_4 , а затем разбавляют образующийся олеум водой)

б) нитрозный



Нитрозный способ проще, но полученная таким образом серная кислота менее концентрированная и содержит больше примесей.

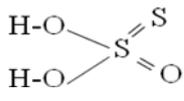
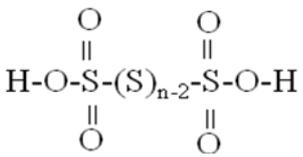
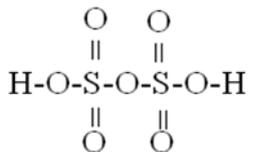


2.3. Строение оксокислот халькогенов



2.4. Другие оксокислоты серы и их соли.

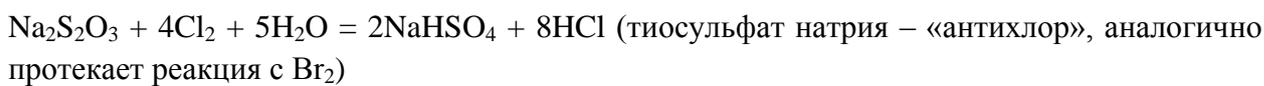
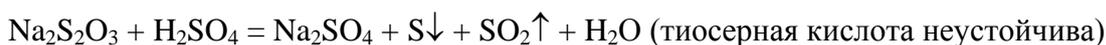
Таблица 14.3. Другие оксокислоты серы.

Формула кислоты	Название кислоты	Строение	Название солей
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная		Тиосульфаты
$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$	Полиотионовые		Полиотионаты
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Дисерная		Дисульфаты

H_2SO_5	Пероксомоносерная (кислота Каро)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H-O-O-S} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Пероксомonosульфаты
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Пероксодисерная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H-O-S-O-O-S-O-H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Пероксодисульфаты

2.5. Синтез и свойства оксокислот серы и их солей

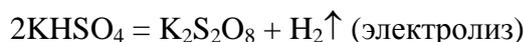
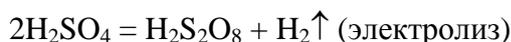
Тиосульфаты – восстановительные свойства



Дисульфаты – термическое разложение



Пероксокислоты – окислительные свойства



$E^0 (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ В}$ – пероксодисульфаты являются одними из сильнейших кислородсодержащих окислителей

3. Закономерности изменения свойств оксокислот серы.

- Сила кислот: H_2SO_4 сильнее H_2SO_3 , так как в H_2SO_4 больше концевых (негидроксильных) атомов кислорода.

- Окислительная способность: H_2SO_3 более сильный окислитель в растворах одинаковой концентрации, чем H_2SO_4 (в H_2SO_3 меньше степень экранирования атома серы). Например, разбавленная H_2SO_4 не взаимодействует с H_2S , а для H_2SO_3 идет реакция $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

4. Оксохлориды серы.

Таблица 14.4. Синтез и свойства оксохлоридов серы.

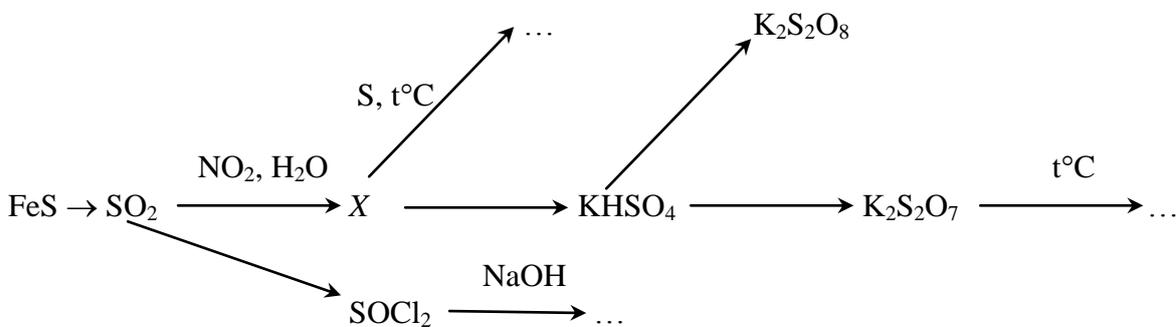
Формула	Название	Строение	Получение	Взаимодействие со щелочью
SOCl_2	Хлористый тионил (хлорид тионила)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{S} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 =$ $= \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$	$\text{SOCl}_2 + 4\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
SO_2Cl_2	Хлористый сульфурил (хлорид сульфурила)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} = \text{O} \\ \\ = \text{O} \end{array}$	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ (катализатор камфора)	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

5. Задачи.

На семинаре. Используя в качестве единственного источника серы BaSO_4 , предложите способ получения тиосульфата натрия. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание.

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой и укажите условия проведения реакций.



X – вещество, содержащее серу.

2. Используя приведенную на рисунке диаграмму Фроста для серы, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

