

П.С. Бердоносков, В.П. Зломанов, К.О. Знаменков, 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

Одобрено методической комиссией кафедры
неорганической химии

Москва-Баку 2014

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Данное методическое пособие представляет собой переработанный сборник конспектов семинарских занятий по неорганической химии, выпущенный в 2010 г под авторством Панина Р.В. и 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. Следует отметить, что представленное пособие не является основным учебником, а только помогает усвоить материал лекций и семинаров.

После каждого семинара приводятся задачи, часть из которых предполагается разбирать непосредственно на семинаре, а часть оставить студентам в качестве домашнего задания для закрепления полученных знаний и самостоятельной подготовки.

СОДЕРЖАНИЕ

Семинар 1. Первый закон термодинамики	1
Семинар 2. Второй закон термодинамики	9
Семинар 3. Химическое равновесие	16
Семинар 4. Правило фаз. Фазовые равновесия – 1	23
Семинар 5. Правило фаз. Фазовые равновесия – 2	28
Семинар 6. Растворы.....	34
Семинар 7. Окислительно – восстановительные реакции – 1	41
Семинар 8. Окислительно – восстановительные реакции – 2	46
Семинар 9. Электронное строение атома и химическая связь–1	55
Семинар 10. Электронное строение атома и химическая связь-2.....	61
Семинар 11. Галогены – 1.....	70
Семинар 12. Галогены – 2.....	77
Семинар 13. Халькогены – 1	84
Семинар 14. Халькогены – 2	91
Семинар 15. Пниктогены – 1	98
Семинар 16. Пниктогены – 2	106
Семинар 17. Группа углерода.....	115
Семинар 18. Бор и его соединения.....	122
Дополнительные задачи на расчет концентраций растворов и рН.....	128
ЛИТЕРАТУРА	129

Семинар 1. Первый закон термодинамики

План семинара.

1. Основные понятия и определения.
2. Первый закон термодинамики.
3. Термохимия. Закон Гесса.
4. Стандартные энтальпии образования.
5. Понятие о теплоемкости.
6. Термодинамические расчеты. Энтальпийные диаграммы.
7. Домашнее задание.

1. Основные понятия и определения.

Система– часть пространства, которая составляет предмет исследований химической термодинамики. Система должна иметь реальную (или виртуальную) границу и содержать большое число молекул. То, что находится вне системы, называется **окружающей средой**.

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 определяется набором некоторых координат, или параметров состояния.

Типы координат, или параметров состояния:

- экстенсивные – зависят от количества вещества (масса, объем);

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

Функции состояния – функции координат состояния системы. Они зависят только от координат 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.

- Количество израсходованного бензина.
- Время в пути.
- Изменение географической широты местонахождения.
- Пройденное расстояние.
- Изменение высоты над уровнем моря.

2. Первый закон химической термодинамики.

2.1. Основные понятия

Вещество – это совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется следующими признаками – составом, структурой, особенностями химической связи и размером частиц.

Превращение вещества – это процесс изменения одного или нескольких его признаков. Оно сопровождается изменением энергии (ΔU) в форме передачи теплоты (Q) и совершения работы (A).

Наука, которая изучает такие изменения, называется *химической термодинамикой*. Закон превращения и сохранения энергии в указанных процессах называют *первым законом термодинамики*

$$\Delta U = Q - A \quad (1).$$

Он может быть сформулирован так: в любом процессе в закрытой системе изменение внутренней энергии (ΔU) равно количеству теплоты, сообщенной системе (Q), минус количество работы (A), совершенной системой.

Энергия – мера (эквивалент) взаимодействий частиц в системе, определяющих способность системы совершать работу.

Внутренняя энергия U – общий запас энергии системы. Он включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: атомов, ядер, молекул, электронов. Но в нее не входит кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия в поле внешних сил.

Работа А – форма передачи энергии. Работа, совершаемая системой, обусловлена взаимодействием системы с окружающей средой. Работа, производимая системой - это преодоление внешних сил по какой-то координате (например, объему V , числу молей n). В выражении (1) перед работой стоит знак минус, так как в результате совершения работы энергия системы уменьшается. Величина работы определяется суммой произведений действующих на систему сил (F) на соответствующий путь (S) $A_{\text{мех}} = \vec{F} \cdot \Delta S$. Например, работа расширения ($A_{\text{расш}}$) $A_{\text{расш}} = P \Delta V$, где P – давление, ΔV – изменение объема, химическая работа^x ($A_{\text{химическая}}$) $A_{\text{химическая}} = \mu \Delta n_i$, где μ – химический потенциал, Δn_i – изменение числа молей. Работа зависит от пути проведения процесса и поэтому не является функцией состояния.

Теплота Q – форма передачи энергии путем столкновения частиц соприкасающихся тел, то есть путем теплообмена. Условимся считать теплоту, полученную системой, положительной. Теплота зависит от пути проведения процесса и не является функцией состояния. **Теплота** – перенос энергии из-за разницы температур. Если считать температуру (T) движущей силой, энтропию (S) координатой, то $Q = T \Delta S$ можно рассматривать как «тепловую работу». Работа и теплота измеряются в тех же единицах, что и энергия. В системе СИ (МКСГ) – это джоуль (Дж). 1 кал = 4, 184 Дж.

Процесс – это изменение одной или нескольких координат. В зависимости от условий проведения различают изохорические и изобарные процессы.

2.2. Изохорические и изобарные процессы. Энтальпия.

Рассмотрим применение первого закона термодинамики (уравнение 1) к **изохорным** ($V = \text{const}$, или $\Delta V = 0$) и **изобарным** ($P = \text{const}$) процессам, в которых совершается только работа расширения ($A_{\text{расш}} = P \Delta V$).

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} = Q - P \Delta V \quad (2)$$

В изохорном процессе $V = \text{const}$; $\Delta V = 0$, поэтому и

$$\Delta U = Q_V \quad (3),$$

то есть вся теплота, подведенная к системе в изохорном процессе, идет на увеличение внутренней энергии системы. Так как теплота Q_V есть мера увеличения U , то в таком процессе работы быть не может.

В изобарном процессе $P = \text{const}$.

$$\Delta U = Q_P - P \Delta V = Q_P - P(V_2 - V_1) \quad (4),$$

то есть не вся теплота идет на увеличение внутренней энергии.

Выражение (4) перепишем в виде

$$\begin{aligned}
 Q_p &= \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = \\
 &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Удобно ввести новую функцию H

$$H = U + pV \tag{6},$$

которую называют *энтальпией*.

Энтальпия – это внутренняя энергия плюс работа расширения.

Из (5) и (6) следует, что

$$Q_p = H_2 - H_1 = H_p \tag{7},$$

то есть в изобарическом процессе ($P = const$) теплота процесса Q_p равна изменению энтальпии.

Следует отметить, что постоянство параметров, например, P , T или V в процессе означает только то, что они должны быть одинаковы в начале и в конце процесса, но не в ходе его протекания.

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).

Задача 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). Рассчитайте $Q_p - Q_v$ для реакции диссоциации молекулы водорода $H_2(g) = 2H(g)$ при температуре $1000^\circ C$.

3. Термохимия. Закон Гесса.

Термохимия – наука, изучающая тепловые эффекты химических реакций. При химических превращениях изменяется внутренняя энергия системы, поскольку отличаются энергии химической связи и внутренняя энергия исходных продуктов реакции. Изменение внутренней энергии происходит путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Последняя обычно мала. Её можно вычислить или ею пренебречь. Теплоту реакции во многих случаях можно измерить. Изучением теплот химических реакций занимается **термохимия**.

Закон Гесса: Тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Проиллюстрируем закона Гесса на примере сгорания угля (Таблица 1.3.).

Таблица 1.3. Иллюстрация закона Гесса на примере сгорания угля.

Реакция	Тепловой эффект
(1) $C + 1/2O_2 = CO$	ΔH_1
(2) $CO + 1/2O_2 = CO_2$	ΔH_2
(3) $C + O_2 = CO_2$	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 не взаимодействующих атомов – величина положительная.

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

$\Delta_f H^0_{298} = 2E_{\text{Н-О}}$ (в ходе реакции разрываются две связи и не образуется ни одной новой) = ΔH^0_{298} (дисс) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) $\text{O}_2 - \Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ (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) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) $\text{O}_2 - \Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})$,

$E_{\text{Н-О}} = [\Delta H^0_{298}$ (дисс) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \Delta H^0_{298}$ (дисс) $\text{O}_2 - \Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{г})]/2 = [436$ кДж/моль + $1/2 \cdot 495$ 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 энтальпии в процессе превращения ионной кристаллической решетки в бесконечно удаленные друг от друга не взаимодействующие газообразные ионы – величина положительная.

ΔH^0 (ат) К – энтальпия атомизации калия – изменение энтальпии в процессе атомизации калия, то есть превращения твердого калия в газообразные атомы.

ΔH^0 (дисс) Cl_2 – энергия диссоциации молекулы хлора.

I_1 (К) – первая энергия ионизации атома калия – изменение энтальпии в процессе отрыва от атома калия одного внешнего электрона.

A_e (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

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

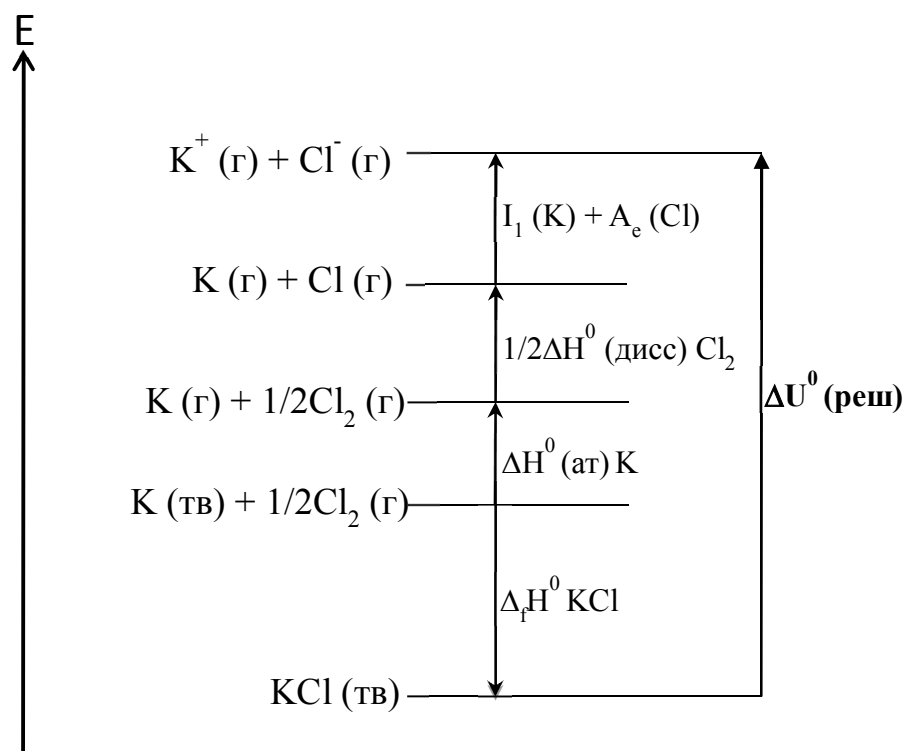


Рис. 1.1. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки хлорида калия.

7. Домашнее задание

1. Рассчитайте $\Delta U^0(\text{реш}) \text{KCl}$ (задача 6), если $\Delta_f H^0 \text{KCl} = -438$ кДж/моль, $\Delta H^0(\text{ат}) \text{K} = 89$ кДж/моль, $\Delta H^0_{298}(\text{дисс}) \text{Cl}_2 = 244$ кДж/моль (величина приводится на 1 моль молекул Cl_2), $I_1(\text{K}) = 425$ кДж/моль, $A_e(\text{Cl}) = -355$ кДж/моль.
2. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^0_{298} \text{SOCl}_2(\text{ж})$ используя данные таблицы 1.5.

Таблица 1.5. Стандартные энтальпии некоторых реакций.

Реакция	ΔH^0_{298} , кДж/моль
$2\text{P}(\text{тв}) + 5\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{PCl}_5(\text{тв})$	-892
$6\text{PCl}_5(\text{тв}) + 2\text{P}_2\text{O}_5(\text{тв}) = 10\text{POCl}_3(\text{ж})$	-308
$4\text{P}(\text{тв}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{P}_2\text{O}_5(\text{тв})$	-2988
$\text{S}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$	-297
$\text{PCl}_5(\text{тв}) + \text{SO}_2(\text{г}) = \text{POCl}_3(\text{ж}) + \text{SOCl}_2(\text{ж})$	-101

Семинар 2. Второй закон термодинамики

План семинара

1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.
2. Энтропия
3. Второй закон термодинамики. Физический смысл понятия энтропия
4. Третий закон термодинамики.
5. Оценка изменения энтропии в химических реакциях.
6. Расчет температурной зависимости энтропии вещества.
7. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса.
8. Критерии возможности самопроизвольного протекания процессов.
9. Домашнее задание.

1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Важными в химической термодинамике являются понятия самопроизвольных и несамопроизвольных процессов. Процессы самопроизвольные, или положительные протекают без воздействия извне лишь в одном направлении, система стремится к равновесию и с их помощью можно получить работу. Несамостоятельные, или отрицательные проходят только при затрате энергии извне, система удаляется от равновесия. С помощью отрицательных процессов нельзя получить работу.

2. Энтропия

Для характеристика возможности самопроизвольного протекания в изолированной системе процесса, например, химической реакции, вводится новая координата (параметр) состояния системы – энтропия (S).

Теплота (Q) в уравнении $\Delta U = Q - A$ может быть выражена в виде произведения силы F на приращение соответствующей координаты ΔS как и для различных видов работы $A = F \Delta S$:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Роль силы F играет температура T , а координаты – новая функция состояния, называемая энтропией.

На вопрос химической термодинамики - пойдет или не пойдет процесс в изолированной системе ответ следующий: процесс пойдет, т.е. $\Delta Q > 0$, если $\Delta S > 0$, то есть достаточным условием протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе является возрастание энтропии.

Некоторые самопроизвольные процессы, например, растворение ионных кристаллов (NH_4NO_3 , NH_4NCS), сопровождаются заметным охлаждением, т.е. уменьшением энергии системы. Но стремление системы к минимуму энергии – не единственная движущая сила протекания процессов (Табл.2.1.).

Таблица 2.1. Движущие силы термодинамических процессов

Движущая сила	Характеристическая величина	Направление процесса
Стремление системы к минимуму энергии	U, H, F, G	Минимум энергии
Стремление системы к беспорядку	Энтропия S	Максимум энтропии

3. Второй закон термодинамики. Физический смысл понятия энтропия

Второй закон термодинамики математически формулируется следующим образом: изменение энтропии ΔS численно равно отношению теплоты Q к температуре T протекания обратимого процесса.

$$\Delta S = Q / T .$$

В изолированной системе самопроизвольный процесс связан с увеличением энтропии. Равновесие связано с максимумом энтропии. Возникает противоречие : если для адиабатического процесса $\Delta Q = 0$, то казалось бы, что изменение энтропии должно равняться нулю $\Delta S = 0$. Но противоречия здесь нет. В изолированной системе отсутствует теплообмен только с внешней средой. Внутри же системы возможен теплообмен между отдельными её частями. В ней могут происходить необратимые процессы- диффузия, различные химические реакции и т.д.

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.

Физический смысл понятия энтропия S –это мера стремления системы к равновесию.

$$S = k \ln W,$$

где 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. Самопроизвольным процесс бывает тогда, когда конечное состояние более вероятно, чем исходное.

4. Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики формулируется следующим образом: энтропия идеального 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 энтропии, которая обусловлена дефектами.

Особенности энтропии (сравните с внутренней энергией и энтальпией):

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

5. Изменение энтропии в химических реакциях

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

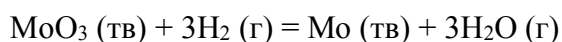
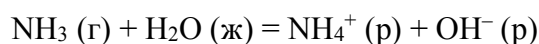
1) Агрегатное состояние веществ. $S(\text{тв}) < S(\text{ж}) < S(\text{г})$. В простейшем случае ΔS реакции > 0 , если в правой части уравнения реакции суммарное число моль газов больше, чем в левой (и наоборот).

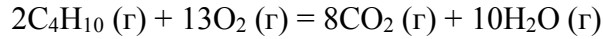
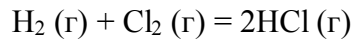
2) Сложность формулы вещества. Чем сложнее формула, тем больше энтропия : например, $S(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв})) > S(\text{FeO}(\text{тв}))$.

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:





6. Расчет температурной зависимости 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), $\delta Q = c_p dT$, откуда $dS = c_p dT/T$. Тогда на участке от T_1 до T_2 ($T_2 > T_1$), где нет фазовых переходов,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT/T.$$

$c_p \neq f(T) \Rightarrow \Delta S = c_p \ln(T_2/T_1)$ (упрощенная формула)

$$c_p = f(T) \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT/T \text{ (точная формула)}$$

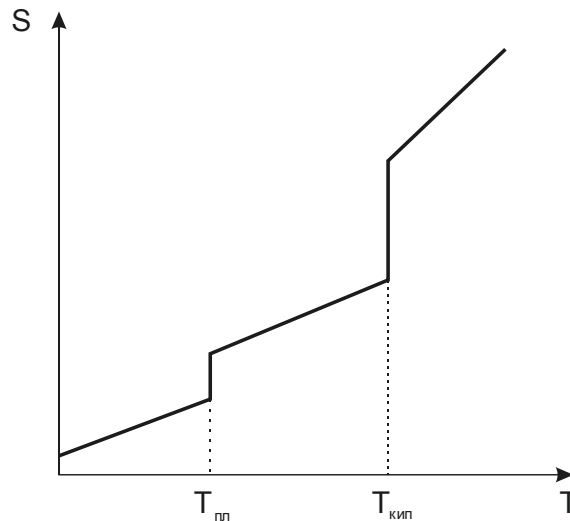


Рис. 2.1. Типичный график зависимости $S(T)$ для некоторого вещества. Вертикальные участки отвечают случаю а), наклонные – случаю б).

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

$$S(T_1) = S(0) + \int_0^{T_{\text{пл}}} c_p(m\epsilon) dT/T + \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_p(\text{жс}) dT/T + \Delta H_{\text{кип}} / T_{\text{кип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_1} c_p(\text{г}) dT/T$$

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.

7. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса

Для определения направления протекания процессов при постоянных координатах V и T или P и T нужны функции Гельмгольца $F = U - TS$ и Гиббса $G = H - TS = U + pV - TS$

Особенности энергий Гельмгольца $F = U - TS$ и Гиббса $G = H - TS$:

- TS - «связанная» энергия, которую невозможно превратить в работу, например химическую по превращению одних веществ в другие
- Разности $F = U - TS$ и $G = H - TS$: представляют ту часть энергий F или G , которые можно превратить в указанные виды работ.
- являются функциями состояния;
- невозможно вычислить абсолютные значения этих функций (так как обе включают неизвестное слагаемое U_0), можно рассчитать только величины их изменения (ΔF или ΔG).

8. 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 $\Delta S = -\text{tg } \alpha$ (α – угол между прямой и положительным направлением оси абсцисс).

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

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	+	-	Прямая 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.

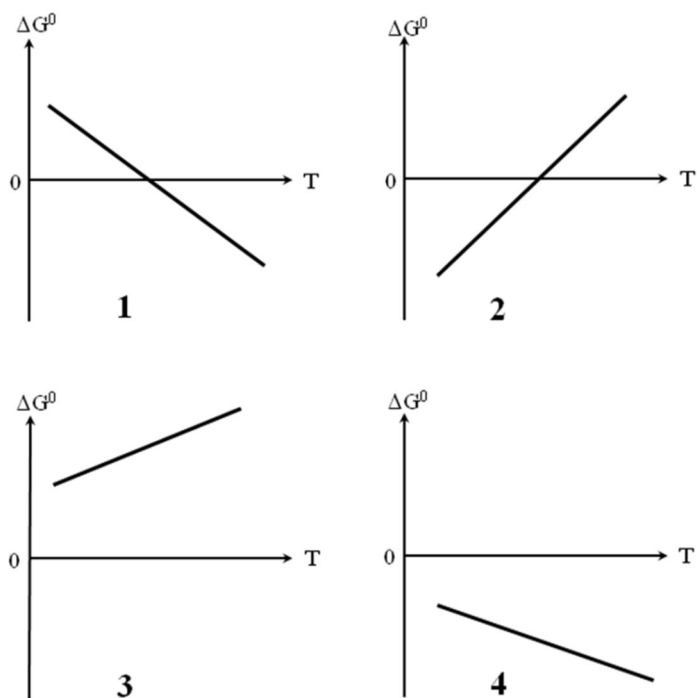
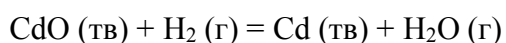


Рис. 2.2. Графики зависимости $\Delta G^0 = f(T)$, иллюстрирующие случаи 1-4 Табл. 2.3..

Задача 3. Восстановление CdO водородом протекает по реакции



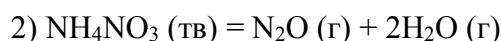
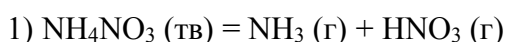
Известно, что в системе устанавливается равновесие, причем при понижении температуры в газовой смеси увеличивается содержание водорода.

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.

9. Домашнее задание

1. Для термического разложения нитрата аммония возможны два 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.

	$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{тв})$	$\text{NH}_3 (\text{г})$	$\text{HNO}_3 (\text{г})$	$\text{N}_2\text{O} (\text{г})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
$\Delta_f H^0_{298}$, 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 $2\text{NO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{NOCl} (\text{г})$ при некоторой температуре в системе устанавливается равновесие, причем при повышении температуры выход NOCl увеличивается. 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 уравнение I и II 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 уравнение 1-ого и 2 –ого законов термодинамики

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

Условие 1: T = const

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

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

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

Обобщение: $\Delta U + p\Delta V = T\Delta S$ или $\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$. Аналогичным образом можно получить, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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 химический 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 – это мера глубины протекания реакции и является величиной положительной. 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

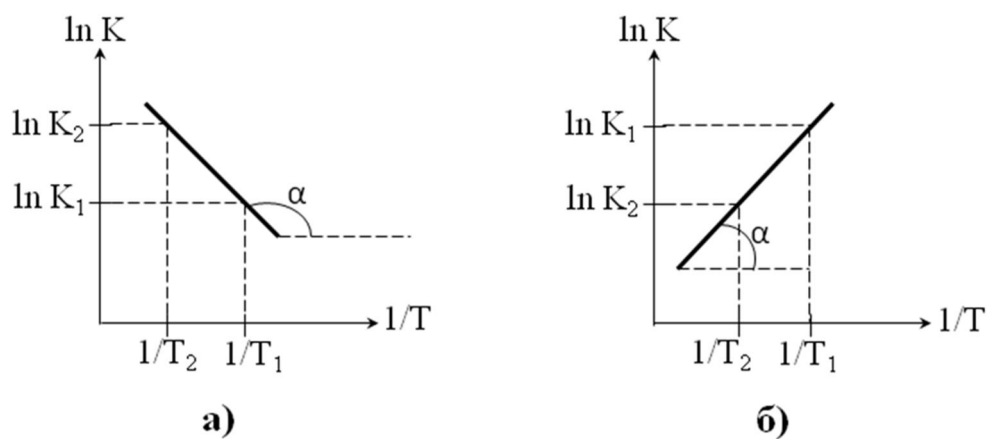


Рис. 3.1. Графики зависимости $\ln K = f(1/T)$ для обоих случаев.

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 $2\text{SO}_2 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} \Leftrightarrow 2\text{SO}_3 \text{ (г)}$ 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) ClF_3 (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?

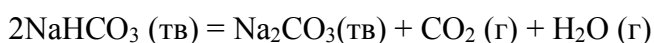
Указание: примем исходное количество вещества ClF_3 равным 1 моль. Тогда можно составить таблицу.

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 $T = 298 \text{ K}$? 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 эта реакция протекает в прямом направлении.

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 – часть системы, описываемая одним уравнением состояния.

Примеры уравнений состояния:

Для идеального газа $pV = nRT$

Для реального газа (Уравнение Ван-дер Ваальса):

$(p + n\frac{a}{V_m^2})(Vm - nb) = nRT$, где Vm — мольный объем, a и b — поправки на неидеальность.

Для вещества (уравнение Гиббса – Дюгема): $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$, n_i — число молей i -го компонента, а μ_i — его химический потенциал.

- газ + жидкость, газ + твердое тело, жидкость + твердое тело)- примеры гетерогенных смесей двух различных фаз.
- Если две части системы образуют одну фазу, то такая фаза называется раствором.

2. Правило фаз Гиббса

Фаза – совокупность частей системы, которая описывается одним и тем же уравнение состояния. (У. Гиббс).

Гомогенная система- система, состоящая из одной фазы. **Гетерогенная** система- система, состоящая из нескольких фаз. Иногда говорят, что фаза - гомогенная часть гетерогенной системы

Частицы, из которых построена система, называют **составляющими**; их число равно n . Если концентрации таких частиц связаны m -уравнениями, то число независимых составляющих, или просто **компонентов** $K = n - m$. В качестве примера рассмотрим

систему, состоящую из твердого хлорида аммония и продуктов его разложения: $\text{NH}_3_{(\text{газ})} + \text{HCl}_{(\text{газ})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})}$. В рассматриваемом случае $n = 3$; $m = 1$ и $k = n - m = 3 - 1 = 2$.

Правило фаз определяет C – число независимых параметров (координат) или **степеней свободы** c , которое можно изменять, сохраняя число фаз Φ и записывается в виде

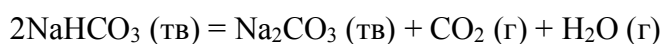
$$C = K + 2 - \Phi - \alpha \quad (1)$$

где K — число компонентов, 2- число внешних полей (тепловое T и барическое P), Φ -число фаз. α – число независимых ограничений накладываемых на **степени свободы** (координаты).

Условия равновесия фаз геометрически изображают в виде фазовых диаграмм, которые в координатах $P - T - x$, где x – мольная доля одного из компонентов, представляют условия химического взаимодействия компонентов. Выбор координат обусловлен переменными в уравнении (1), которые можно непосредственно измерить.. В однокомпонентной системе $K = 1$ и фазовую диаграмму можно представить в координатах $P - T$.

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)

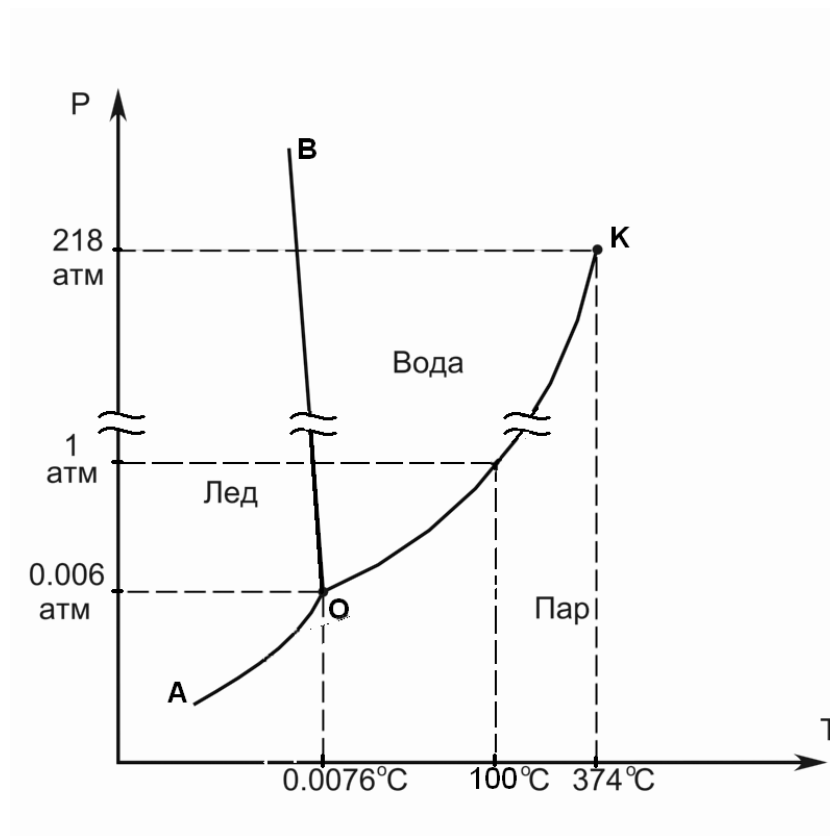


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма воды.

Температура плавления — температура при которой давление пара над твердой и жидкой фазой выравниваются.

Температура кипения — температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему.

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 + 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**).

Задача 1. По диаграмме приведенной на Рис. 4.1 а) определите число фаз и число степеней свободы в областях, соответствующих пару, жидкости и твердому состоянию; б) на линиях OA, OB и отрезке ОК. в) в точках O и K

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: $K = 2$ поэтому $C = 2 + 2 - \Phi = 4 - \Phi$, переменных оказывается три - P, T, x (мольная доля одного из компонентов) и фазовые равновесия представляются в трехмерном пространстве P - T - x . Обычно рассматривают их **сечения** ($p = \text{const}$, или $T = \text{const}$), тогда правило фаз записывается в виде $C = K + 1 - \Phi - \alpha = 2 + 2 - \Phi - 1 = 3 - \Phi$.

Рассмотрим равновесие жидкость – пар (**диаграмму кипения**) с помощью $(T - x)_p$ - сечение ($p = \text{const}$, т.е. $\alpha = 1$) фазовой диаграммы для случая неограниченного смешивания компонентов в жидкой и газовой фазах. (Рис 5.1.)

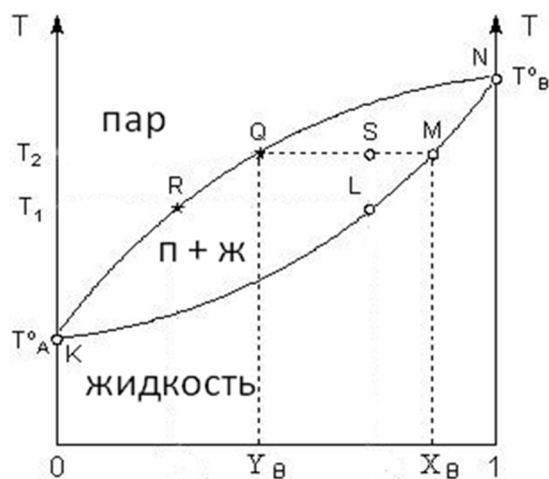


Рис. 5.1. Типичная диаграмма кипения.

Особенности:

- По форме напоминает чечевицу.

- Линия пара ($KRQN$) представляет температурную зависимость состава пара, находящегося в равновесии с жидкостью.
- Линия ликвидуса ($KLMN$) представляет температурную зависимость состава жидкости, находящейся в равновесии с паром.
- 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 (пара) в этой точке (X_B, Y_B). Количественное соотношение жидкости и пара обратно пропорционально отношению длин соответствующих частей нод ($\eta_{ж} / \eta_{п} = QS / SM$).

Описанная зависимость, как правило, встречается для идеальных растворов. В случае отклонения от идеальности на зависимости может наблюдаться максимум температуры кипения раствора.

Азеотропная смесь – раствор, при испарении которого образуется пар (V) того же состава, что и жидкость L : $x^V = x^L$.

- Азеотропная смесь – не химическое соединение, так как каждая из равновесных фаз описывается своим уравнением состояния.

В азеотропной точке выполняется дополнительное условие - состав пара равен составу жидкости $x^V = x^L$, поэтому по правилу фаз $C = 3 - \Phi - 1 = 3 - 2 - 1 = 0$

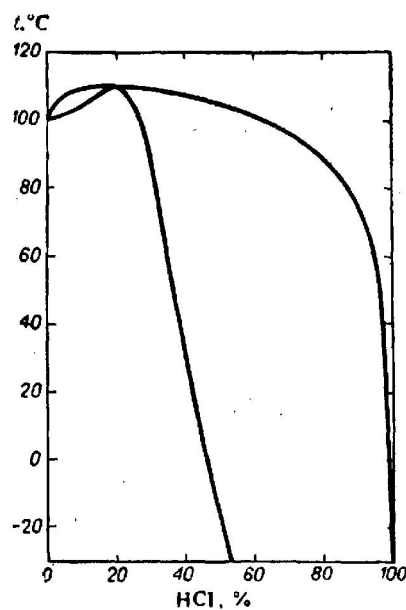


Рис. 5.2. Диаграмма кипения с азеотропом (на примере диаграммы системы HCl – H₂O).

2. Равновесие твердая фаза -жидкость

Равновесие твердая фаза –жидкость (**диаграмма плавкости**) геометрически представляется с помощью $(T - x)_p$ - сечения ($p = \text{const}$) трехмерной фазовой диаграммы.

2.1. Полное смешивание компонентов в твердой и жидкой фазах

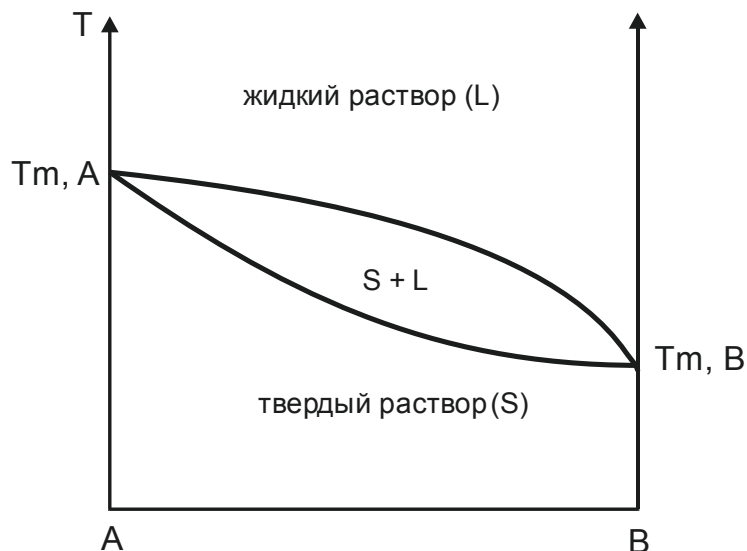


Рис. 5.3. Диаграмма системы с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах:
 $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}$

Нижняя линия – это линия солидуса, которая описывает температурную зависимость состава твердой фазы (S), находящейся в равновесии с расплавом(L). Верхняя линия – линия ликвидуса. Она описывает температурную зависимость состава твердой фазы (S), находящейся в равновесии с расплавом(L).

2.2. Полное несмешивание компонентов в твердой и жидкой фазах (Рис 5.3) – две горизонтальные линии, параллельные оси состава.

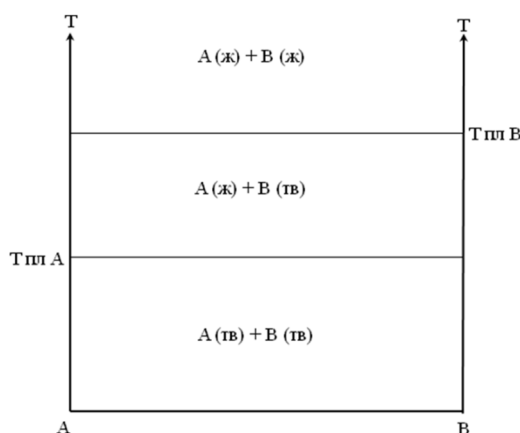


Рис. 5.3. Диаграмма плавкости с полным несмешиванием компонентов в обеих фазах.

Примером такой системы служит система ртуть — вода.

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

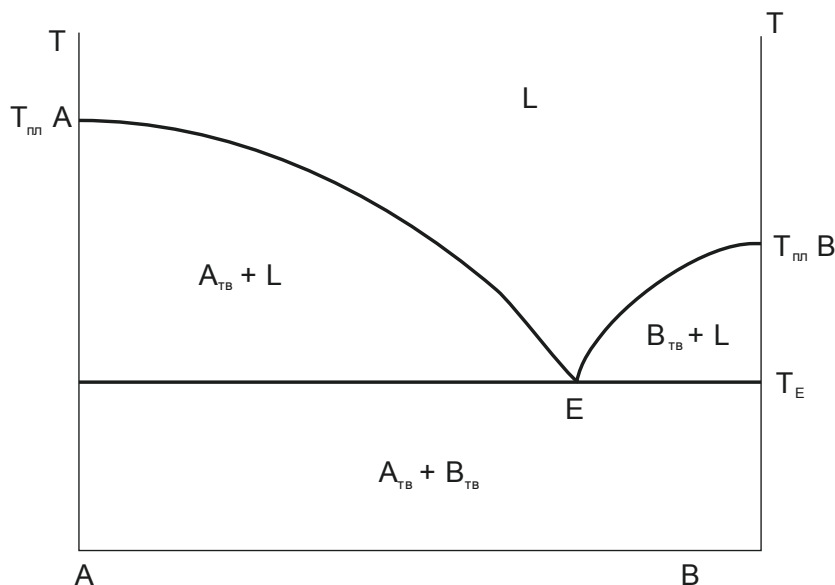


Рис. 5.4. Диаграмма плавкости с простой эвтектикой.