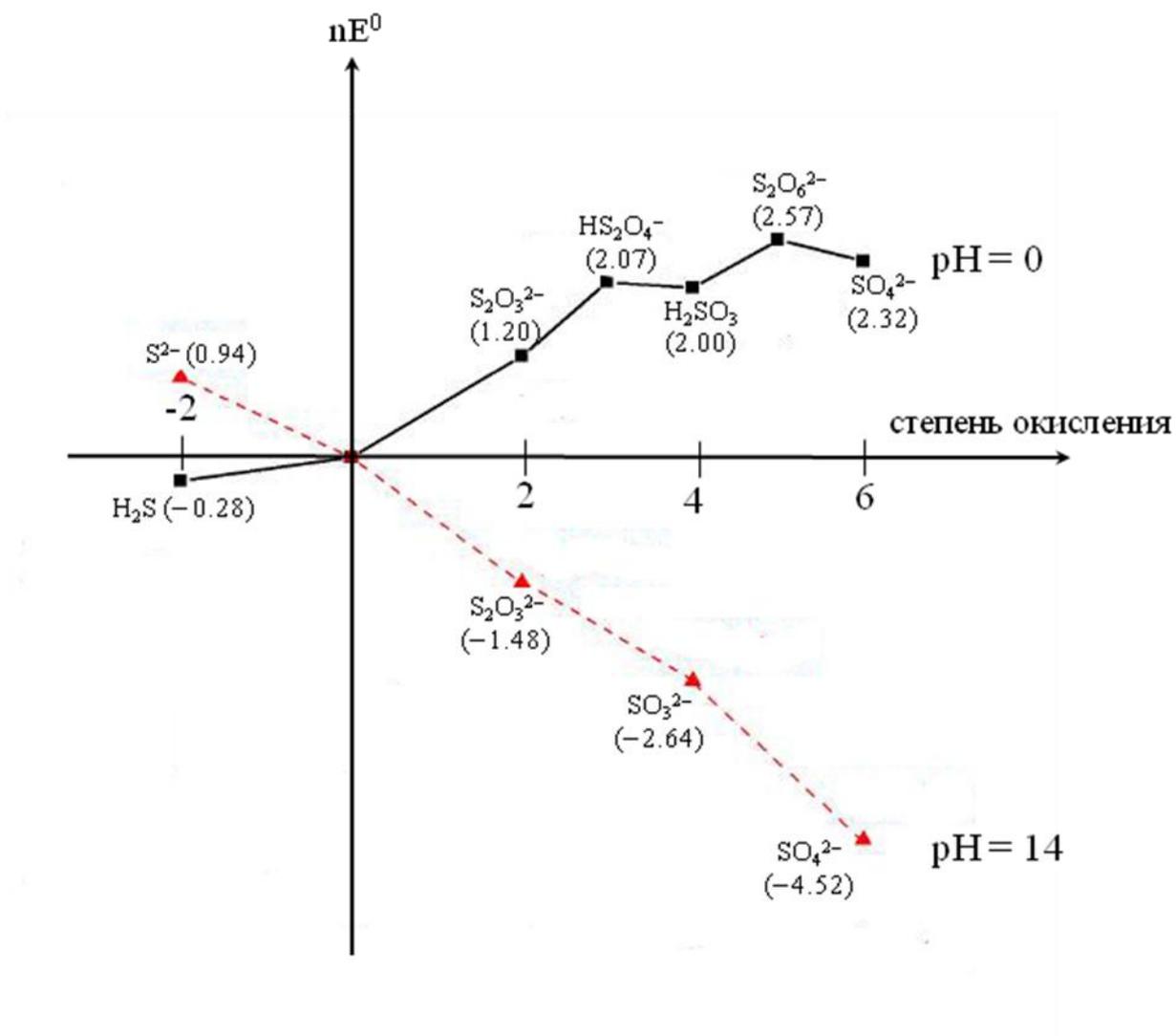


Рис. 14.1. Диаграмма Фроста для серы.

- 1) Укажите формы серы, неустойчивые к диспропорционированию в кислой среде, укажите продукты реакций диспропорционирования.
- 2) В какой среде сера в степени окисления -2 является более сильным восстановителем?
- 3) Какая форма серы является наиболее сильным окислителем в кислой среде?

Семинар 15. Пниктогены – 1.

План семинара.

1. Общая характеристика.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Простые вещества. Физические и химические свойства.
4. Соединения с водородом состава XH_3 .
5. Другие соединения азота с водородом
6. Задачи.

1. Общая характеристика.

7N ${}^{15}P$ ${}^{33}As$ ${}^{51}Sb$ ${}^{83}Bi$	конфигурация [благородный газ] ns^2np^3
—————→	атомные и ионные радиусы
←—————	первая энергия ионизации
←—————	электроотрицательность

Особенности химии пниктогенов:

- а) изменение свойств простых веществ от типичного неметалла (N_2) до типичного металла (Bi);
- б) большое разнообразие степеней окисления, более характерны нечетные степени окисления;
- в) соединения пниктогенов в отрицательных степенях окисления, а также соединения фосфора в положительных степенях окисления, отличных от максимальной, являются сильными восстановителями.
- г) сильные окислительные свойства соединений Bi(+5), обусловленные эффектом инертной $6s^2$ – пары.

Таблица 15.1. Энергии связей «пниктоген-пниктоген» (кДж/моль).

	N	P	As	Sb	Bi
X-X	160	209	146	121	104
X≡X	942	480	380	295	192

Выводы:

- 1) Для азота $E(X\equiv X) > 3E(X-X)$, для остальных пниктогенов $E(X\equiv X) < 3E(X-X)$, т.е. для азота предпочтительно образование тройной связи (молекула N_2 отличается высокой прочностью и химической инертностью), а для остальных пниктогенов – катенация.
- 2) Для фосфора катенация менее характерна, чем для серы, по-видимому, это связано с большей склонностью фосфора к образованию связей P - O (энергия связи P - O равна 407 кДж/моль, энергия связи S - O составляет 265 кДж/моль).

2. Нахождение в природе и получение.

Пниктогены встречаются в природе как в свободном виде, так и в виде соединений.

Азот: N_2 (основной компонент воздуха), нитраты KNO_3 (калийная селитра), $NaNO_3$ (чилийская селитра), органические соединения (белки).

Фосфор: $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорит), $3Ca_3(PO_4)_2 \bullet CaA_2$

(A = F фторапатит, A = OH гидроксопатит).

Мышьяк, сурьма, висмут – сульфиды X_2S_3 .

Получение простых веществ

Таблица 15.2. Получение простых веществ пниктогенов

Пниктоген	В промышленности	В лаборатории
N	Сжижение воздуха	$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ C} N_2\uparrow + 2H_2O$ $2NaN_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2Na + 3N_2\uparrow$ (подушки безопасности автомобилей)
P	$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{t^\circ C} P_4\uparrow + 6CaSiO_3 + 10CO\uparrow$	Используют фосфор, полученный в промышленности.
As, Sb, Bi	$2X_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2X_2O_3 + 6SO_2$ $X_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ C} 2X + 3CO$	$Sb_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ C} 2Sb + 3CO\uparrow$ $Bi_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2Bi + 3H_2O$

3. Простые вещества. Физические и химические свойства.

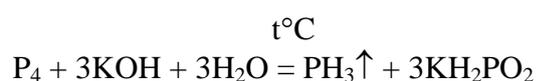
3.1. Простые вещества, образуемые пниктогенами, и их физические свойства

Таблица 15.3. Свойства простых веществ пниктогенов.

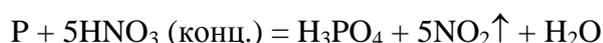
Элемент	Простое вещество	Строение	Физические свойства
N	Азот	Молекулы N ₂ (N≡N)	Газ без цвета и запаха
P	Белый фосфор	Молекулы P ₄	Белое легкоплавкое вещество
P	Красный фосфор	Слои трубок P ₈ и P ₉	Красное твердое вещество
P	Черный фосфор	Гофрированные слои из циклов P ₆	Черное твердое вещество
As	Желтый мышьяк	Молекулы As ₄	Желтое твердое вещество
As	Серый мышьяк	Гофрированные слои из циклов As ₆	Серое твердое вещество
Sb	Сурьма	Гофрированные слои из циклов Sb ₆	Серебристо-серое твердое вещество
Bi	Висмут	Металлический кристалл	Серебристо-серый металл

3.2. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие со щелочами: только фосфор



Взаимодействие с кислотами: только кислоты-окислители



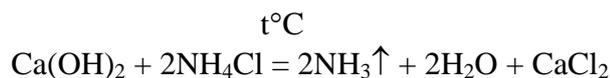
4. Соединения с водородом состава XH₃.

4.1. Способы получения:

- Прямое взаимодействие простых веществ – только для синтеза аммиака



- Действие основания на соответствующие соли



- Разложение пниктогенидов водой



- Восстановление оксосоединений



- Взаимодействие белого фосфора со щелочью (см. выше).

4.2. Физические свойства

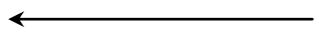
NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3 (BiH_3 крайне неустойчив)



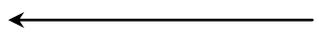
температуры плавления и кипения (NH_3 – водородная связь)



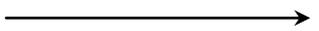
длина связи Н – Х



энергия связи Н – Х



основные свойства (донорные свойства электронной пары)



восстановительные свойства (падение электроотрицательности пниктогена)

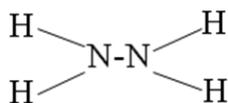
4.3. Особенности XH_3

1) Диссоциация NH_3 протекает по уравнению $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NH}_3\bullet\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (молекул « NH_4OH » нет, водный раствор аммиака принято записывать в виде $\text{NH}_3\bullet\text{H}_2\text{O}$).

2) PH_3 образует соли только с самыми сильными кислотами (HI , HClO_4). Эти соли нацело разлагаются водой.

5. Другие соединения азота с водородом

5.1. Гидразин N_2H_4



Получение прямым взаимодействием простых веществ невозможно

Процесс Рашига: $2\text{NH}_3 + 2\text{NaOCl} = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Особенности проведения процесса: необходимо «тормозить» реакцию на стадии образования гидразина и не допускать его дальнейшего окисления до азота:

а) холод;

б) желатин – уменьшение скорости диффузии ионов тяжелых металлов, которые катализируют распад гидразина;

в) связывание гидразина кетонами (соединения $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) с образованием гидразонов $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$

Физические свойства: бесцветная жидкость.

Химические свойства

а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак (меньше донорных атомов водорода), два ряда солей (соли гидразония)



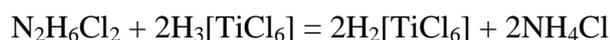
б) Окислительно-восстановительные свойства.

Более сильный восстановитель, чем аммиак

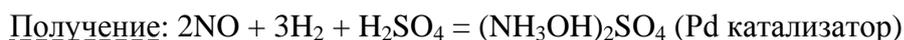
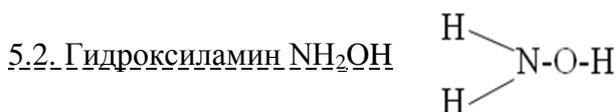


Сравните: $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

С сильными восстановителями – окислительные свойства



в) Горение $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (N_2H_4 и его органические производные – ракетное топливо)



Физические свойства: белое твердое вещество

Химические свойства

а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак и гидразин (соли гидроксиламмония).

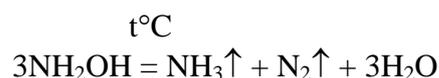


б) Окислительно-восстановительные свойства: двойственность

Восстановительные свойства – может окисляться как до N_2 , так и до N_2O (в NH_2OH уже есть связь N - O)

Окислительные свойства – восстанавливается до NH_3

в) Термическая нестабильность, разлагается со взрывом



5.3. Сопоставление свойств водородных соединений азота



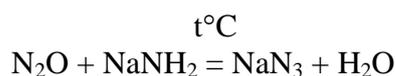
← основные свойства

(донорная способность групп меняется следующим образом $3\text{H} > 2\text{H} + \text{NH}_2 > 2\text{H} + \text{OH}$)

→ восстановительные свойства (чем ближе к N_2 , тем больше выражены восстановительные свойства)

5.4. Азидоводород HN_3 $\text{H}-\text{N}=\text{N} \Rightarrow \text{N}$

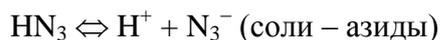
Получение:



Физические свойства: бесцветная жидкость

Химические свойства

а) Кислотные свойства – кислота (азотистоводородная) средней силы (как уксусная)



б) Окислительно-восстановительные свойства: сильный окислитель, смесь « $\text{HN}_3\text{-HCl}$ » аналогична «царской водке»

в) Азиды – термическая диссоциация на металл и N_2 $\text{M}(\text{N}_3)_x = \text{M} + 3x/2 \text{N}_2\uparrow$

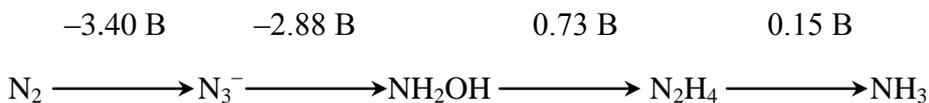
M – щелочной металл – спокойное разложение.

M – тяжелый металл – разложение со взрывом – детонаторы.

6. Задачи.

На семинаре.

Используя представленную диаграмму Латимера для азота, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:



- 1) Какой среде (кислой или щелочной) соответствует диаграмма?
- 2) Рассчитайте E^0 ($\text{N}_3^-/\text{N}_2\text{H}_4$).
- 3) Устойчив ли гидразин к диспропорционированию? Если нет, то укажите наиболее вероятные продукты диспропорционирования.

Домашнее задание.

1. При пропускании избытка хлора в водный раствор хлорида гидроксиламмония протекает реакция $2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

- 1) По приведенным ниже данным оцените ΔG^0 и константу равновесия реакции.
- 2) Зная, что E^0 (Cl_2/Cl^-) = 1.36 В, оцените E^0 ($\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+$)

	N_2 (г)	Cl^- (р-р)	NH_3OH^+ (р-р)	Cl_2 (г)	H_2O (ж)
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	0	-167	-98	0	-286
S^0_{298} , Дж/моль•К	200	57	167	223	70

2. Рассчитайте энергию связи N - N в молекуле гидразина, если стандартные энтальпии образования газообразных аммиака и гидразина равны -46.2 и 95.4 кДж/моль соответственно. Энтальпии диссоциации молекул водорода и азота равны 431 и 950 кДж/моль соответственно.

Семинар 16. Пниктогены – 2.

План семинара.

1. Оксиды пниктогенов.
2. Оксокислоты пниктогенов.
3. Получение и свойства нитратов.
4. Закономерности изменения свойств оксокислот азота и фосфора.
5. Особенности химии висмута.
6. Задачи.

1. Оксиды пниктогенов.

1.1. Общие особенности:

- прямой синтез из простых веществ невозможен (за исключением NO в специфических условиях: электрическая дуга, температура 2000°C);
- несколько более устойчивы, чем оксиды галогенов, но при нагревании также склонны к диссоциации на простые вещества;
- характерны окислительные свойства.

1.2. Получение и свойства оксидов азота и фосфора

Таблица 16.1. Оксиды азота и фосфора.

Оксид	Физические св-ва	Синтез	Отношение к воде
N ₂ O	Бесцветный газ	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Не взаимодействует
NO	Бесцветный газ	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 (30\%) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NO}\uparrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO}\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ <p>(катализатор Pt/Rh)</p>	Не взаимодействует

N_2O_3	Синяя жидкость	$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ (ниже $0^\circ C$)	$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$
NO_2 (N_2O_4)	Бурый газ, бесцветная жидкость (димер)	$Cu + 4HNO_3$ (конц.) = $Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$ $t^\circ C$ $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$ $2NO + O_2 = 2NO_2$	$2NO_2 + H_2O$ (хол) = $HNO_2 + HNO_3$
N_2O_5	Белое твердое вещество	$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$	$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$
P_2O_3 (P_4O_6)	Белое твердое вещество	$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$ (недостаток O_2)	$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$
P_2O_5 (P_4O_{10})	Белое твердое вещество	$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$	$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

2. Оксокислоты азота и фосфора.

2.1. Общая характеристика и номенклатура.

Таблица 16.2. Номенклатура оксокислот азота и фосфора.

Элемент	Степень окисления	Формула кислоты	Название кислоты	Название солей
N	+3	HNO_2	Азотистая	Нитриты
N	+5	HNO_3	Азотная	Нитраты
P	+1	H_3PO_2	Фосфорноватистая	Гипофосфиты
P	+3	H_3PO_3	Фосфористая	Фосфиты
P	+5	HPO_3	Метафосфорная	Метафосфаты
P	+5	H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфаты
P	+5	$H_4P_2O_7$	Пирофосфорная	Пирофосфаты

2.2. Синтез, строение и свойства оксокислот азота и фосфора и их солей.