Особенности:

- Точка E (эвтектическая точка) – точка пересечения линий ликвидуса и солидуса, в ней сосуществуют три фазы [A (тв), B (тв) и L (жидкость)], по правилу фаз $C = 3 - 3 = 0$. Такое же число степеней свободы и на эвтектической линии (кроме точек на линиях чистых компонентов).
- Эвтектическая смесь – не химическое соединение, поскольку, так как каждая из трех фаз, участвующих в равновесии описывается своим уравнением состояния.

2.4. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы образующей химическое соединение АВ.

В координатах температура (T) - состав (x_B) фазовые равновесия в такой системе при $T = \text{const}$, представлены на рис 5.5. В этой конденсированной системе образуется химическое соединение **АВ**, растворимость компонентов в твердых фазах отсутствует. T_{mA} , T_{mB} , T_{mAB} - температуры плавления чистых компонентов и химического соединения **АВ** соответственно. Линии ликвидуса $T_{mA}E_1$, E_1T_{mAB} , $T_{mAB}E_2$, E_2T_{mB} , представляют температурную зависимость состава жидкой (**L**) фазы (расплава), из которой кристаллизуются твердые фазы S_A , S_{AB} и S_B соответственно. Буквами обозначены одно- (**S** и **L**) и двухфазные ($S_A + L$, $S_{AB} + L$, $S_B + L$, $S_A + S_{AB}$, $S_{AB} + S_B$) поля. Условно

диаграмму на рис.4 можно разделить на две диаграммы $A-AB$ и $AB-B$ с простыми эвтектиками E_1 и E_2 .

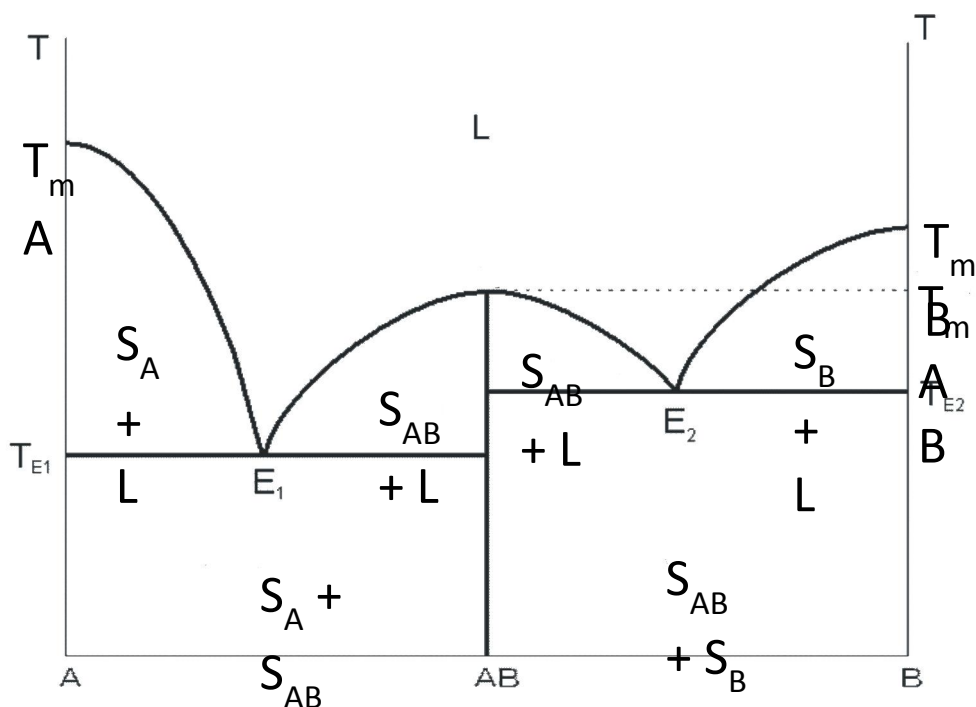


Рис.5.5. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы образующей химическое соединение AB ; $E_{A-A}^{\text{ж}} = E_{B-B}^{\text{ж}} = E_{A-B}^{\text{ж}}$; $E_{A-A}^{\text{тв}}$ и $E_{B-B}^{\text{тв}} < E_{A-B}^{\text{тв}}$

Особенности:

- В точке X (точке плавления соединения) существует дополнительное условие (состав жидкости равен составу твердого тела $x^S = x^L$, т.е. $\alpha = 1$), 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, так как все три фазы описываются своими уравнениями состояния.
- 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 кривой охлаждения с диаграммы плавкости двухкомпонентной эвтектической систем.

На кривой охлаждения 2 (Рис 5.6.) при пересечении с линией ликвидуса наблюдается излом (начинается кристаллизация).

- При пересечении же её с эвтектической линией – плато (пока кристаллизация не закончится, дальнейшее охлаждение невозможно: $C = 0$).
- На кривых охлаждения 1 и 3 в точках эвтектики (E) и плавления компонентов наблюдается плато без излома; $C = 0$

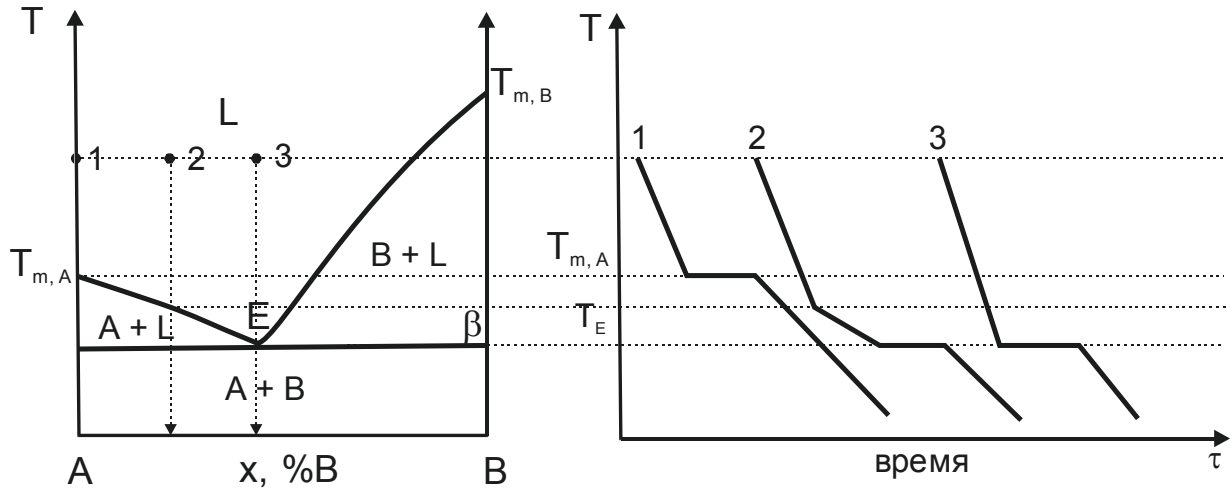


Рис 5.6 Диаграмма плавкости двухкомпонентной эвтектической системы и соответствующие кривые охлаждения

4. Домашнее задание

1. Pb и Mg образуют соединение $PbMg_2$, температура плавления которого выше температур плавления свинца и магния. 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 плавления эвтектик и 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.
2. Способы выражения концентрации растворов.
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

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 концентраций растворов

2.1. Мольная доля $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, где n_i – число моль i -ого компонента.

2.2. Мольная (молярная) концентрация c_i – число моль i -ого компонент в 1 л раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \text{ моль/л}$$

2.3. Моляльная концентрация ($m_i = \frac{n_i}{G}$ моль/кг) – число моль i -ого компонента в 1 кг

$$\text{растворителя } m_i = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot G}$$

2.4. Массовая доля w (долей или %):

$$w = \frac{m_i}{m_{p-ра}} = \frac{m_i}{m_{p-рителя} + m_{раств.в-ва}} = \frac{m_i}{V \cdot \rho} \quad , \text{ где } V - \text{ объем, а } \rho -$$

плотность раствора.

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 мольную доли, молярную концентрацию и моляльность раствора KNO_3 . Примите во внимание, что такой раствор нельзя считать разбавленным.

3. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства растворов – свойства растворов (Табл. 6.1), которые зависят только от числа частиц растворенного вещества.

Таблица 6.3. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.

	Закон	Неэлектролиты	Электролиты
1	Закон Рауля	$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{p-рителя}} = \chi$	$\frac{\Delta p}{p_0} = i\chi = \frac{in_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{p-рителя}}$
2	Следствия из закона Рауля	$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot M$ $= K \cdot g \cdot 1000 / G \cdot M_r$ $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot M$ $= E \cdot g \cdot 1000 / G \cdot M_r$	$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot M$ $\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot M$
3	Закон осмотического давления	$\pi = nRT/V = C \cdot R \cdot T$	$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$

Примечания:

- 1) Понижение давления пара растворителя над раствором называют **законом Рауля**:

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).

6) 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 для этого случая представлены в табл 6.1:

$$\Delta p_1 / p_1^0 = i x_2 \text{ (см. примечание 2)}$$

$$\Delta T_3 = i K m$$

$$\Delta T_k = i E m$$

$$\pi = i c R T$$

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 BaCl_2 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 $K = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) / a(\text{H}_2\text{O})^2 \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$

- K_w - ионное произведение воды или константа автопротолиза воды.
- При $T = 22^\circ\text{C} = 295 \text{ K}$ $K_w = 10^{-14}$.
- При нагревании степень диссоциации воды и, следовательно, величина K_w увеличиваются: для 100°C $K_w = 10^{-12}$.

4.2. Водородный показатель: $pH = -\lg [H_3O^+]$

Таблица 6.3. Диапазоны pH для различных сред.

Среда	Соотношение $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$	Диапазон pH
Нейтральная	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$pH = 7$
Кислая	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$pH < 7$
Щелочная	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$pH > 7$

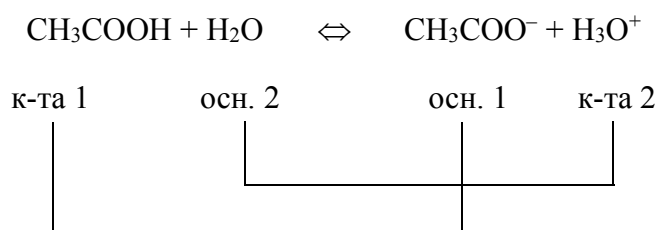
5. Теории кислот и оснований

Таблица 6.4. Понятия «кислота» и «основание» в различных теориях.

Теория	Кислота	Основание	Примеры
Аррениуса	Диссоциирует в водном растворе с образованием ионов H^+	Диссоциирует в водном растворе с образованием ионов OH^-	$HCl = H^+ + Cl^-$ (кислота) $NaOH = Na^+ + OH^-$ (основание)
Бренстеда-Лоури	Донор протонов	Акцептор протонов	HCl (кислота) + NH_3 (основание) = $NH_4^+ + Cl^-$
Льюиса	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары	BF_3 (кислота) + NH_3 (основание) = $NH_3 \cdot BF_3$

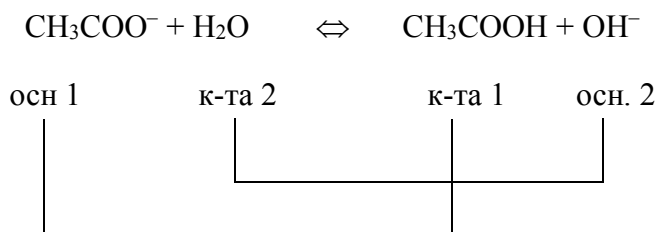
В теории Бренстеда-Лоури каждой кислоте соответствует сопряженное основание (т.е. рассматриваются сопряженные кислотно-основные пары).

Пример 1. Диссоциация кислоты.



$K_a(CH_3COOH) = a(CH_3COO^-) \cdot a(H_3O^+) / a(CH_3COOH) = [CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+] / [CH_3COOH]$ (в разбавленном растворе активности можно принять равными молярным концентрациям) K_a – константа кислотности CH_3COOH

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_f

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).

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

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

Аналогично $K_f = K_w / K_b$ (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 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

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 . $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$



Запишем выражение для константы равновесия этого процесса:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды в воде — величина постоянная и может быть умножена на эту константу:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель на концентрацию протонов в растворе $[\text{H}^+]$.

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Легко заметить, что полученное выражение есть частное

от деления значения ионного произведения воды $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ на константу кислотности

уксусной кислоты $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. Эта величина называется константой гидролиза

$$K_r = K_w/K_a (\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Тогда:

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

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

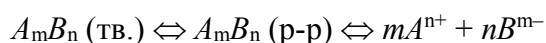
Проделайте аналогичные выкладки для случая гидролиза по катиону (случай соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой) — гидролиз AlCl_3 и гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - соли образованной слабым основанием и слабой кислотой — Внимание! Это приближение действует, если $c(\text{CH}_3\text{COONa}) \gg [\text{OH}^-]$

Величины pH растворов различных типов солей представлены в табл. 6.5.

Таблица 6.5. pH растворов различных типов солей.

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

7. Произведение растворимости



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

Допущение: A_mB_n (р-р) полностью диссоциирует на ионы.

Применение ПР для предсказания условий выпадения – растворения осадков.

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

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

Связь ПР и c (концентрации насыщенного раствора малорастворимой соли)

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

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

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 $c = \sqrt[5]{\frac{10^{-13}}{3^3 \cdot 2^2}} = 9.85 \cdot 10^{-4}$ М.

8. Домашнее задание.

Задание I. 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. $K(H_2O) = 1.86$.

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

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

$$K_a(HNO_2) = 5.1 \cdot 10^{-4}$$

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

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

Задание II. Плотность 10% водного раствора H_2SO_4 1,0661 г/мл. Определите молярную и моляльную концентрацию серной кислоты в этом растворе.

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. Основные понятия и определения

Те химические реакции, в которых изменяются степени окисления взаимодействующих веществ, называют *окислительно-восстановительными*. Понятие *степень окисления* является условным и обозначает состояние частицы, которая потеряла или приобрела некоторое количество электронов. Возникающий на ней заряд отличается от реального, который определяется экспериментально, например, степень окисления марганца в KMnO_4 равен +7, а реальный заряд на атоме марганца +0.7. **Окисление**- процесс отдачи электронов. **Окислитель**- то вещество, которое принимает электроны и повышает степень окисления другого вещества. **Восстановитель**- вещество, которое отдаёт электроны и понижает степень окисления другого вещества.

Для определения степени окисления и написания *окислительно-восстановительных* реакций необходимо помнить следующие правила:

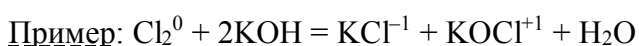
1. Атомы элементов, находящихся в виде простых веществ, считаются в нулевой степени окисления.
2. Для свободных моноатомных ионов степень окисления численно равна заряду этого иона.
3. Сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а сумма степеней окисления атомов в ионе равна заряду иона.
4. Фтор, являясь самым электроотрицательным элементом, во всех соединениях проявляет степень окисления -1
5. Атомы щелочных металлов проявляют степень окисления $+1$, а щелочноземельных — $+2$
6. Атомы кислорода обычно имеют степень окисления -2 , кроме случая образования пероксидной связи, когда степень окисления кислорода считается -1 .

7. Атомы галогенов, кроме фтора, имеют степень окисления -1 , за исключением их соединений с кислородом, азотом или другим более электроотрицательным атомом галогена. Например, в соединении ClF атом хлора находится в степени окисления $+1$. При этом в соединении BrCl степень окисления хлора будет -1 .

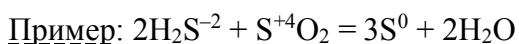
8. Водород находится в степени окисления $+1$, кроме случаев, когда он связан с щелочными, щелочноземельными металлами, алюминием или бором (NaH , NaBH_4 , LiAlH_4), где его степень окисления -1 .

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.



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 - галогены и халькогены (F_2 , Cl_2 , O_2).
- Соединения неметаллов в положительных степенях окисления (HClO , SeO_2 , HNO_3).
- Вещества, содержащие d -металлы четвертого периода в высших степенях окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, V_2O_5).
- Вещества, содержащие $6s^2$ -электроны - металлы в высшей степени окисления (соединения таллия (III), свинца (IV) и висмута (V)).
- Пероксокислоты и их соли ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

К типичным восстановителям относятся:

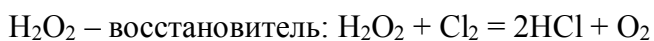
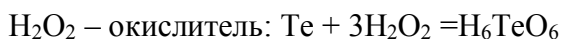
- Простые вещества – металлы (особенно активны щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий).
- Простые вещества – неметаллы (H_2 , C , Si).
- Соединения неметаллов в низших степенях окисления (LiH , NaBH_4 , H_2S , HI).

- Некоторые соединения неметаллов в низких положительных степенях окисления, например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KH_2PO_2 , CO .
- Катионы металлов в низких неустойчивых 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 .

Пример:



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.

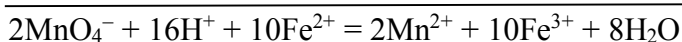
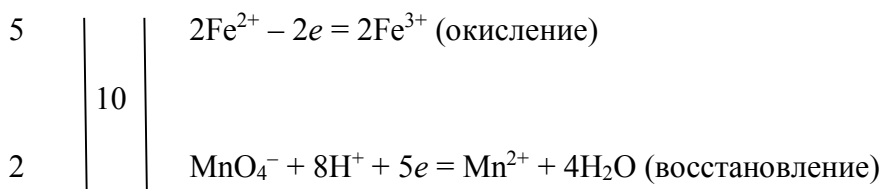
6) Сложить две полученные полуреакции.