Таблица 16.3. Получение и свойства оксокислот азота и фосфора.

Кислота	Синтез	Строение	Свойства
HNO ₂	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{HNO}_2$	H-O-N=O	Слабая кислота, сильный окислитель
HNO ₃	$4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ $\text{KNO}_3 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3\uparrow$		Сильная кислота, сильный окислитель
H ₃ PO ₂	$2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_2$		Одноосновная кислота, сильный восстановитель
H ₃ PO ₃	$\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$		Двухосновная кислота, восстановитель
H ₃ PO ₄	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 3\text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4$		Трехосновная кислота, окислительные свойства нехарактерны
H ₄ P ₂ O ₇	$2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (200-250°C)		Четырехосновная кислота, окислительные свойства нехарактерны
HPO ₃ [(HPO ₃) _n]	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (350-400°C)	Циклическая (n=3) или линейная (n=∞)	Сильная кислота, окислительные свойства нехарактерны

Тример метафосфорной кислоты $(\text{HPO}_3)_3$ имеет следующее строение:

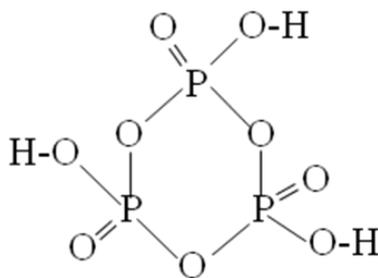
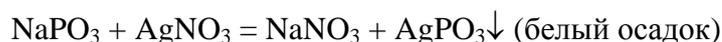
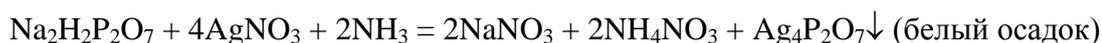
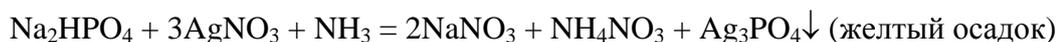
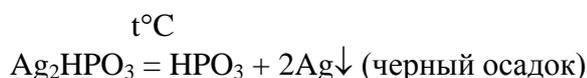
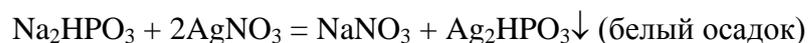


Рис. 16.1. Строение тримера метафосфорной кислоты.

2.3. Особенности оксокислот пниктогенов

- Так как максимальная валентность азота равна четырем, то в структурной формуле азотной кислоты изображают либо донорно-акцепторную связь $\text{N} \rightarrow \text{O}$, либо две равнозначные связи $\text{N}-\text{O}$, имеющие кратность 1.5.
- Во всех оксокислотах фосфора атом фосфора в молекуле окружен четырьмя соседними атомами.
- Обратите внимание, что фосфорноватистая и фосфористая кислоты (несмотря на число атомов водорода в формулах!) одно- и двухосновная соответственно и содержат связи $\text{P}-\text{H}$.
- Различие свойств оксокислот фосфора удобно иллюстрировать на примере взаимодействия их солей с раствором нитрата серебра:



HPO_3 вызывает свертывание белка, а $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ таким свойством не обладает.

- Азотная кислота взаимодействует с металлами особым образом:
 - а) водород никогда не является основным продуктом реакции;

б) металлы окисляются до нитратов, содержащих металлы в максимально возможной степени окисления (за исключением случая очень разбавленной кислоты);

в) продукты восстановления азота определяются концентрацией кислоты и активностью металла: чем более активный металл и более разбавленная кислота, тем более низкую степень окисления имеет восстановленный азот.

2.4. Основные продукты восстановления азотной кислоты при ее взаимодействии с металлами

Таблица 16.4. Основные продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами.

Концентрация кислоты	Металл	Основной продукт восстановления	Примечание
60% и выше «концентрированная»	Любой	NO_2	Пассивация (Fe, Cr, Al, V и др.) – реакция идет только при нагревании
20-60% «разбавленная»	Любой	NO	
<20%	Правее H_2	Реакция почти не идет	
10-20%	Левее H_2	N_2O или N_2	
<10% «очень разбавленная»	Левее H_2	NH_4NO_3	Образуются низшие нитраты, например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$

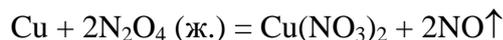
Примечание: термины «левее H_2 » и «правее H_2 » означают расположение металлов в ряду напряжений

- Многие неметаллы (S, C, P, As, Si) окисляются концентрированной азотной кислотой до оксокислот, содержащих неметалл в высшей степени окисления, азотная кислота при этом восстанавливается до NO_2 .
- «Царская водка» - смесь концентрированных HCl и HNO_3 окисляет даже золото. В этой смеси HNO_3 действует как окислитель, а HCl – как комплексообразователь. Еще более мощным агентом является смесь $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

3. Получение и свойства нитратов.

3.1. Синтез безводных нитратов действием жидкого NO_2 (N_2O_4).

- Подбор растворителя, способствующего автоионизации N_2O_4 по уравнению $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$
- Нитрующим агентом является ион NO_3^- , окислителем – ион NO^+ .
- Суммарное уравнение реакции взаимодействия металла (например, меди) с жидким N_2O_4 выглядит следующим образом:



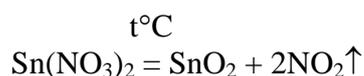
- Получить безводные нитраты нагреванием их водных растворов часто невозможно вследствие гидролиза и термического разложения нитратов металлов.

3.2. Основные продукты термического разложения различных нитратов

Таблица 16.5. Основные продукты разложения нитратов.

Катион, образующий нитрат	Продукты термического разложения
Активные металлы (щелочные и щелочноземельные)	$\text{M}(\text{NO}_2)_x + \text{O}_2$
Металлы средней активности (Mg-Cu включительно)	$\text{M}_x\text{O}_y + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
Малоактивные металлы (правее Cu)	$\text{M} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
NH_4^+	N_2O (внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция)

Замечание: степень окисления металла в оксиде M_xO_y может быть выше, чем в исходном нитрате, так как при разложении нитрата одновременно образуется кислород



4. Закономерности изменения свойств оксокислот азота и фосфора.

Пара $\text{HNO}_2 - \text{HNO}_3$: HNO_3 более сильная кислота, а HNO_2 более сильный окислитель (аналогия с парами $\text{HOCl} - \text{HClO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$).

Кислоты фосфора: окислительные свойства нетипичны. Восстановительные свойства: чем больше связей P-H в молекуле кислоты (т.е. чем ниже степень окисления

фосфора), тем более выражены восстановительные свойства. Следовательно, восстановительные свойства изменяются следующим образом: $\text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$.

Сила кислот фосфора. Кислота тем сильнее, чем меньше кислотных атомов водорода приходится на один концевой атом кислорода. Для кислот H_3PO_n чем ниже степень окисления фосфора, тем сильнее кислота, то есть сила кислот соотносится следующим образом (в скобках указано число кислотных атомов водорода на один концевой атом кислорода):



Для кислот фосфора в степени окисления +5 сила кислот изменяется следующим образом:



Оксокислоты азота и фосфора: оксокислоты азота, как правило, более сильные кислоты и более сильные окислители, чем соответствующие оксокислоты фосфора (электроотрицательность азота больше, чем фосфора).

5. Особенности химии висмута.

5.1. Висмут – типичный металл, в ряду напряжений располагается правее водорода, поэтому взаимодействует только с кислотами-окислителями.

5.2. Гидроксид висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ является основанием и не взаимодействует со щелочами. Соли Bi^{3+} подвергаются сильному гидролизу: $\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$

5.3. Соединения $\text{Bi}(+5)$ – сильнейшие окислители (эффект инертной $6s^2$ -пары вследствие ее прочного связывания с атомным ядром) и устойчивы только в щелочной среде.

Самое распространенное соединение – висмутат калия.

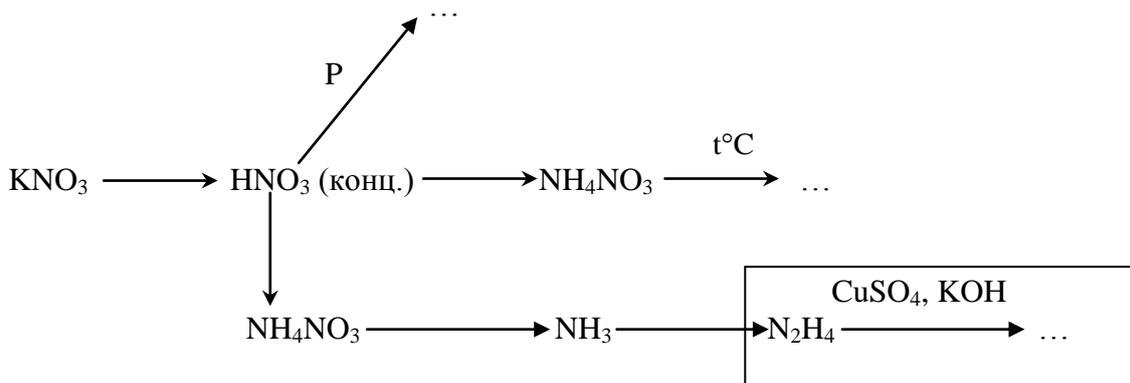


6. Задачи.

На семинаре. В четырех одинаковых пробирках находятся растворы следующих солей: NaNO_2 , NaH_2PO_2 , Na_3PO_4 , NaNO_3 . Используя минимальный набор реагентов, предложите алгоритм идентификации содержимого каждой из пробирок. Запишите уравнения реакций.

Домашнее задание.

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, определите неизвестные вещества и укажите условия проведения реакций. Выделенную реакцию уравнивайте методом электронно-ионного баланса.



2. Используя представленную на рисунке диаграмму Фроста для фосфора, дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

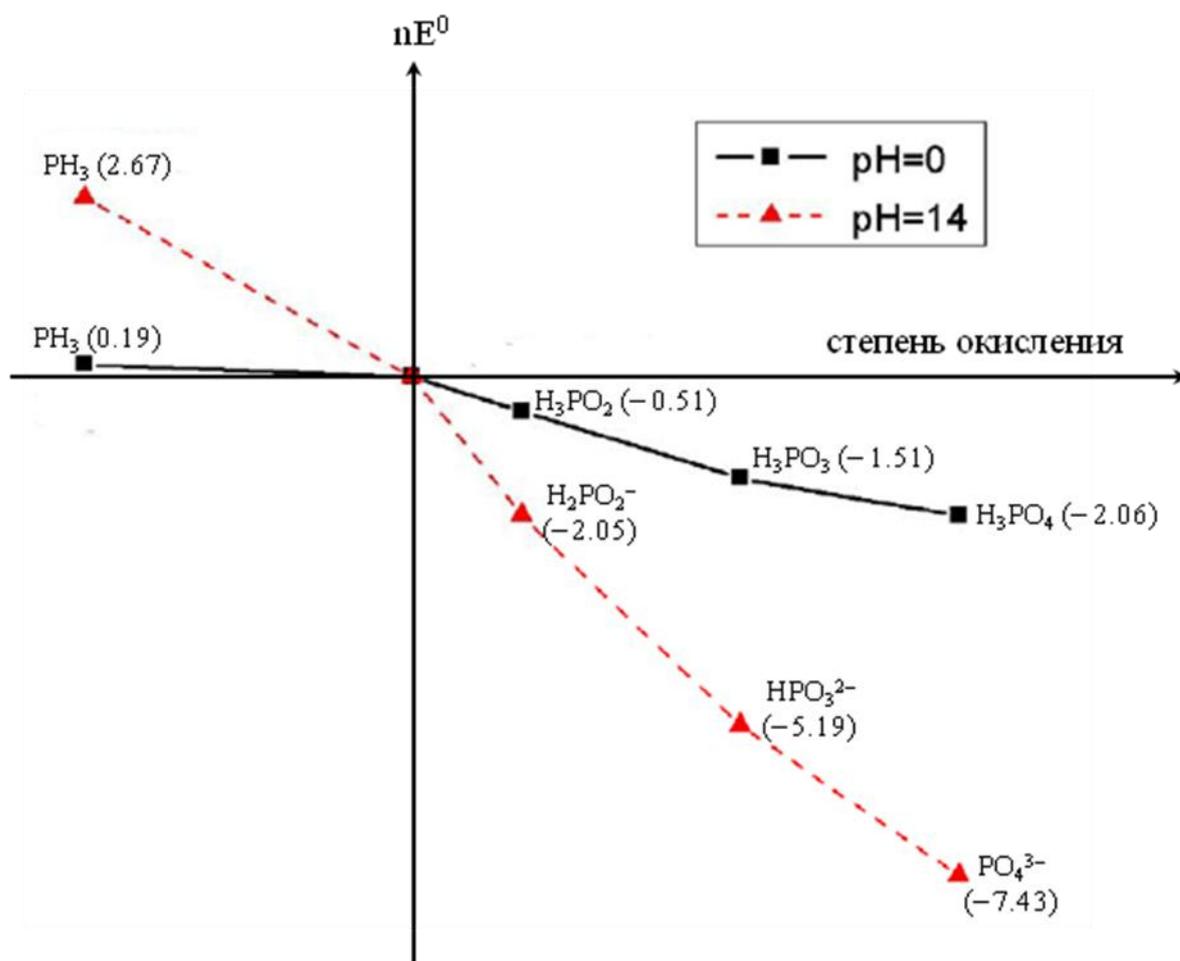


Рис. 16.1. Диаграмма Фроста для фосфора.

- 1) Устойчив ли фосфор к диспропорционированию: а) в кислой, б) в щелочной среде?
- 2) В какой среде фосфор (+3) является более сильным восстановителем?
- 3) Взаимодействует ли фосфорноватистая кислота с хлоридом никеля? ($E^0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.27 \text{ В}$).

Семинар 17. Группа углерода.

План семинара.

1. Общая характеристика.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Простые вещества. Физические и химические свойства.
4. Водородные соединения кремния, германия и олова.
5. Наиболее распространенные оксиды элементов группы углерода.
6. Особенности оксокислот углерода и кремния.
7. Особенности химии свинца.
8. Задачи.

1. Общая характеристика.