7) Записать итоговое уравнение реакции в ионном виде.

8) На основе этого итогового уравнения расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде.

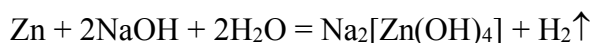
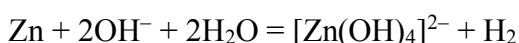
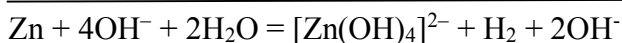
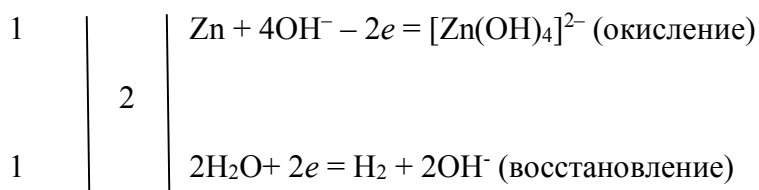
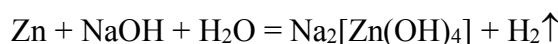
9) Контроль правильности уравнивания реакции можно осуществить проверкой баланса по любому элементу в итоговом уравнении (обычно проверяют баланс по кислороду).

Пример 1.



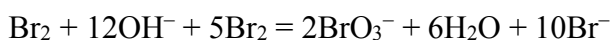
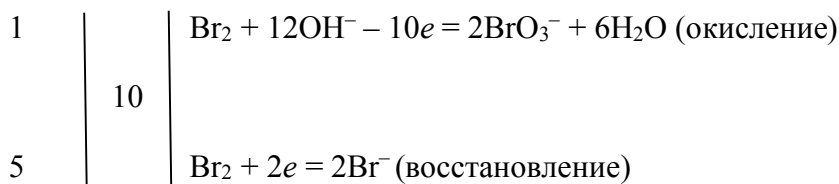
Примечание: в полуреакции окисления сразу берется два иона железа, так как в правой части уравнения содержится реакция содержится соединение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с двумя атомами железа на формульную единицу.

Пример 2.



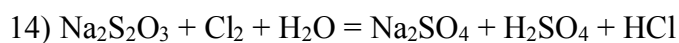
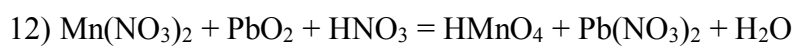
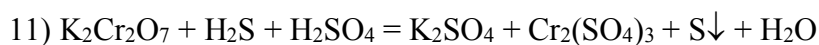
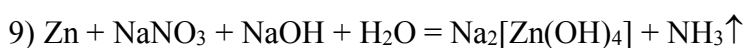
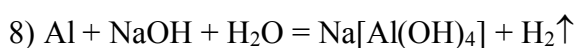
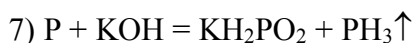
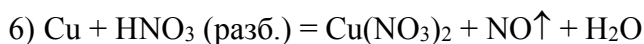
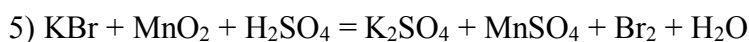
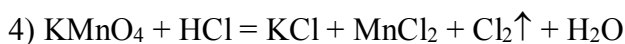
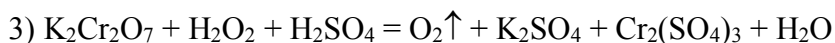
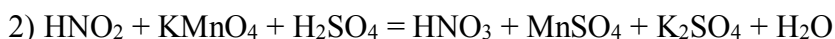
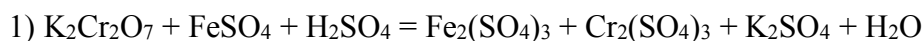
Пример 3.





4. Задачи

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



Семинар 8. Окислительно – восстановительные реакции – 2

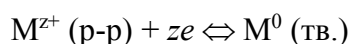
План семинара

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.

При погружении металлической пластинки в растворе соли этого же металла ионы металла из пластины перейдут в прилегающий к ней раствор, что обусловлено их взаимодействием с молекулами воды и образованием гидратов. Этому способствуют увеличение энтропии, так как энтропия ионов в растворе больше, чем их энтропия в металле.

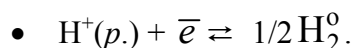
В результате на поверхности пластины останутся электроны, и она зарядится отрицательно. В прилегающем же к пластине слое раствора сосредотачиваются гидратированные ионы металла, и в системе установится равновесие :



Причиной установления равновесия является возникновение **двойного электрического слоя** и **скачка потенциала ϕ_1** между отрицательно заряженной пластинкой и слоем положительно заряженных ионов в растворе.

Возникшая структура $M^{z+} (p-p) / M^0 (тв.)^0$ называется **полуэлементом** и напоминает электрический конденсатор, на пластинах которого сосредоточены заряды противоположного знака.

- Величина $\Delta\phi$ зависит от природы металла, концентрации соли и температуры.
- Абсолютное значение $\Delta\phi$ измерить невозможно, но можно измерить по отношению к электроду сравнения.
- За электрод сравнения принят **стандартный водородный полуэлемент (электрод) $H^+ / \frac{1}{2} H_2$** , где протекает реакция



- Стандартный водородный электрод (СВЭ) – платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью и погруженная в раствор кислоты, через которую пробулькивается газообразный водород. Платина не участвует в электродном процессе, но хорошо адсорбирует водород. Условились считать, что при давлении водорода, равном 1 атм, и активности H^+ , равной 1 ($a \approx c = 1$ моль/л) скачок потенциала в двойном слое такого полуэлемента равен нулю $\Delta\varphi_0 = 0$.
- В этом случае можно измерить разность потенциалов, т.е. электродвижущую силу (ЭДС) системы из металлической пластинки, погруженной в раствор соли металла, и СВЭ:
- ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и изучаемого электрода, называют *электродным потенциалом* последнего. Если активности (концентрации) ионов равны единице, то этот потенциал называют стандартным

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

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) Величина 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 отнесена к одному электрону.
- 3) Величина E^0 полуреакции всегда записывается для процесса восстановления, то есть $E^0(\text{M}^{z+}/\text{M})$ соответствует полуреакции $\text{M}^{z+} + ze = \text{M}^0$.
- 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.
- 5) Величина электродного потенциала зависит от температуры и активности компонентов $E = f(T, a_i)$, где $a_i = c_i \cdot \gamma_i$ – активность, γ_i – коэффициент активности, c_i – концентрация.
- 6) Существует несколько форм представления стандартных электродных потенциалов: таблицы, диаграммы (ряды) Латимера и диаграммы окислительно-восстановительных состояний (диаграммы Фроста).

Тогда изменение энергии Гиббса в ходе реакции $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_C^m a_D^n / a_A^k a_B^l)$ (1) – уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа для случая растворов (активности компонентов вместо их парциальных давлений)

Разделим обе части уравнения (1) на $-Fz$. Тогда получим

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

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 (более

удобно) $E = E^0 + \frac{RT}{Fz} \ln (a_A^k a_B^l / a_C^m a_D^n)$ (**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 $E^0 (\text{реакции}) = E^0 (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.23 \text{ В} - 1.36 \text{ В} = -0.13 \text{ В}$, то есть в стандартных условиях реакция (1) не идет.

Запишем уравнение Нернста для реакции (1) в виде: $E = E^0 + \frac{RT}{Fz} \ln (a_A^k a_B^l / a_C^m a_D^n) =$

$$E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [a(\text{H}^+)]^4 = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln [a(\text{H}^+)]$$

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 $-\lg[\text{H}^+] < -\lg 12.575$ и поэтому реакция (...) может протекать при $\text{pH} < -1.10$.

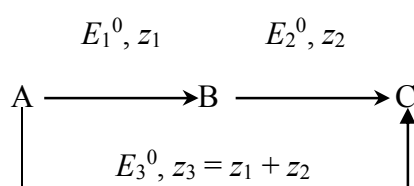
4. Диаграммы Латимера

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 (pH = 0), так и для щелочной (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



$$(a) \quad \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 = \Delta G^0_3 \quad (a)$$

$$(б) \quad -z_1 E^0_1 F - z_2 E^0_2 F = -z_3 E^0_3 F$$

$$(в) \quad z_1 E^0_1 + z_2 E^0_2 = z_3 E^0_3.$$

Из уравнений (а),(б) и (в) следует, что

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

1) Заметим, что **функция E^0 не обладает свойством аддитивности** и складывать можно только величины ΔG , которые являются функциями состояния: $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$. Складывать E^0_i напрямую (без учета z_i) **нельзя!**

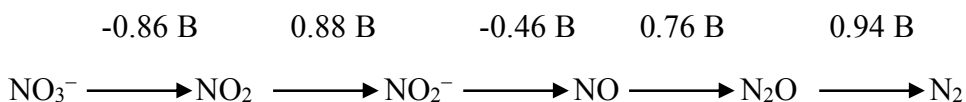
2) Если $E^0_2 > E^0_1$ (т.е. потенциал справа больше потенциала слева), то форма В склонна к диспропорционированию на А и С.

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 (pH = 14), определите

1) Значение E^0 ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$)

2) Устойчивость к диспропорционированию иона NO_2^- .



5. Диаграммы Фроста

Диаграммы Фроста – графическое изображение зависимости вольтэквивалента (nE^0) от степени окисления элемента (n). Их иначе называют диаграммами окислительных состояний. В соответствии с выражением $\Delta_r G = -nF E^0_r$ **вольт-эквивалент (ВЭ)** = $n E^0_r$ – это изменение энергии Гиббса процесса $A^{3+} + e = A^{2+}$ переноса электрона между двумя сосуществующими частицами, например, ионами A^{3+} и A^{2+} .

5.1 Построение диаграммы Фроста

Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста для марганца (рис. 1).

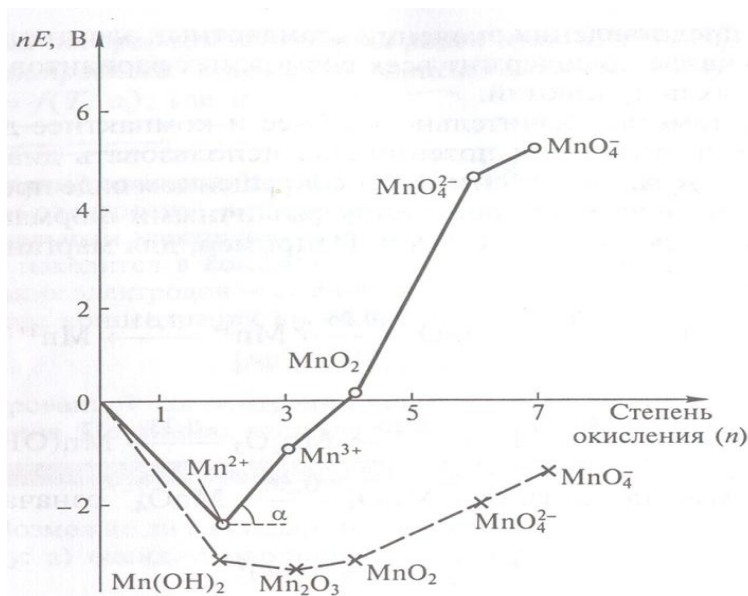


Рис.1. Диаграмма Фроста для марганца: о – при pH= 0; х – при pH=14.

1. Начало координат соответствует условию: $nE = 0$ для пары $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$ при $n = 0$.

2. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал сопряженной пары «окислитель – восстановитель», в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления ноль, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, для Mn^{2+} значение вольт-эквивалента равно: ВЭ ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$) = $n \times E^0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = -1.18 \times 2 = -2.36\text{В}$

а для MnO_2 – ВЭ $(\text{MnO}_2/\text{Mn}^0) = n \cdot E^0 = 0.025 \times 4 = 0.10$ В. Величины вольт-эквивалентов для атомов марганца в различных степенях окисления при $\text{pH} = 0$ приведены в табл. 1.

3. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал сопряженной пары «окислитель – восстановитель», в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления ноль, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, для Mn^{2+} значение вольт-эквивалента равно: ВЭ $(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = n \times E^0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = -1.18 \times 2 = -2.36$ В

а для MnO_2 – ВЭ $(\text{MnO}_2/\text{Mn}^0) = n \cdot E^0 = 0.025 \times 4 = 0.10$ В. Величины вольт-эквивалентов для атомов марганца в различных степенях окисления при $\text{pH} = 0$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Вольт-эквиваленты марганца в различных степенях окисления

Форма	Степень окисления (n)	$E^0(\text{Mn}^{n+}/\text{Mn}^0)$	nE^0
Mn	0	0	0
Mn^{2+}	+2	-1,18	-2,36
Mn^{3+}	+3	-0,283	-0,85
MnO_2	+4	0,025	0,10
MnO_4^{2-}	+6	0,77	4,62
MnO_4^-	+7	0,74	5,18

5.2. Использование диаграмм Фроста.

Какую же информацию можно получить из диаграмм Фроста?-

1) Сопоставить окислительную способность различных ионов, например, пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$. На диаграмме окислительных состояний наклон линий ($\text{tg}\alpha$ на рис. 1) равен стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары. В данном случае $\text{tg}\alpha_1$ пары $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$ больше, чем $\text{tg}\alpha_2$ пары $E^0(\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+})$. Поэтому по отношению к Mn^{2+} ион Mn^{3+} оказывается более сильным окислителем, чем MnO_2 .

2) Оценить устойчивости различных форм к диспропорционированию. Диаграмма Фроста позволяет определить наиболее устойчивую степень окисления элемента при данной кислотности среды. Ей отвечает минимум на кривой (рис.1): в расчете на один электрон (вольт-эквивалент) энергия Гиббса данной частицы оказывается ниже энергии Гиббса механической смеси соседних частиц. Для марганца в кислой среде устойчивой формой является Mn^{2+} . Действительно, при восстановлении всех форм марганца в кислой среде и

окислении Mn^0 образуются соединения Mn^{+2} . В щелочной же среде наиболее устойчивой формой является Mn_2O_3 . При контакте с кислородом воздуха $Mn(OH)_2$ легко окисляется, образуя Mn_2O_3 (рис. 1).

3) Прогнозировать устойчивость различных форм к диспропорционированию. Если координата точки, соответствующей данному окислительному состоянию, находится выше линии, соединяющей любые соседние точки (рис.1), то эта форма диспропорционирует. В расчете на один электрон (вольт-эквивалент) энергия Гиббса данной частицы оказывается выше энергии Гиббса механической смеси соседних частиц, и поэтому процесс её диспропорционирования окажется самопроизвольным.

Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (а), склонные к реакции диспропорционирования (б), и формы, склонные к реакциям сопропорционирования (в) представлены на рис. 2.



Рис.2 Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (а), склонные к реакции диспропорционирования (б), и формы, склонные к реакциям сопропорционирования (в)

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.

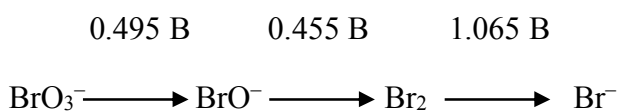
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(p-p)}$	$\text{I}^-_{(p-p)}$	$\text{Cr}^{3+}_{(p-p)}$	$\text{I}_{2(тв)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-1491.9	-55.9	-236.1	0	-285.8
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	270.6	109.4	-265.1	116.2	70.1

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

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 (пси функция), характеризует состояние 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.

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

E – полная энергия системы, \hat{H} – оператор Гамильтона или гамильтониан (оператор – это сложная функция, то есть функция от функции). Функция Ψ может быть найдена, если заданы значения E

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

- Для многоэлектронных систем найти точное решение уравнения Шрёдингера нельзя. Анализ приближенных решений этого уравнения для многоэлектронных атомов и их сопоставление с результатами спектроскопических экспериментов показали, что *состояние электрона в таких атомах* (прежде всего – его энергию) *можно охарактеризовать тремя* так называемыми *квантовыми числами*.
- Изменение энергии электрона в атоме происходит не плавно, а скачками, увеличиваясь или уменьшаясь сразу на определенную порцию – квант энергии.
- *Эти три числа называют: главное, побочное и магнитное квантовое число и обозначают латинскими буквами n , l и m соответственно.*

2. Квантовые числа. Принципы заполнения электронами атомных орбиталей

Из решения уравнения Шрёдингера 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

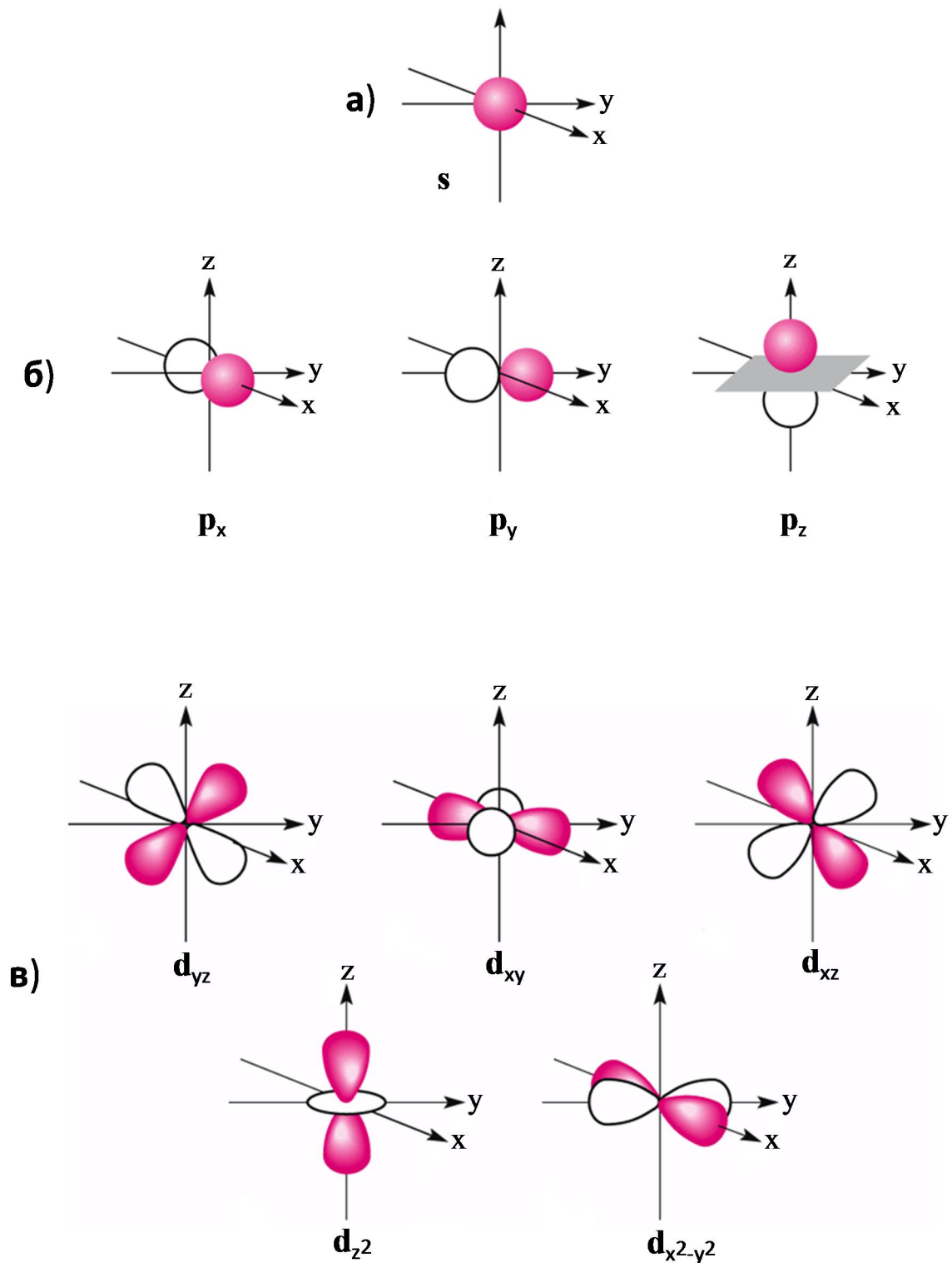


Рис. 9.1. Форма s - (а), p - (б), d - (в) орбиталей.

Таким образом, из решения уравнения Шредингера можно найти число и форму атомных орбиталей. Для оценки особенностей химической связи необходимо знать, как распределяются электроны на этих орбиталях.

3. Принципы заполнения электронами атомных орбиталей

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

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

3.3. 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).

3.4. 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] $4s^2 3d^1$ | Zn [Ar] $4s^2 3d^{10}$ |
| 3. $4p (n + l = 4 + 1 = 5, n = 4)$. | Ga [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$ | Kr [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$ |

Важные замечания:

- 1) Наполовину или полностью заполненный подуровень более устойчив, что иногда приводит к «проскоку» электрона: Cr $3d^5 4s^1$ вместо $3d^4 4s^2$, Cu $3d^{10} 4s^1$ вместо $3d^9 4s^2$.
- 2) При образовании ионов d – элементов первыми удаляются s – электроны (V^{2+} $3d^3 4s^0$, а не $3d^1 4s^2$).
- 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 атомную орбиталь.
- 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 радиуса (усиление межэлектронного отталкивания). 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 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. Средство 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. Средство 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.

Аналогично для частицы вычисляется магнитный момент по числу неспаренных электронов в ней или суммарному спину.

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) Не применима для соединений *s*- и *d*-элементов.
- 2) Применима только для соединений с преимущественно ковалентным типом связи.
- 3) Плохо работает для сложных 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.

5) Геометрия, определяемая из модели Гиллеспи, не имеет отношение к гибридизации орбиталей центрального атома. Реально гибридизация электронных орбиталей наблюдается только у атомов элементов второго периода.

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°).

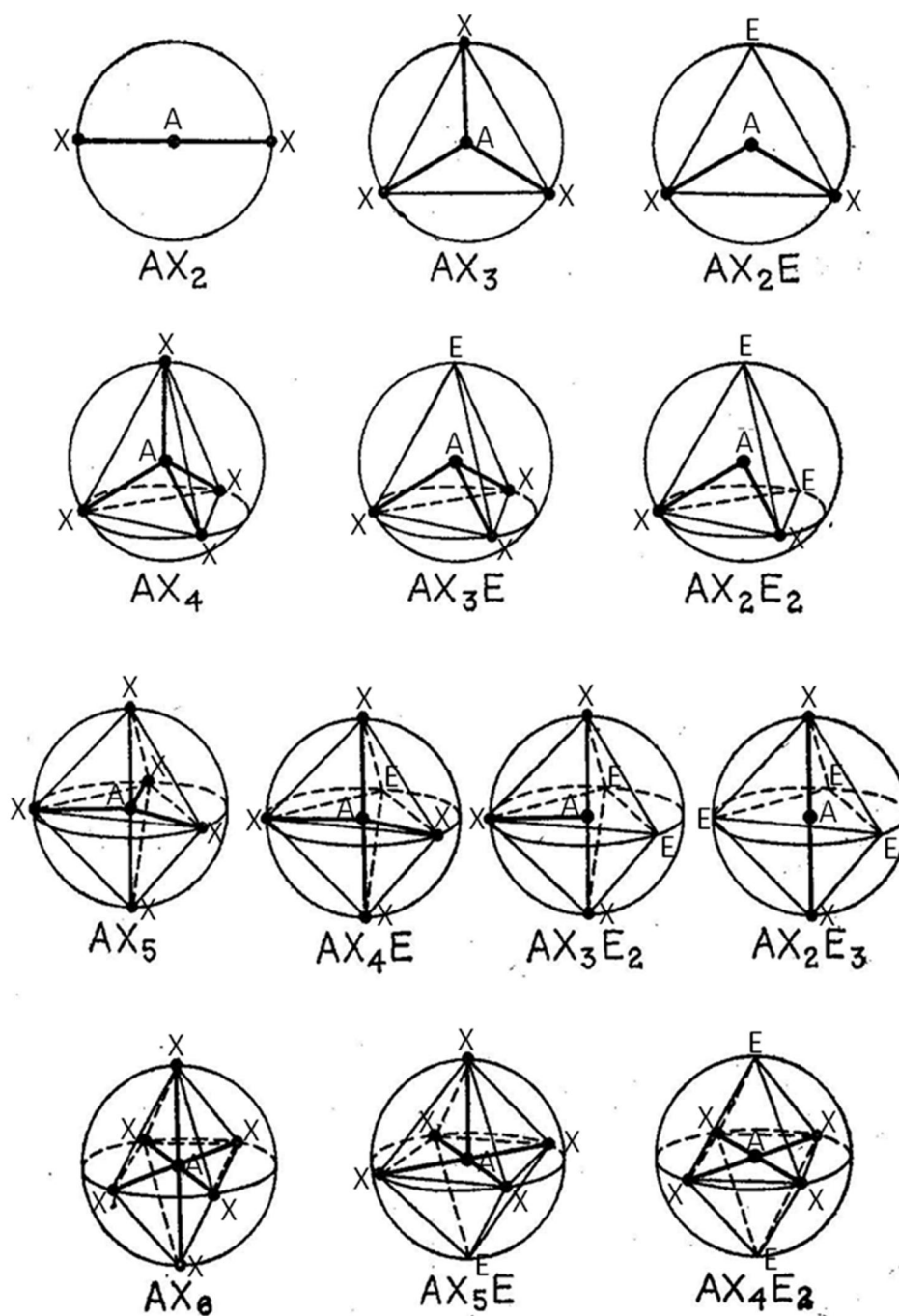


Рис. 10.1. Формы молекул, основанные на координации от двух до шести электронных пар в валентной оболочке.

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:

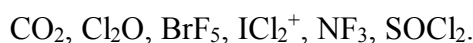
$N_{\text{вал. } e} (A)$ – число валентных электронов атома А (с учетом электронов как поделенных, так и неподеленных пар).

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

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

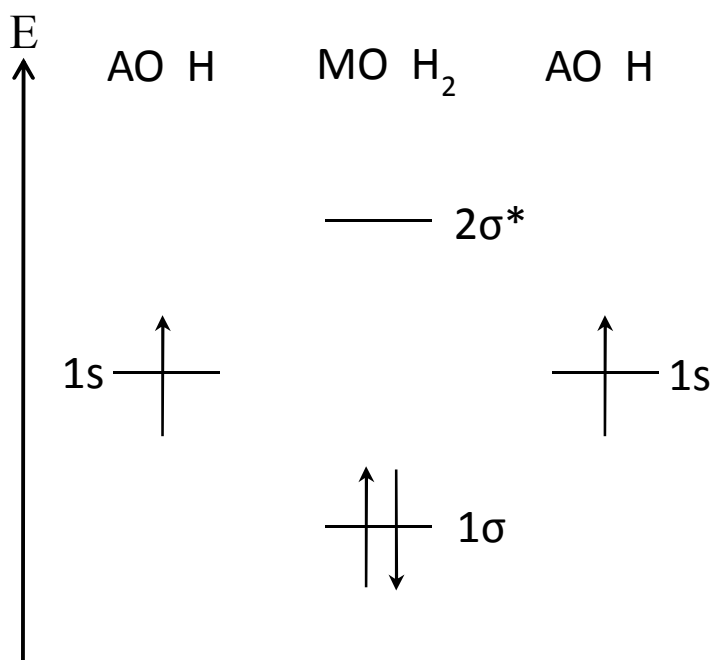


Рис. 10.2. Энергетическая диаграмма МО для молекулы Н₂.

- 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

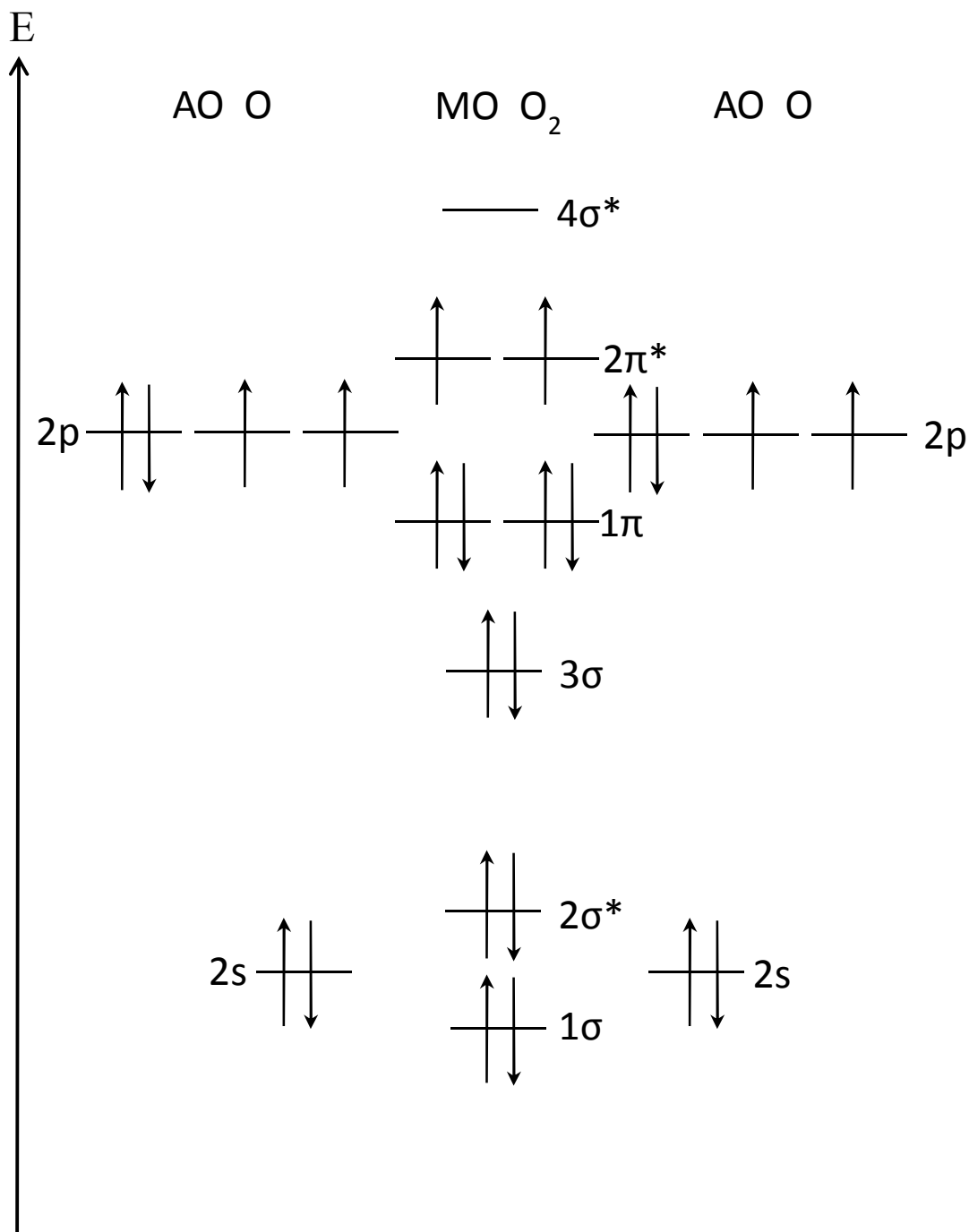


Рис. 10.3. Энергетическая диаграмма МО для молекулы O_2 .

- 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 $N(O_2) = (N \text{ связ.} - N \text{ разр.}) / 2 = (8 - 4) / 2 = 2$. 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 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.

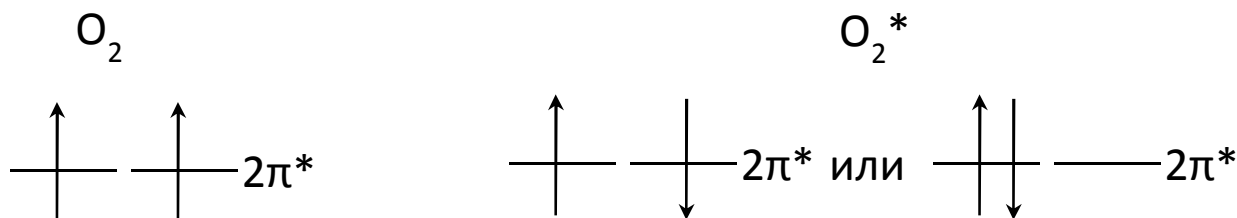


Рис. 10.4. Сопоставление обычного (O_2) и синглетного (O_2^*) кислорода.

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.

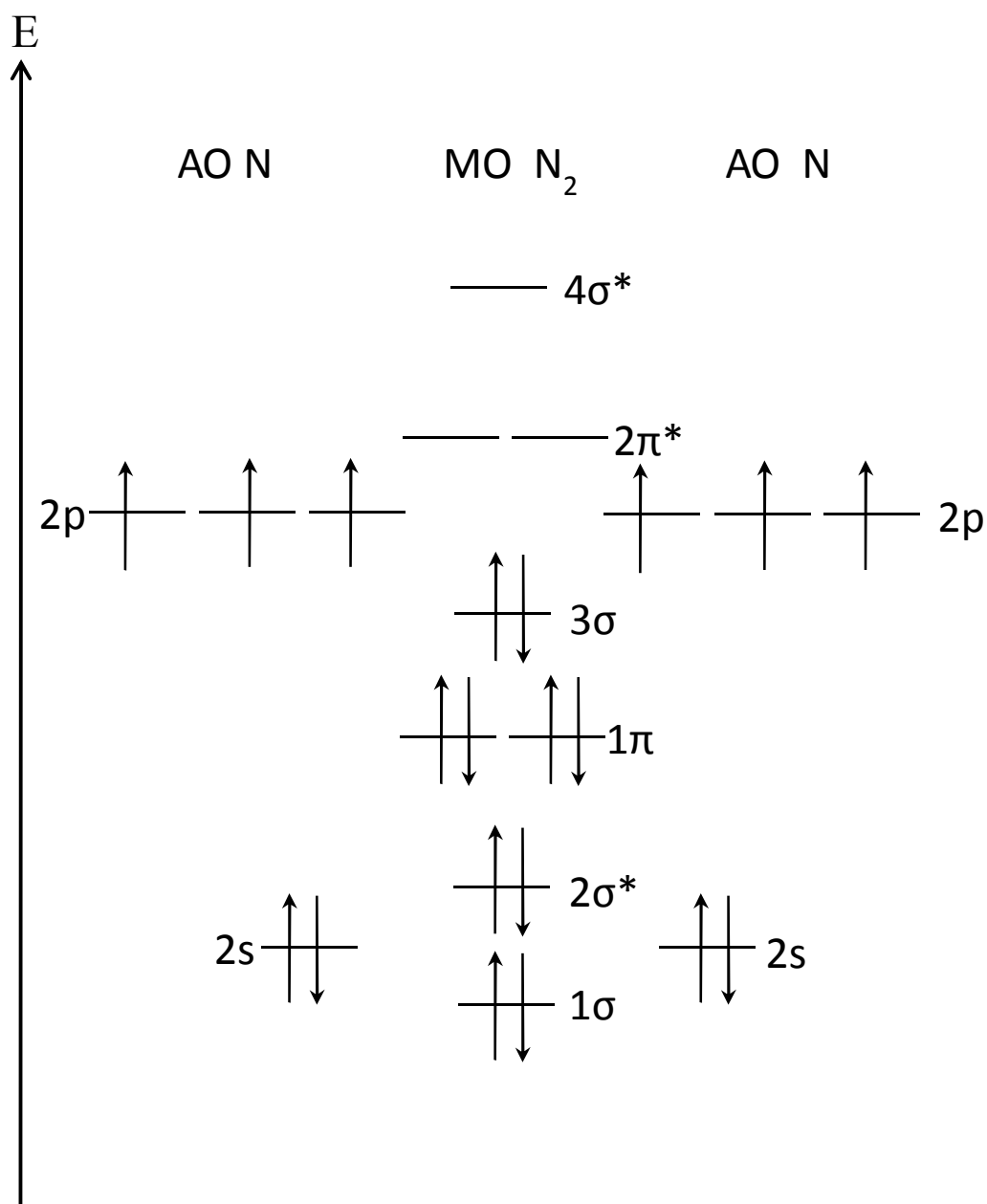
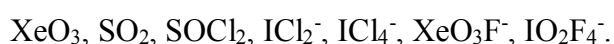


Рис. 10.5. Энергетическая диаграмма МО для молекулы N_2 .