${}^6\text{C}$ ${}^{14}\text{Si}$ ${}^{32}\text{Ge}$ ${}^{50}\text{Sn}$ ${}^{82}\text{Pb}$	конфигурация [благородный газ] ns^2np^2
—————→	атомные и ионные радиусы
←—————●————→	первая энергия ионизации
←————●————→←————→	электроотрицательность

Особенности химии элементов группы углерода:

- а) Основные степени окисления +2 и +4, причем при увеличении атомного номера элемента устойчивость первой из них увеличивается, а второй – падает.
- б) Склонность к образованию ковалентных, а не ионных связей (особенно у углерода и кремния).
- в) Углерод – уникальный случай – число валентных электронов равно числу валентных орбиталей, образование четырех прочных равноценных связей С-С. Этим объясняется разнообразие и устойчивость соединений со связью С-С – предмет органической химии.
- г) Кремний – повышенная устойчивость связей Si-O (земная кора) и Si-F.
- д) Свинец – типичный металл, соединения Pb(+4) – сильные окислители (эффект инертной $6s^2$ – пары).

2. Нахождение в природе и получение.

Углерод: CO₂ (компонент воздуха), карбонаты и гидрокарбонаты (известняки, минеральные воды), органические соединения, ископаемое топливо (уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, торф), а также в свободном состоянии (графит, алмаз).

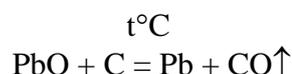
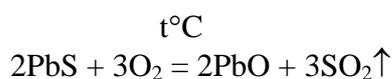
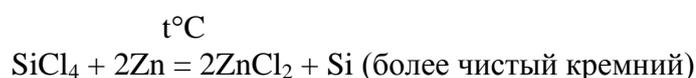
Кремний: земная кора (песок SiO₂, разнообразные силикаты и алюмосиликаты).

Германий: редок и рассеян, собственных минералов практически не образует

Олово: SnO₂ (касситерит).

Свинец: PbS (галенит).

Получение в промышленности:



3. Простые вещества. Физические и химические свойства.

3.1. Простые вещества, образуемые элементами группы углерода, и их физические свойства

Таблица 17.1. Простые вещества, образуемые элементами группы углерода.

Элемент	Простое вещество	Строение	Физические свойства
С	Графит	Слои, построенные из шестичленных колец. Слабые межслоевые связи.	Черное твердое вещество, легко расслаивается.
С	Алмаз	Бесконечная трехмерная структура, в которой каждый атом окружен четырьмя соседними в тетраэдрической координации и образует с ними прочные связи	Бесцветное очень твердое вещество

C	Фуллерен	Молекулы C ₆₀ , C ₇₀ и т.д. в форме «футбольного мяча», построенного из пяти- и шестиугольников	Черный порошок
C	Карбин	Цепи =C=C=C=C= или -C≡C-C≡C-	Черный порошок
C	Графен	Одна плоскость графита, отделенная от объемного кристалла	Прозрачное твердое вещество
Si	Кремний	Структура алмаза	Темно-серое твердое вещество
Ge	Германий	Структура алмаза	Серебристо-белое твердое вещество
Sn	Олово	Серое (структура алмаза) и белое олово	Серебристо-серый металл
Pb	Свинец	Металлический кристалл	Сине-серый металл

3.2. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие со щелочами: кремний и олово



t°C



Взаимодействие с кислотами: как правило, кислоты-окислители



$3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) + 18\text{HF} (\text{конц.}) = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6]\uparrow + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ (без HF реакция идет очень медленно из-за образования малорастворимого SiO₂)

$\text{Sn} + 2\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ (олово в ряду напряжений стоит до водорода, но процесс протекает очень медленно, так как $E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ В}$)



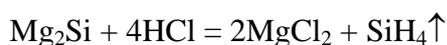
4. Водородные соединения кремния, германия и олова

4.1. Особенности:

- а) сильные восстановители;
- б) устойчивость и склонность к образованию соединений X_nH_{2n+2} с большим n резко падает от кремния к олову.
- в) получение – только косвенным путем.

Si_nH_{2n+2} – силаны – аналоги алканов

Синтез: $4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$ (сплавнение)



4.2. Свойства:

- а) самовоспламеняются на воздухе $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$
- б) взаимодействуют с водой $SiH_4 + 2H_2O = SiO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$
- в) склонны к диссоциации на простые вещества – это используется для очистки кремния

5. Наиболее распространенные оксиды элементов группы углерода.

Таблица 17.2. Оксиды элементов группы углерода.

Оксид	Физические св-ва	Синтез	Отношение к воде
CO	Бесцветный газ	$HCOOH = CO\uparrow + H_2O$ $H_2C_2O_4 = CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ В обоих случаях $t^\circ C$ и H_2SO_4 (конц.) $C + H_2O = CO + H_2$ (синтез-газ) $2C + O_2 = 2CO$ (неполное сгорание)	Не взаимодействует
CO ₂	Бесцветный газ	$C + O_2 = CO_2$	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons CO_2 \bullet H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$
SiO ₂	Белое твердое тугоплавкое вещество	Один из самых распространенных в природе минералов	Не взаимодействует

GeO ₂	Белое твердое вещество	$t^{\circ}\text{C}$ $\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$	Не взаимодействует
SnO	Сине-черное твердое вещество	$\text{Sn(OH)}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnC}_2\text{O}_4 = \text{SnO} + \text{CO}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ В обоих случаях $t^{\circ}\text{C}$ и Ar	Не взаимодействует
SnO ₂	Белое твердое тугоплавкое вещество	Основной минерал олова	Не взаимодействует
PbO	Красное или желтое твердое вещество	$t^{\circ}\text{C}$ $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2\uparrow$	Не взаимодействует
Pb ₃ O ₄	Оранжево-красный порошок	$3\text{Pb} + 2\text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 (500^{\circ}\text{C})$	Не взаимодействует
PbO ₂	Коричнево-бордовый порошок	$\text{PbO} + \text{NaOCl} = \text{PbO}_2\downarrow + \text{NaCl}$ $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Не взаимодействует

Примечания:

- молекула CO очень прочна, ее строение может быть представлено в виде $\text{C} \equiv \text{O}$
- CO проявляет донорные свойства и со многими металлами образует карбонилы $\text{M}_x(\text{CO})_y$.
- молекула CO₂ линейна и неполярна, поэтому CO₂ в меньшей степени, чем SO₂, взаимодействует с водой.
- Для SiO₂ известно множество полиморфных модификаций (кварц, кристобалит, тридимит и т.д.)
- Красная и желтая формы PbO имеют одинаковую структуру и различаются только размером частиц.
- Pb₃O₄ (сурик) можно рассматривать как двойной оксид свинца $\text{Pb}_2^{+2}\text{Pb}^{+4}\text{O}_4$

6. Особенности оксокислот углерода и кремния.

Оксокислоты: угольная H₂CO₃ и кремниевые (SiO₂•nH₂O)

Синтез: действие раствора сильной кислоты на растворимые соли (карбонаты и силикаты).

Свойства: слабые кислоты, соли сильно гидролизуются по аниону, растворимы только соли щелочных элементов.

Индивидуальные особенности:

H_2CO_3 :

- молекула крайне неустойчива, существует либо в виде ионов H^+ и HCO_3^- , либо в виде гидрата диоксида углерода $\text{CO}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$;
- известны как средние (карбонаты), так и кислые (гидрокарбонаты) соли, последние в твердом виде выделены только для щелочных элементов и легко разлагаются при нагревании $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

$\text{SiO}_2 \bullet n\text{H}_2\text{O}$:

- кислоты более устойчивы, но нерастворимы в воде, обычно выпадают в виде белого осадка переменного состава;
- кислые силикаты и силикат аммония неизвестны, существует большое разнообразие силикатов различного строения – цепочечные, каркасные, островные и др.

7. Особенности химии свинца.

7.1. Свинец – типичный металл, в ряду напряжений располагается правее водорода, поэтому взаимодействует только с кислотами-окислителями.

7.2. Гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ является основанием и не взаимодействует со щелочами.

7.3. Соединения $\text{Pb}(+4)$ – сильные окислители, устойчивы только в щелочной среде (аналогия с $\text{Bi}(+5)$).

Соединения $\text{Pb}(+4)$:

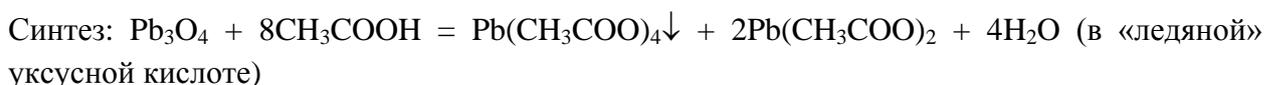
1) PbO_2 (см. выше) – сильный окислитель



2) $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ – самое устойчивое соединение $\text{Pb}(+4)$



3) Тетраацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$



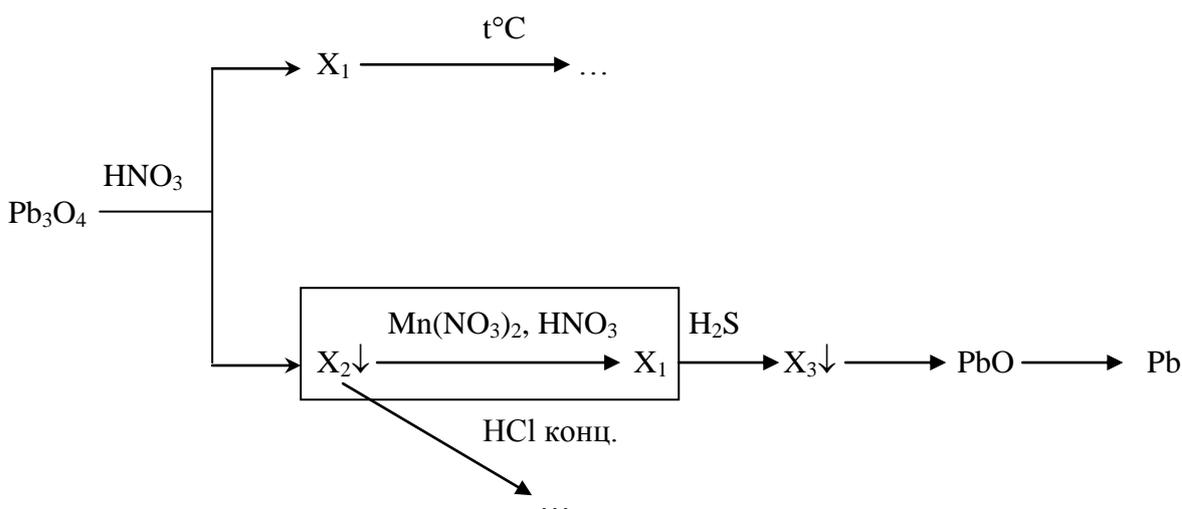
8. Задачи.

На семинаре. Предложите способ разделения смеси, содержащей кремний, олово и свинец, и выделения из нее простых веществ. Напишите уравнения необходимых реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание.

1. Будет ли выпадать осадок SnS при прибавлении к 10 мл 0.002 М раствора хлорида олова(II) 10 мл 0.002 М раствора сульфида натрия? Величины $\Delta_f G^0$ для Sn^{2+} (р-р), S^{2-} (р-р) и SnS (тв) равны соответственно -27.3 , 92.5 и -108.3 кДж/моль.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, определите неизвестные вещества и укажите условия проведения реакций. Выделенную реакцию уравняйте методом электронно-ионного баланса.



X_i – вещества, содержащие свинец.

Семинар 18. Бор и его соединения.

План семинара.

1. Особенности химии бора.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Простое вещество. Физические и химические свойства.
4. Бороводороды. Борогидриды.
5. Кислородные соединения бора.
6. Особенности галогенидов бора.
7. Задачи.

1. Особенности химии бора.

${}^5\text{B}$ – единственный неметалл среди элементов 13 группы, рассматривается отдельно.

Электронная конфигурация $[\text{He}]2s^22p^1$

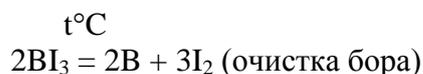
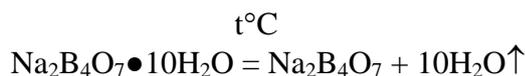
Особенности:

- а) бор находится в самом «углу» области неметаллов и в Периодической системе со всех сторон окружен элементами – металлами;
- б) основная степень окисления +3;
- в) диагональное сходство В - Si – от бора к кремнию одновременно возрастают и радиус атома, и наиболее распространенная степень окисления, т.е. отношение формального заряда атома к радиусу остается примерно постоянным, поэтому в свойствах соединений бора и кремния много общего;
- г) электрондефицитность атома бора (четыре валентные орбитали и три валентных электрона), тенденция к образованию донорно-акцепторных и многоцентровых связей;
- д) склонность к образованию ковалентных связей.

2. Нахождение в природе и получение.

В свободном виде не встречается. В земной коре присутствует в виде боратов и боросиликатов. Самые распространенные минералы бура (тинкал) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и борацит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

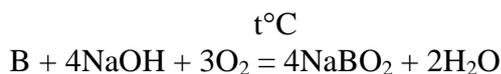
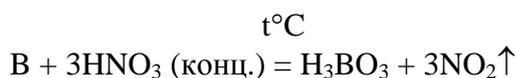
Получение



3. Простое вещество. Физические и химические свойства.

Строение и физические свойства: твердый тугоплавкий черный порошок, построен из связанных между собой икосаэдров (двенадцативершинников) B_{12} .

Химические свойства: инертность, в реакции вступает только в присутствии окислителей



4. Бороводороды. Борогидриды.

4.1. Особенности бороводородов:

- а) сильные восстановители;
- б) получение – только косвенным путем;
- в) многоэлектронные многоцентровые химические связи;
- г) большое разнообразие соединений.

Четыре основных семейства – клозо- ($[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$), нидо- (B_nH_{n+4}), арахно- (B_nH_{n+6}), гифо- (B_nH_{n+8}).

4.2. Простейший представитель – диборан B_2H_6 .

Синтез: $2\text{BF}_3 + 6\text{NaNH}_2 = \text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 6\text{NaF}$ (в эфире)

Строение: мостиковые атомы водорода, трехэлектронные трехцентровые связи В-Н-В.