- 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 F	¹⁷ Cl	³⁵ Br	⁵³ I	⁸⁵ At	конфигурация [благородный газ] ns^2np^5
0.064	0.099	0.114	0.133	0.144	атомные радиусы (нм)
0,133	0,181	0,195	0,220	0,230	ионные радиусы Э ⁻ (нм)
17,42	12,97	11,81	10,45	9,20	первый потенциал ионизации (эВ)
3,5	3,6	3,5	3,3	-	сродство к электрону (эВ)

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 (за исключением ClO₂);
- 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, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ фторапатит

Хлор: NaCl галит, KCl сильвин, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ сильвинит, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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_2	Электролиз смеси HF и KF состава $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ с медной диафрагмой 50-100°C $2\text{HF} = \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow$	$t^\circ\text{C}$ $2\text{CoF}_3 = 2\text{CoF}_2 + \text{F}_2\uparrow$
Cl_2	Электролиз водного раствора NaCl с диафрагмой $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$	Действие на HCl (конц.) сильных окислителей (KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO_3)
Br_2 , I_2	Вытеснение из солей действием хлора $2\text{KX} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{X}_2 \quad (\text{X}=\text{Br}, \text{I})$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KX} = \text{X}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

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	
-219	-101	-7	113,7	T плавления ($^{\circ}C$)
-188	-34	60	183	T кипения ($^{\circ}C$)

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 $200^{\circ}C$

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).

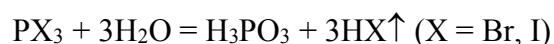
На практике не применяются, для HI синтез из простых веществ затруднен.

- Вытеснение из солей действием кислот



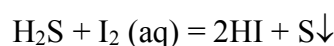
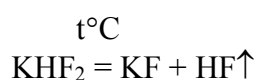
$\text{KX} (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HX} \uparrow$ (X = Br, I) – нельзя использовать H_2SO_4 (конц.) во избежание окисления KX до X_2

- 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	
-83	-112	-84	-51	температуры плавления ($^\circ\text{C}$)
19,5	-84	-67	-35	температуры кипения ($^\circ\text{C}$)
0,1	0,127	0,141	0,162	длина связи H – X (нм)
-271	-92	-34	+26	энтальпия образования (кДж/моль)
9	93	93	95	степень диссоциации 0,1М водного раствора (%)
+3,05	+1,36	+1,07	+0,54	$E^0 \text{X}_2/2\text{X}^-$ (В)

4.3. Особенности HF:

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

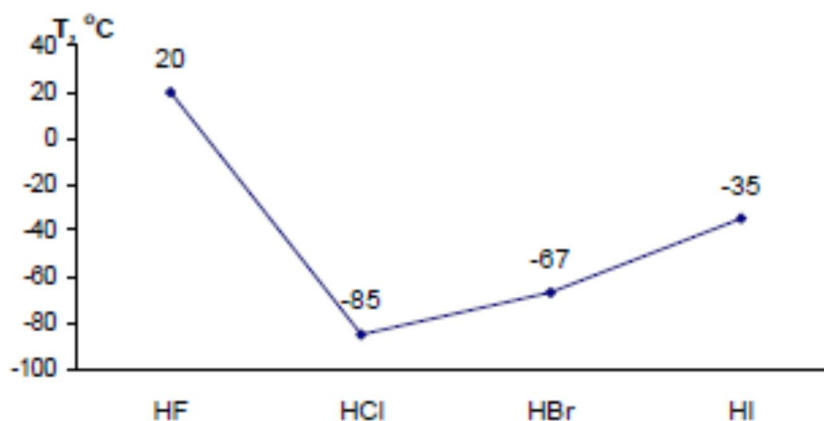


Рис. 11.1. График зависимости температуры кипения галогеноводородов от порядкового номера галогена.

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 $\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{H}$.

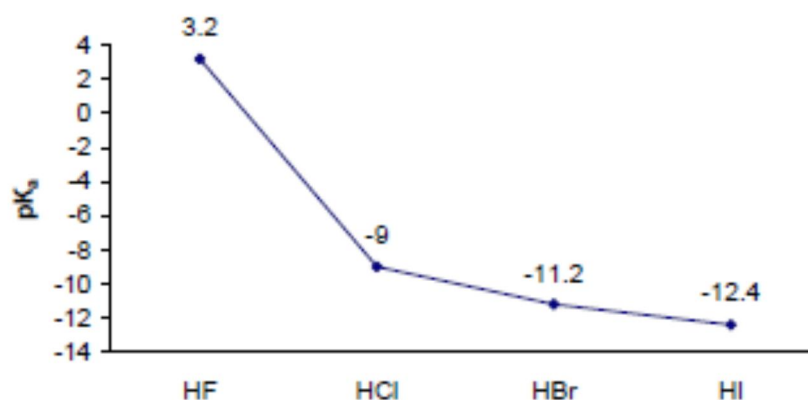
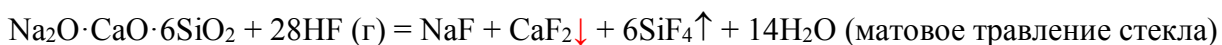


Рис. 11.2. График зависимости pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) галогеноводородных кислот от порядкового номера галогена

в) Разъедает стекло.

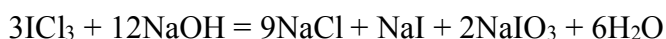


$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 36\text{HF} (\text{aq}) = \text{Na}_2[\text{SiF}_6] + \text{Ca}[\text{SiF}_6] + 4\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 14\text{H}_2\text{O}$ (прозрачное травление стекла)

5. Межгалогенные соединения

Особенности:

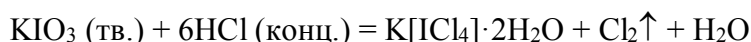
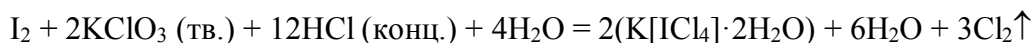
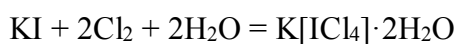
- общая формула XY_n , Y – более электроотрицательный элемент, n – нечетное;
- синтез – непосредственное взаимодействие простых веществ;
- быстро взаимодействуют со щелочами с образованием солей кислородсодержащих кислот (взаимодействие может протекать как с изменением, так и без изменения степени окисления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



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

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

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 α равна $3.5 \cdot 10^{-4}$ (Cl_2), $2.3 \cdot 10^{-3}$ (Br_2), $2.8 \cdot 10^{-2}$ (I_2).

Домашнее задание.

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

X_2	$\text{H}_2 (\text{г})$	$\text{F}_2 (\text{г})$	$\text{I}_2 (\text{тв.})$
Энергия диссоциации X_2 , кДж/моль	432	155	149
HX	$\text{HF} (\text{г})$	$\text{HI} (\text{г})$	
$\Delta_f H^0_{298}$, 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; (кроме J_2O_5)
- 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: OF_2 – бледно-желтый газ.

Синтез $2F_2 + 2NaOH$ (разб.) = $OF_2 + 2NaF + H_2O$

Взаимодействие со щелочью $OF_2 + 2NaOH$ (конц.) = $O_2\uparrow + 2NaF + H_2O$

1.3. Оксиды хлора.

Таблица 12.1. Синтез и свойства оксидов хлора.

Оксид	Физические св-ва	Синтез	Отношение к воде
Cl_2O	Желтый газ	$2HgO + Cl_2 = HgO \cdot HgCl_2 + Cl_2O$ (0°C, CCl_4)	$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$
ClO_2	Желто-зеленый газ	$2KClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow$ $2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$ $3KClO_3 + 3H_2SO_4 = HClO_4 + 3KHSO_4 + H_2O + 2ClO_2\uparrow$	$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$

ClO ₃ (Cl ₂ O ₆)	Красная жидкость	ClO ₂ + O ₃ = ClO ₃ + O ₂ (0°C)	2ClO ₃ + H ₂ O = HClO ₃ + + HClO ₄
Cl ₂ O ₇	Бесцветная жидкость	2HClO ₄ +P ₂ O ₅ = Cl ₂ O ₇ +2HPO ₃	Cl ₂ O ₇ + H ₂ O = 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, единственный термодинамически устойчивый оксид галогена.

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

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

2. Оксокислоты галогенов

2.1. Общая характеристика и номенклатура

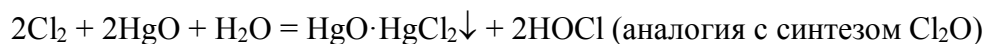
Таблица 12.2. Номенклатура оксокислот галогенов.

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

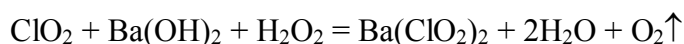
I	+7	НЮ ₄	Метаиодная	Метаиодаты
I	+7	Н ₅ Ю ₆	Ортоиодная	Ортоиодаты

2.2. Синтез оксокислот галогенов и их солей

НОСl

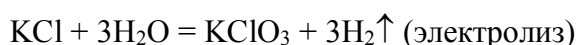


НСЮ₂



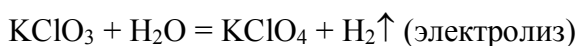
НСЮ₃

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



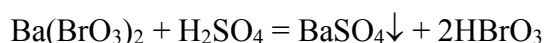
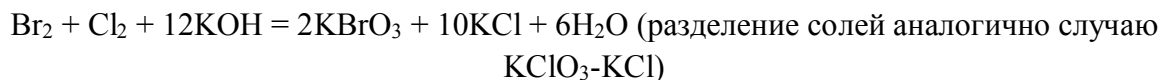
НСЮ₄

$\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}} = \text{KHSO}_4 + \text{НСЮ}_4$ с последующей отгонкой кислоты из смеси в вакууме.

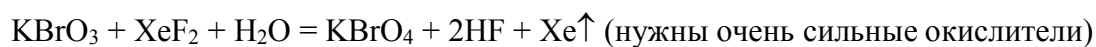


Хлорная кислота в концентрации до 70% не является окислителем, при более высоких концентрациях взрывоопасна.

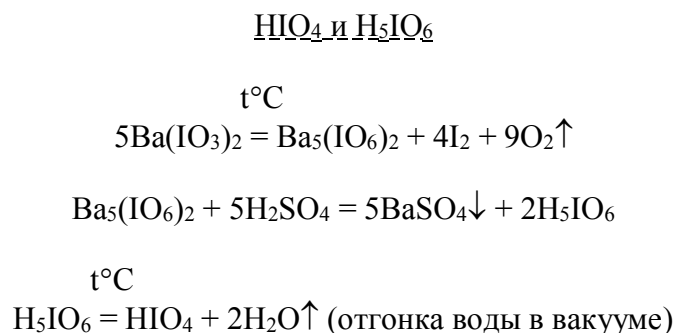
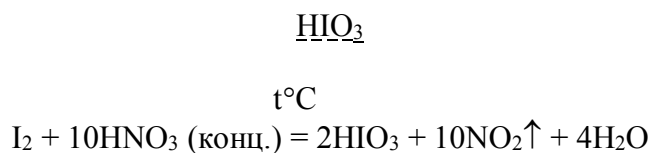
НВrО₃



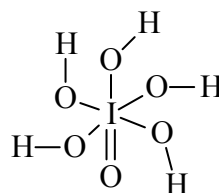
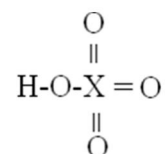
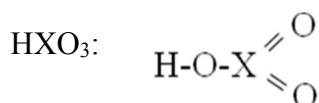
НВrО₄



Раствор HBrO_4 получают пропусканием раствора KBrO_4 через катионнообменную смолу.



2.3. Строение оксокислот галогенов



3. Закономерности изменения свойств оксокислот галогенов

3.1. Сила кислот.

Оксокислоты одного галогена: чем больше конечных (негидроксильных) атомов кислорода, тем больше поляризация связи Н - О, тем сильнее кислота, например, сила оксокислот хлора изменяется в ряду $\text{HOCl} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$

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 уменьшается в ряду $\text{HOCl} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

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



3.3. Диаграмма Фроста.

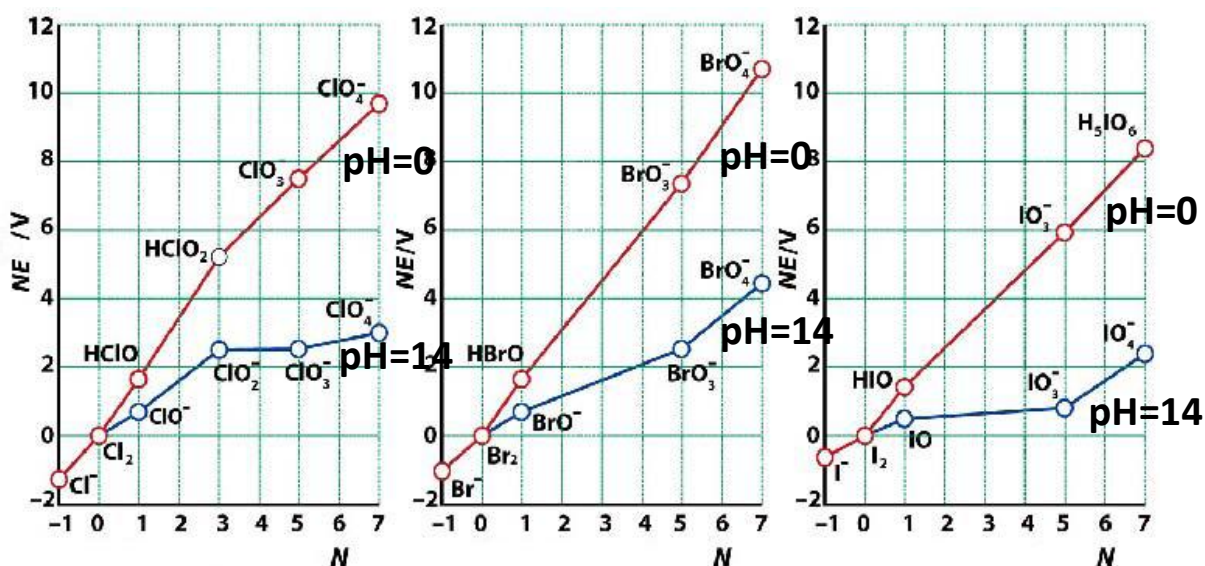


Figure 16-14
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. R. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Рис. 12.1. Диаграммы Фроста для различных галогенов при pH=0 и pH=14.

Следствия из диаграммы:

- окислительная способность кислородных соединений галогенов в кислой среде выше, чем в щелочной;
- окислительная способность оксо соединений галогенов изменяется в ряду $\text{Br} > \text{Cl} > \text{I}$;
- степень окисления +3 у хлора, а также +1 у брома и иода неустойчивы к диспропорционированию.

3.4. Взаимодействие простых веществ с водой – иллюстрация различной окислительной способности галогенов

X = F: Продукты взаимодействия фтора с водой сильно зависят от условий и соотношения реагентов и могут включать, как образование HF и кислорода, так и фториды кислорода и перекиси водорода.

X = Cl – I: несколько процессов

а) растворение газа в воде;

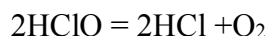
б) образование твердых клатратов – соединений, в которых молекулы X₂ включены в полости кристаллической решетки льда (8Cl₂·46H₂O);

Хлорная вода.

а) химическое взаимодействие Cl₂ + H₂O ⇌ HCl + HOCl (1)

б) диспропорционирование: 3HOCl ⇌ 2HCl + HClO₃ (2)

в) хлорную воду нельзя долго хранить, так как хлорноватистая кислота подвержена разложению:



4. Задачи.

На семинаре. При растворении Cl₂ 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;

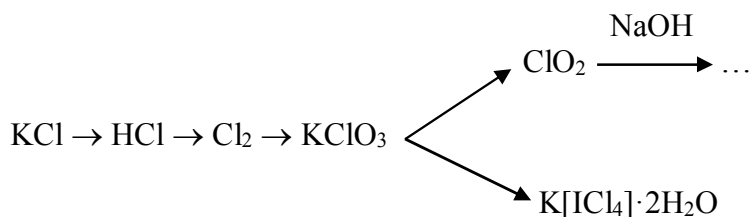
в) добавления щелочи;

г) добавление хлорида натрия?

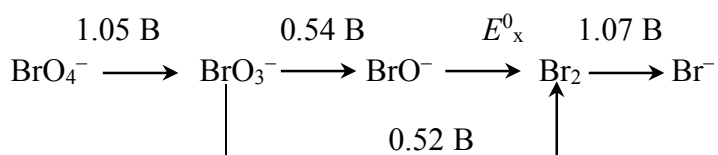
3) Рассчитайте значение pH хлорной воды. Считайте, что $\rho = 1 \text{ г/мл}$, а степень диссоциации HCl $\alpha = 1$.

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^0_x .
- 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
0,068	0,104	0,114	0,132	-	атомные радиусы (нм)
0,138	0,182	0,193	0,211	-	ионные радиусы Э^{2-} (нм)
13,62	10,36	9,75	9,01	8,43	первый потенциал ионизации (эВ)
1,47	2,08	2,02	2	1,35	сродство к электрону (эВ)

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 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) $E(S-S) > E(Se-Se) > E(Te-Te)$: 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

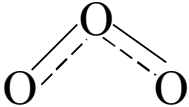
Халькоген	В промышленности	В лаборатории
O	1) Сжижение воздуха. 2) Электролиз воды.	Термическое разложение кислородных соединений $t^\circ C$ $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \uparrow$ $t^\circ C$ $2BaO_2 = 2BaO + O_2 \uparrow$ $2Na_2O_2 + CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2 \uparrow$ (регенерация кислорода в замкнутых помещениях)
S	1) Очистка самородной серы от пустой породы путем выплавления перегретой водой и горячим воздухом.	Используют серу, полученную в промышленности.

	2) Неполное сжигание сероводорода $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	
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 ($\text{O}=\text{O}$)	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	Аморфный	Красное твердое вещество
Se	Серый селен	Спиралевидные цепи из атомов селена. Кристаллический	Серое твердое вещество
Te	Теллур	Цепи из атомов теллура	Серое твердое вещество
Po	Полоний	Металл	Серебристо-серый металл

Комментарии:

1) В 16 группе хорошо прослеживается переход от типичного неметалла – кислорода к металлу - полонию.

Фазовая диаграмма серы в областях давлений близких к атмосферному.