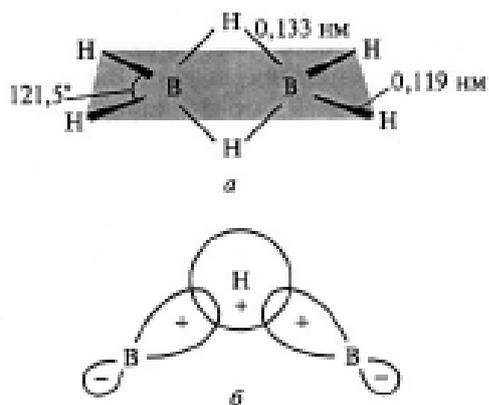


Рис. 18.1. а) Строение молекулы диборана. б) Образование трехцентровых связей В-Н-В.

4.3. Свойства боранов во многом аналогичны свойствам силанов.

а) самовоспламеняются на воздухе: $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$

б) взаимодействуют со водой: $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 \downarrow + 6H_2 \uparrow$

в) склонны к диссоциации на простые вещества.

4.4. Борогидриды. При избытке восстановителя образуются не бораны, а борогидриды (соли аниона [BH₄]⁻)

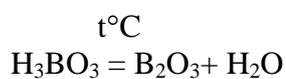
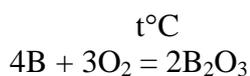


- Ион [BH₄]⁻ изоэлектронен иону NH₄⁺.
- Борогидриды – мягкие селективные восстановители.
- Разлагаются кислотами $2Na[BH_4] + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + B_2H_6 \uparrow + 2H_2 \uparrow$

5. Кислородные соединения бора.

5.1. Оксид В₂О₃: белая стекловидная масса.

Синтез



Химические свойства: кислотный оксид, медленно реагирует с водой с образованием борных кислот.

5.2. Оксокислоты бора – по свойствам схожи с кремниевыми кислотами ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Свойства:

- слабые кислоты, соли сильно гидролизуются по аниону;
- кислоты умеренно растворимы в воде.
- растворимы только соли щелочных элементов;
- кислые соли неизвестны.

Основные представители: HBO_2 (метаборная кислота), H_3BO_3 (ортоборная кислота), $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (тетраборная кислота).

5.3. Особенности отдельных кислот:

- Метаборная кислота склонна к полимеризации с образованием $(\text{HBO}_2)_n$ – аналогия с HPO_3 .
- Ортоборная кислота – кислотные свойства обусловлены не отщеплением протона, а присоединением молекулы воды: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$

5.4. Соли оксокислот бора.

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – соль тетраборной кислоты – на самом деле имеет состав $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

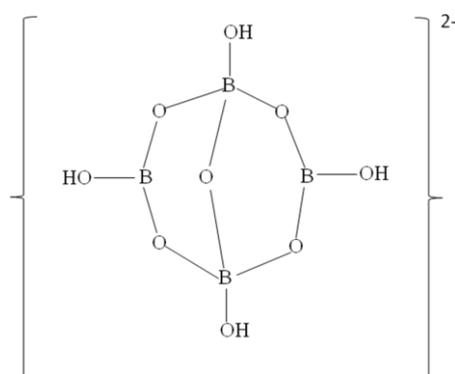
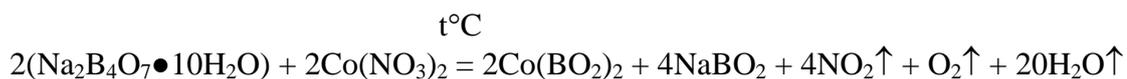


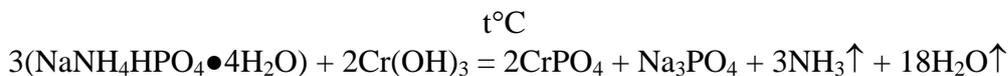
Рис. 18.2. Строение аниона $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Гидролиз буры протекает следующим образом: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{OH}^-$

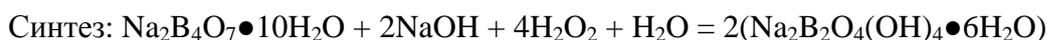
Перлы буры: стекла, окрашенные солями переходных элементов, качественное определение элементов



Аналогичным образом получают перлы фосфатов:



Пероксоборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$



Строение: анион $[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4]^{2-}$ можно представить в виде $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$

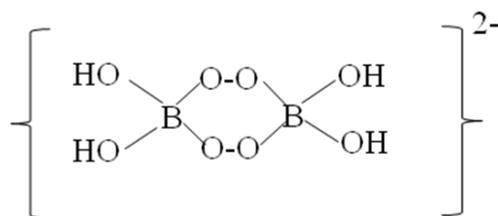


Рис. 18.3. Строение аниона $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$

6. Особенности галогенидов бора.

Общая формула галогенидов бора имеет вид BX_3

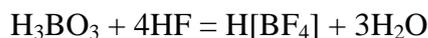
6.1. $p_\pi - p_\pi$ - связывание – взаимодействие вакантной $2p$ – орбитали атома бора и занятой электронной парой p – орбитали атома галогена по π -типу – приводит к увеличению кратности связи B-X и уменьшению ее длины.

6.2. Сильные кислоты Льюиса (особенно BF_3): $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 = \text{BF}_3 \bullet \text{NH}_3$.

6.3. Легко гидролизуются водой $\text{BX}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3\downarrow + 3\text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$)

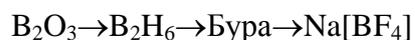
6.4. Для фтора устойчива тетрафтороборная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ – аналог $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, кислота сильная и очень ядовита.

Получение



7. Задачи.

На семинаре. Используя минимальное число стадий, осуществите превращения в соответствии с нижеследующей схемой. Напишите уравнения предложенных Вами реакций и укажите условия их проведения.



Домашнее задание.

1. Предложите несколько способов разделения смеси бора и кремния в виде простых веществ. Поясните алгоритм разделения, напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
2. Используя в качестве единственного источника бора ортоборную кислоту, предложите способ получения борогидрида лития. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Химия элементов. Т. 1, 2. – М.: Издательство Московского университета, ИКЦ «Академкнига, 2007.
2. Неорганическая химия. Под ред. академика Ю.Д. Третьякова. Т. 1, 2. – М.: Академия, 2004.
3. Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. Под ред. академика Ю.Д. Третьякова. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. – М.: Мир, 2004.
4. Е.И. Ардашникова, Г.Н. Мазо, М.Е. Тамм. Под ред. академика Ю.Д. Третьякова. Сборник задач по неорганической химии. – М.: Академия, 2008.
5. Ю.Д. Третьяков, А.В. Шевельков, Е.А. Гудилин. Иллюстративный материал к лекциям по неорганической химии для студентов 1 курса химического факультета МГУ. - <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/thermo/archive/welcome.html>
6. Е.Д. Демидова, В.Д. Долженко, К.О. Знаменков, П.Е. Казин. Иллюстративные материалы к семинарам по неорганической химии для студентов 1 курса химического факультета МГУ. - <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kazin/kazin1.pdf>
7. Дж. Эмсли. Элементы. Пер. с англ. Е.А. Краснушкиной. – М.: Мир, 1993.
8. Р. Гиллеспи, И. Харгиттай. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Пер. с англ. В.С. Мастрюкова. – М.: Мир, 1992.
9. Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова. Т. 1. – Л.: Химия, 1964.
10. К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев, В.Н. Васильева, В.П. Васильев, В.Л. Киселева, К.Н. Белоногов, В.П. Гостикин. Физическая химия. Т. 1, 2. – М.: Высшая школа, 1995.
11. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. Физическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.