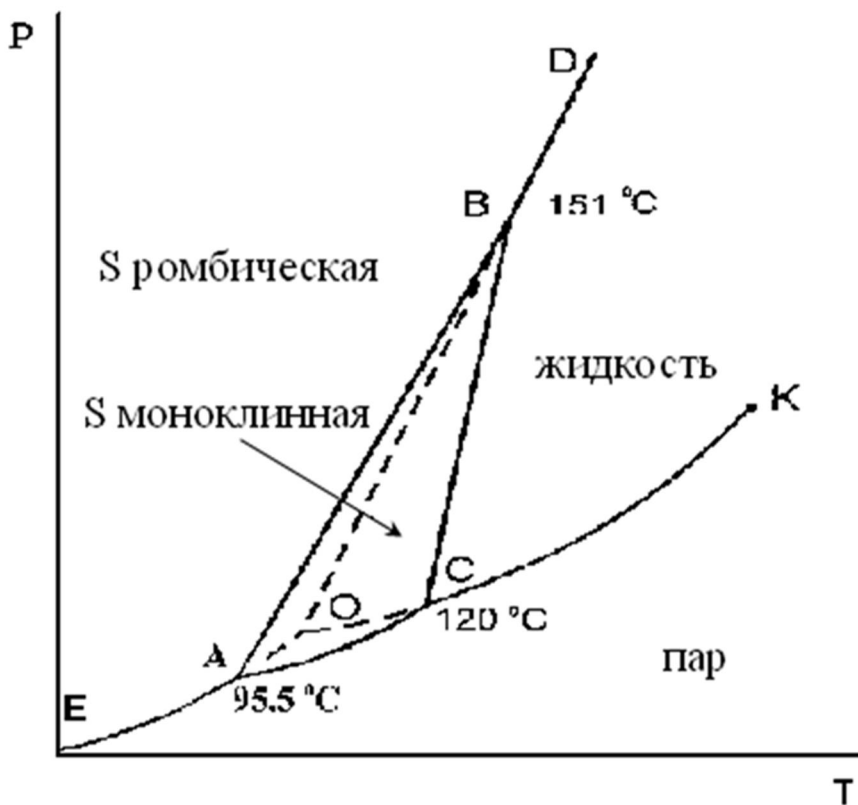
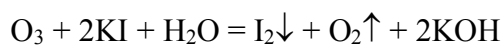


Рис. 13.1. Фазовая диаграмма серы.

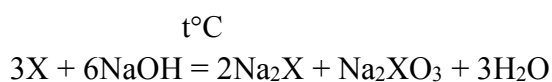
3.2. Химические свойства простых веществ

Окислительные свойства

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



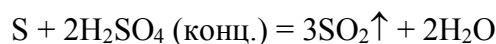
Взаимодействие со щелочами: (кроме кислорода)



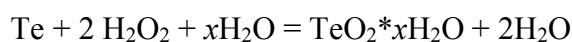
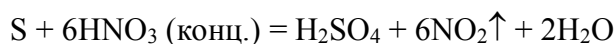
По сравнению с галогенами равновесие больше смещено влево, требуется длительное кипячение. Для серы также возможно образование тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Взаимодействие с кислотами:

t°C



t°C

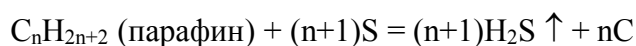


4. Соединения халькогенов с водородом.

4.1. Способы получения:

- Прямое взаимодействие простых веществ $\text{H}_2 + \text{X} = \text{H}_2\text{X}$ (X = O, S)
- Действие кислоты на соответствующие соли $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
- Разложение солей водой $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{Se}\uparrow$
- Специальные методы

t°C



4.2. Физические свойства

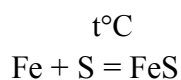
H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	
-0	-85,6	-65,7	-51	температуры плавления (°C)
100	-60,4	-41,4	-2	температуры кипения (°C)
0,096	0,133	0,146	0,169	длина связи Н – Х (нм)
463	347	276	238	Энергия связи Н – Х (кДж/моль)
$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	K _{α1} в водном растворе

5. Сульфиды.

Сульфиды – соли сероводородной кислоты.

5.1. Методы синтеза:

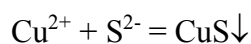
- Взаимодействие простых веществ



- Восстановление солей оксокислот



- Осаждение из раствора



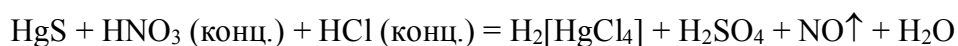
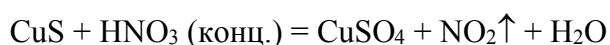
5.2. Классификация сульфидов по их растворимости в воде

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 $\text{MS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}	Растворяются в разбавленных кислотах-неокислителях
Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Растворяются в концентрированных кислотах-неокислителях
Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , 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.

Семинар 14. Халькогены – 2

План семинара

1. Оксиды халькогенов.
2. Оксокислоты халькогенов
3. Закономерности изменения свойств оксокислот серы.
4. Оксогалогениды серы.
5. Задачи.

1. Оксиды халькогенов.

1.1. Общие свойства

Сера, селен и теллур образуют оксиды, в которых они находятся в степени окисления +4 -- ChO_2 и +6 -- ChO_3 .

Все они являются кислотными оксидами. Значения констант кислотности для соответствующих кислот:



$$K_1 = 1.4 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_2 = 1.15 \cdot 10^{-2}$$



$$K_1 = 1.8 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 3.2 \cdot 10^{-9}$$



$$K_2 = 1.2 \cdot 10^{-2}$$



$$K_1 = 2.7 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 1.8 \cdot 10^{-8}$$



$$K_1 = 2.45 \cdot 10^{-8}$$

$$K_2 = 1.1 \cdot 10^{-11}$$

$$K_3 = 1.1 \cdot 10^{-15}$$

Окислительную способность этих оксидов и соответствующих им кислот можно проиллюстрировать значениями стандартных потенциалов

pH = 0	S	Se	Te
$E^0\text{H}_2\text{ChO}_3/\text{Ch}$, В	0.5	0.74	0.57
$E^0\text{H}_2\text{ChO}_4/\text{H}_2\text{ChO}_3$, В	0.158	1.15	0.93

Аналогия с галогенами (селен содержащие кислоты и кислоты брома)

1.2. Получение и свойства оксидов халькогенов

Таблица 14.1. Оксиды халькогенов.

Оксид	Физические свойства	Синтез	Отношение к воде
SO ₂	Бесцветный газ	$S + O_2 = SO_2$ $Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$ $t^\circ C$ $Cu + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} = 2CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$	$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$
SeO ₂	Твердое белое летучее вещество	$t^\circ C$ $Se + 2NO_2 = SeO_2 + 2NO\uparrow$	$SeO_2 + H_2O =$ $= H_2SeO_3$
TeO ₂	Белое твердое вещество	$Te + O_2 = TeO_2$	Не взаимодействует
SO ₃	Белое твердое вещество	$t^\circ C$ $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (катализатор Pt, V ₂ O ₅) $t^\circ C$ $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$
SeO ₃	Белое твердое вещество	$H_2SeO_4 + P_2O_5 = SeO_3 + 2HPO_3$	$SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$
TeO ₃	Белое твердое вещество	$t^\circ C$ $H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$	Не взаимодействует

2. Оксокислоты халькогенов

2.1. Общая характеристика и номенклатура

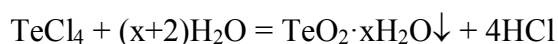
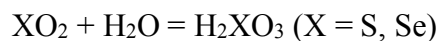
Таблица 14.2. Номенклатура оксокислот халькогенов

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	Ортотеллулаты

2.2. Синтез оксокислот халькогенов и их солей

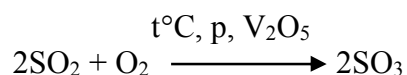
X(+4)



X(+6)

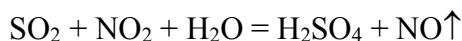
H₂SO₄ – два основных способа:

а) контактный:



SO₃ + H₂O = H₂SO₄ (реально растворяют SO₃ в H₂SO₄, а затем разбавляют образующийся олеум водой)

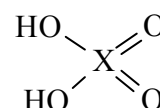
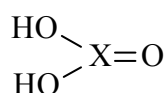
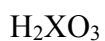
б) нитрозный



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



2.3. Строение оксокислот серы и селена

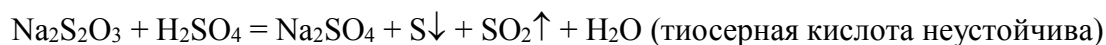
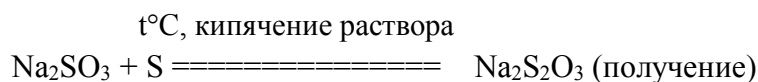


2.4. Другие оксокислоты серы и их соли.

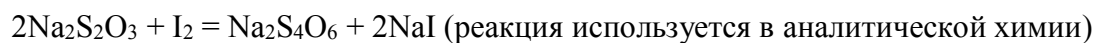
Таблица 14.3. Другие оксокислоты серы.

Формула кислоты	Название кислоты	Строение	Название солей
$H_2S_2O_3$ при $-78C$	Тиосерная	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{HS} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{O} \end{array}$	Тиосульфаты
$H_2S_nO_6$	Политионовые	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}_n-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Политионаты
$H_2S_2O_7$	Пиросерная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Пиросульфаты
H_2SO_5	Пероксомоносерная (кислота Каро)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Пероксомоносульфаты
$H_2S_2O_8$	Пероксодисерная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Пероксодисульфаты

2.5. Синтез и свойства оксокислот серы и их солей



Тиосульфаты – восстановительные свойства

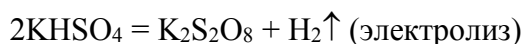
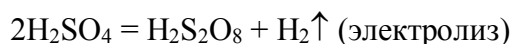


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{HCl}$ (тиосульфат натрия – «антихлор», аналогично протекает реакция с Br_2)

Пиросульфаты – термическое разложение

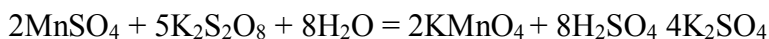


Пероксокислоты – окислительные свойства



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_5 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ пироксодисерная кислота в разбавленном растворе легко распадается на пироксомоносерную и серную кислоты

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



Пероксодисульфат в кислой среде может окислить ион Mn^{2+} до перманганата.

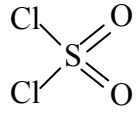
3. Закономерности изменения свойств оксокислот серы

- 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)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 = \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$	$\text{SOCl}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

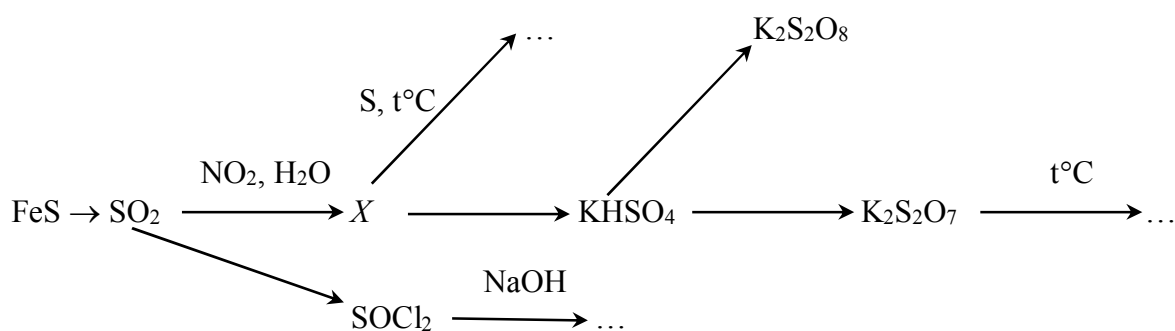
SO_2Cl_2	Хлористый сульфурил (хлорид сульфурила)		$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ (катализатор камфара)	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
--------------------------	--	---	--	--

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:

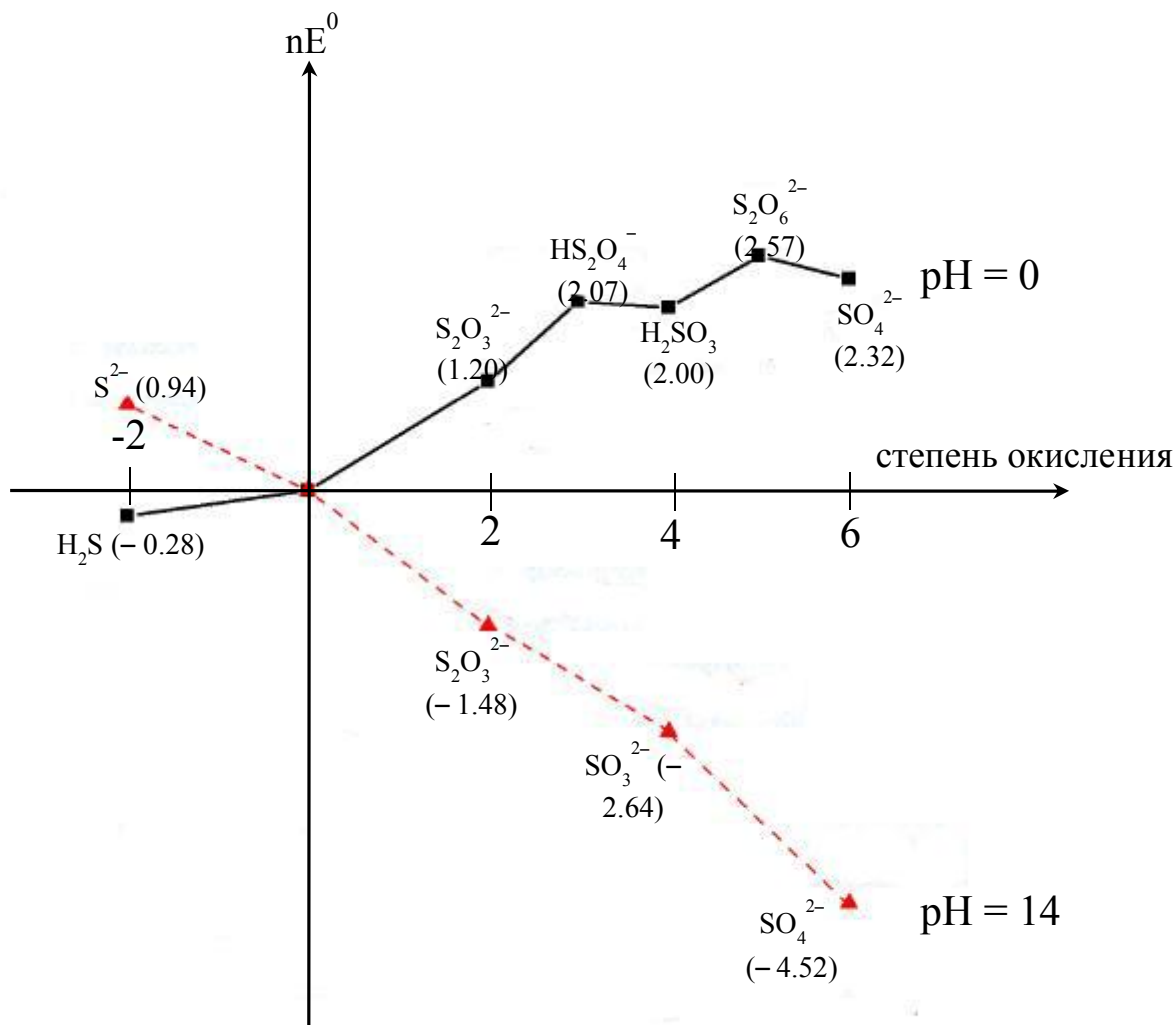


Рис. 14.1. Диаграмма Фроста для серы.

- 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
0,070	0,110	0,118	0,136	-0,146	атомные радиусы (нм), ковалентный
14,53	10,484	9,81	8,639	7,287	первый потенциал ионизации (эВ)

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 восстановителями.
- г) сильные окислительные свойства соединений Bi(+5), обусловленные эффектом стабильности $6s^2$ – пары.

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

	N	P	As	Sb	Bi
X-X	160	209	146	121	104
$X\equiv X$	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), азот – неотъемлемая часть живых организмов.

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

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

Мышьяк, сурьма, висмут – сульфидов

Получение простых веществ

Таблица 15.2. Получение простых веществ пниктогенов

Пниктоген	В промышленности	В лаборатории
N_2	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_4	$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{t^\circ C} = P_4 \uparrow + 6CaSiO_3 + 10CO \uparrow$	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.

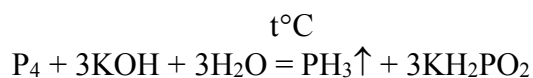
3.1. Простые вещества, образуемые пниктогенами, и их физические свойства

Таблица 15.3. Свойства простых веществ пниктогенов.

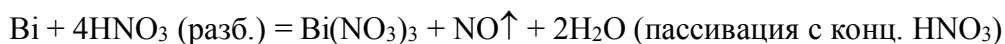
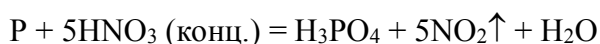
Элемент	Простое вещество	Строение	Физические свойства
N	Азот	Молекулы N ₂ (N≡N)	Газ без цвета и запаха
P	Белый фосфор	Молекулы P ₄	Белое легкоплавкое вещество
P	Красный фосфор	Аморфное строение. В структуре цепи атомов P	Красное твердое вещество
P	Черный фосфор	Гофрированные слои из циклов P ₆	Черное 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	Металл	Серебристо-серый металл

3.2. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие со щелочами: только фосфор



Взаимодействие с кислотами: только кислоты-окислители



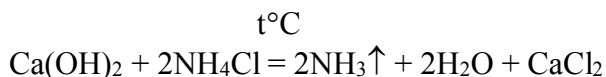
4. Соединения с водородом состава XH₃

4.1. Способы получения:

- Прямое взаимодействие простых веществ – только для синтеза аммиака



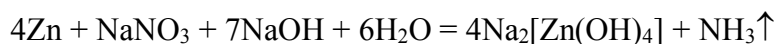
- Действие основания на соответствующие соли



- Разложение пниктогенидов водой



- Восстановление нитратов и нитритов



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

4.2. Физические свойства

NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	(BiH ₃ крайне неустойчив)	
-33	-87,7	-62	-18		температуры кипения, °C
0.102	0.144	0.152	0.171		длина связи Н – Х (нм)
107.3	93.3	92	91		Угол Н-Э-Н, °
380	323	281	256		энергия связи Н – Х, кДж/моль

← основные свойства (донорные свойства электронной пары)

→ восстановительные свойства

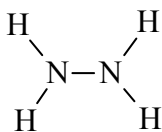
4.3. Особенности XH₃

1) Диссоциация NH₃ протекает по уравнению $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$ (молекул «NH₄OH» нет, водный раствор аммиака принято записывать в виде NH₃·H₂O).

2) PH₃ образует соли только с самыми сильными кислотами (HI, HClO₄). Эти соли нацело разлагаются водой. Арсин и стибин основных свойств не проявляют.

5. Другие соединения азота с водородом

5.1. Гидразин N_2H_4



Получение прямым взаимодействием простых веществ невозможно

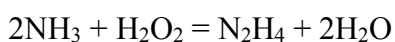
Процесс Рашига: $2NH_3 + 2NaOCl = N_2H_4 + 2NaCl + H_2O$

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

а) холод;

б) желатин для предотвращения реакции $2NH_2Cl + NaOCl + 2NaOH = N_2\uparrow + 3NaCl + 3H_2O$

Метод Байера (позволяет достигать выхода около 90%). Реакцию ведут в присутствии ацетона или метилэтилкетона ($CH_3(C=O)C_2H_5$):



Физические свойства: бесцветная жидкость. $T_{пл} = 1.5^\circ C$, $T_{кип} = 113.5^\circ C$

Химические свойства

а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак (отрицательный индуктивный эффект группы $-NH_2$). Является двухосновным основанием (соли гидразония)



Например, хлорид гидразина N_2H_5Cl и дихлорид – $N_2H_6Cl_2$.

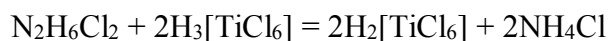
б) Окислительно-восстановительные свойства.

Более сильный восстановитель, чем аммиак



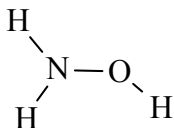
Сравните: $CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$

С сильными восстановителями – окислительные свойства

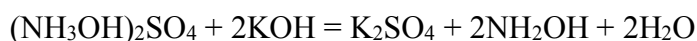


в) Горение $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (N_2H_4 и его органические производные – ракетное топливо)

5.2. Гидроксиламин NH_2OH



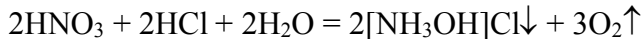
Получение: $2\text{NO} + 3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (Pd катализатор)



Физические свойства: белое твердое вещество $T_{\text{плавл}} = 33.5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 56.5\text{ }^\circ\text{C}$ с разложением

Химические свойства

Получают гидроксинамин электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде. В реакционную смесь добавляют соляную кислоту для осаждения хлорида гидроксиламмония:

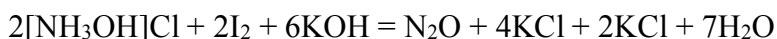


а) Основные свойства, основание более слабое, чем аммиак и гидразин (соли гидроксиламмония).

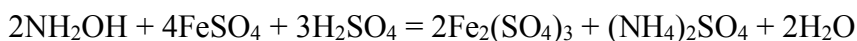
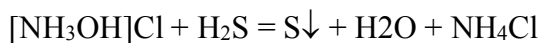


б) Окислительно-восстановительные свойства: двойственность

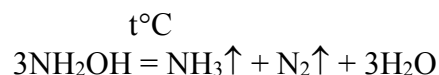
Восстановительные свойства – может окисляться как до N_2 , так и до N_2O (в NH_2OH уже есть связь N - O)



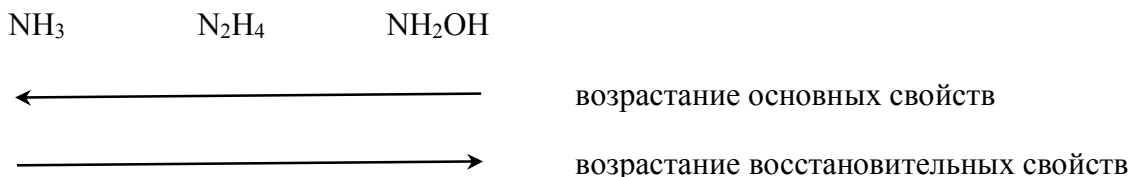
С сильными восстановителями проявляет окислительные свойства – восстанавливается до NH_3 :



в) Термическая нестабильность, разлагается со взрывом



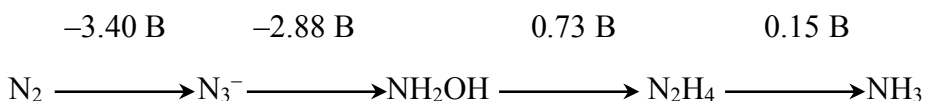
5.3. Сопоставление свойств водородных соединений азота



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 (N₃⁻/N₂H₄).
- 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 (Cl₂/Cl⁻) = 1.36 В, оцените E^0 (N₂/NH₃OH⁺)

	N ₂ (г)	Cl ⁻ (р-р)	NH ₃ OH ⁺ (р-р)	Cl ₂ (г)	H ₂ O (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: электрический разряд);
- Для оксидов азота, As₂O₅, Sb₂O₅ и оксида висмута (V) 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) = $HNO_2 + HNO_3$ $3NO_2 + H_2O$ (гор) = $NO + 2HNO_3$
N_2O_5	Белое твердое вещество	$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$ $2NO_2 + 1/3O_3 = N_2O_5$	$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$
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	$4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ t°C $\text{KNO}_3 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3\uparrow$		Сильная кислота, сильный окислитель
H ₃ PO ₂	t°C $2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_2$		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	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ t°C $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4$		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)	Сильная кислота, окислительные свойства нехарактерны

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

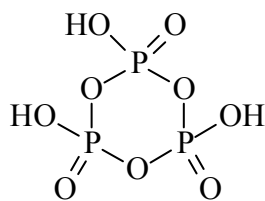
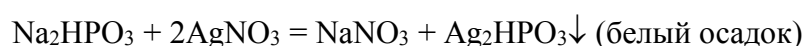


Рис. 16.1. Строение тримера метафосфорной кислоты.

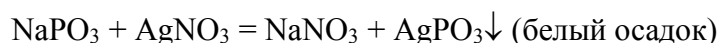
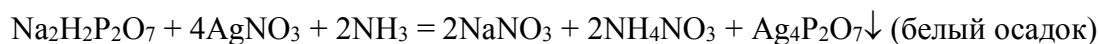
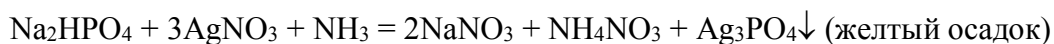
2.3. Особенности оксокислот пниктогенов

- 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 оксокислотах фосфора атом фосфора в молекуле чаще всего окружен четырьмя атомами кислорода.
- 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:

2.4. Реакции на соли кислот фосфора (идентификация солей кислородсодержащих кислот фосфора)

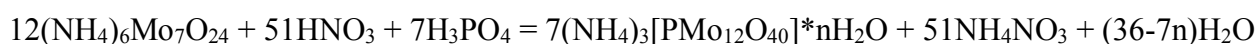


$t^\circ\text{C}$



HPO_3 – единственная кислородсодержащая кислота фосфора, которая вызывает свертывание белка.

Реакция с молибденовой жидкостью:



2.5. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

а) водород не всегда является основным продуктом реакции;

б) 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.

Таблица 16.4. Основные продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами.

Концентрация кислоты	Металл	Основной продукт восстановления	Примечание
60% и выше «концентрированная»	Большинство металлов	NO ₂	Пассивация (Fe, Cr, Al, Вi и др.) – реакция идет только при нагревании
20-60% «разбавленная»	Большинство металлов	NO	
<20%	Правее Н	Реакция почти не идет	
10-20%	Левее Н	N ₂ O или N ₂	
<10% «очень разбавленная»	Левее Н	NH ₄ NO ₃	Образуются низшие нитраты, например, Fe(NO ₃) ₂ , Sn(NO ₃) ₂

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

- Многие неметаллы (S, C, P, As, В) окисляются концентрированной азотной кислотой до оксокислот, содержащих неметалл в высшей степени окисления, азотная кислота при этом восстанавливается до NO₂.
- «Царская водка» - смесь концентрированных HCl и HNO₃ растворяет даже золото. В этой смеси HCl действует как комплексообразователь.



Обратите внимание, что при действии царской водки выделяется NO, поскольку окисляющим агентом в ней является NOCl.

- Смесь HNO₃ + HF может растворять металлы, которые не растворяются в азотной кислоте и царской водке, за счет образования устойчивых фторидных комплексов.

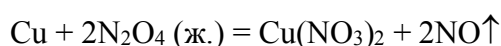




3. Получение и свойства нитратов

3.1. Синтез безводных нитратов с помощью жидкого NO₂ (N₂O₄).

- Подбор растворителя, способствующего автоионизации N₂O₄ по уравнению $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$
- Нитрующим агентом является ион NO₃⁻, окислителем – ион NO⁺.
- Суммарное уравнение реакции взаимодействия металла (например, меди) с жидким N₂O₄ выглядит следующим образом:

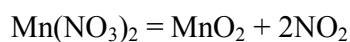
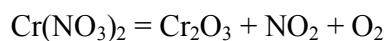
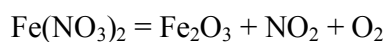
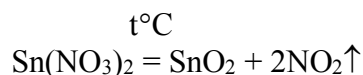


3.2. Основные продукты термического разложения различных нитратов

Таблица 16.5. Основные продукты разложения нитратов.

Катион, образующий нитрат	Продукты термического разложения
Щелочные металлы (кроме лития)	MNO ₂ + O ₂
Металлы средней активности (Mg- Cu включительно)	M _x O _y + NO ₂ + O ₂
Малоактивные металлы (правее Cu)	M + NO ₂ + O ₂
NH ₄ NO ₃	N ₂ O (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

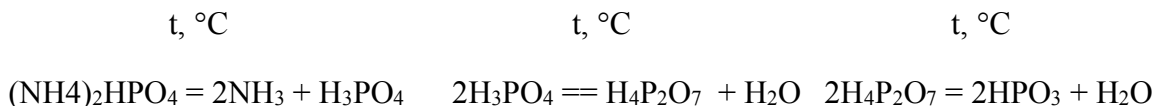


3.3. Основные продукты термического разложения различных фосфатов

Дигидрофосфаты разлагаются до солей метафосфорной кислоты, а гидрофосфаты – до солей пиррофосфорной кислоты.



Фосфаты аммония разлагаются до аммиака и фосфорной ортофосфорной кислоты, а кислота – до метафосфорной.



Дальнейшее нагревание, даже до очень высоких температур, не приводит к образованию оксида фосфора (V).

4. Закономерности изменения свойств оксокислот азота и фосфора

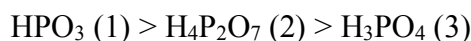
Пара $\text{HNO}_2 - \text{HNO}_3$: HNO_3 более сильная кислота, а HNO_2 более сильный окислитель (в растворах одинаковых концентраций) (аналогия с парами $\text{HOCl} - \text{HClO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$).

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).

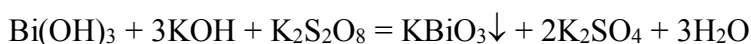
5. Особенности химии висмута

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.

Одним из наиболее устойчивых соединений висмута (V) является висмутат калия. Висмутаты получают по следующей реакции:



Для определения Mn используют реакцию окисления солей марганца висмутатом до перманганата:

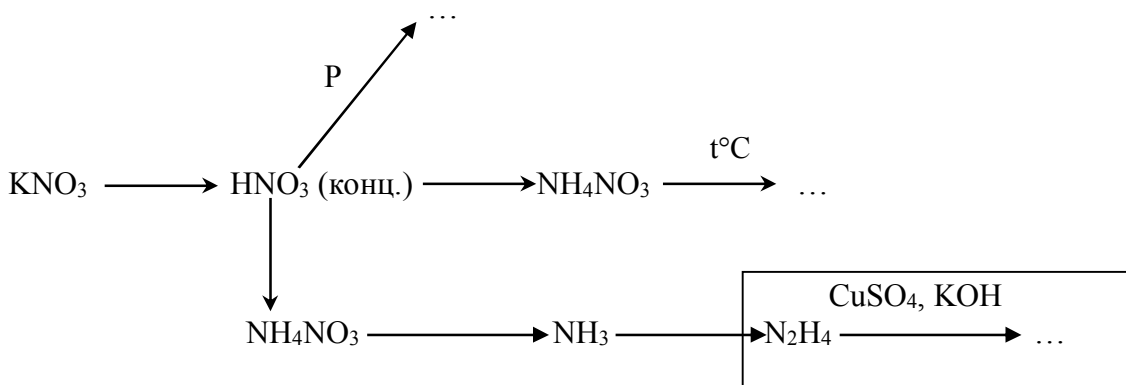


6. Задачи

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 уравняйте методом электронно-ионного баланса.



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

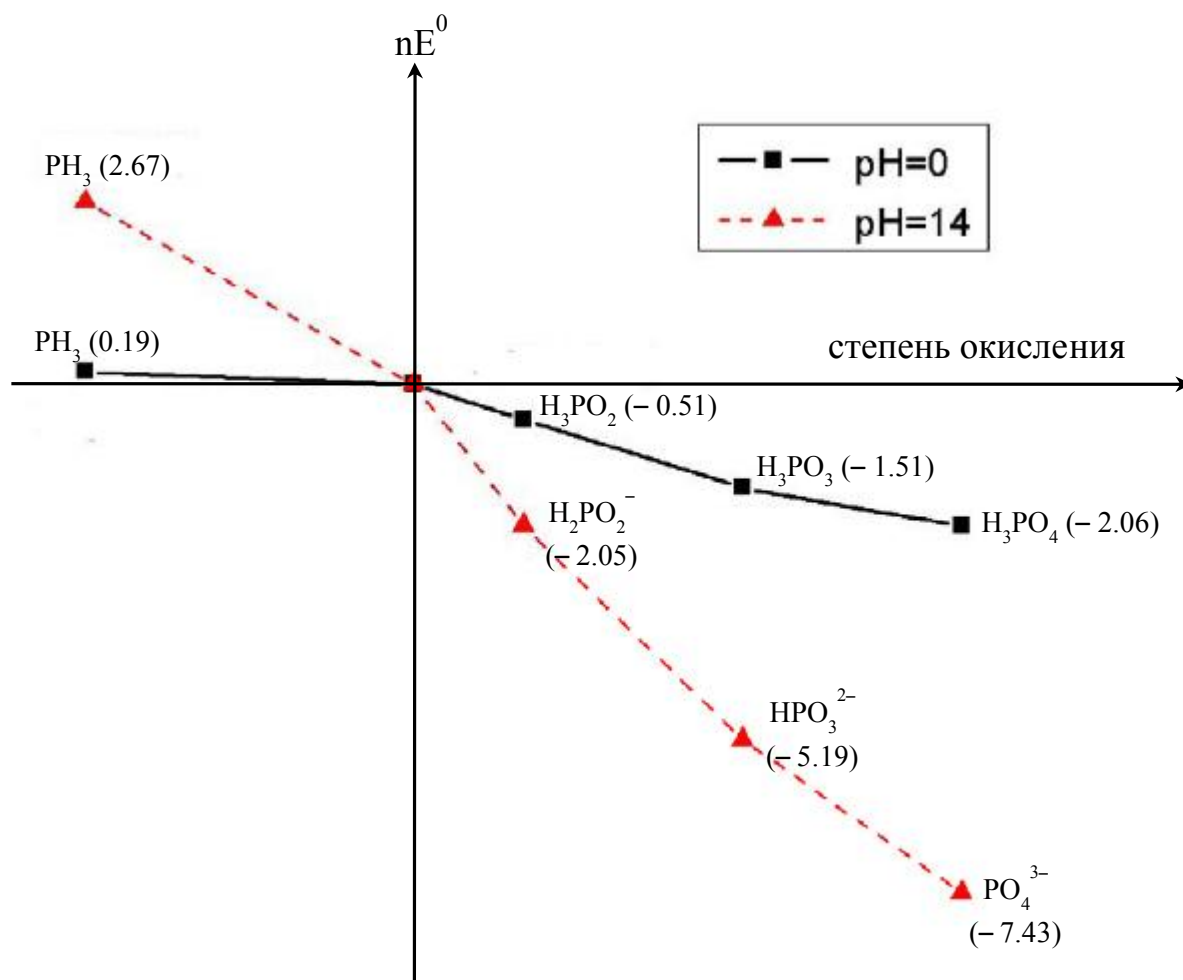


Рис. 16.1. Диаграмма Фроста для фосфора.

- 1) Устойчив ли фосфор к диспропорционированию: а) в кислой, б) в щелочной среде? Ответ подтвердите расчетом.
- 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
0.077	0.117	0.122	0.140	0.175	атомные радиусы, ковалентный (нм)
				металлический	
11.26	8.15	7.90	7.34	7.42	первая энергия ионизации, эВ
1.26	1.38	1.11	1.23	0.36	сродство к электрону, эВ

Особенности химии элементов группы углерода:

- а) Наиболее характерные степени окисления -4, 0 +2 и +4, (кроме углерода и кремния) причем при увеличении атомного номера элемента устойчивость первой из них увеличивается, а второй – падает. Для углерода характерно образование огромного числа соединений в отрицательных степенях окисления, которые являются предметом изучения органической химии. Для кремния степень окисления +2 не характерна (SiO , SiHCl_3)
- б) Склонность к образованию ковалентных, а не ионных связей (особенно у углерода и кремния).
- в) Углерод – уникальный случай – катенация
- г) Кремний – повышенная устойчивость связей Si-O (земная кора)

д) Свинец – типичный металл, соединения Pb(+4) – сильные окислители (эффект инертной $6s^2$ – пары).

2. Нахождение в природе и получение

Углерод: CO_2 (компонент воздуха), карбонаты и гидрокарбонаты (известняки, минеральные воды), органические соединения, ископаемое топливо (уголь, нефть, природный газ, горючие сланцы, торф), алмазы.

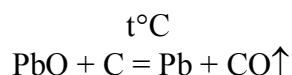
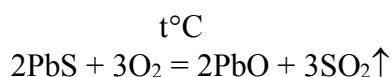
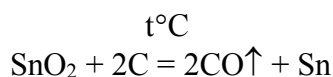
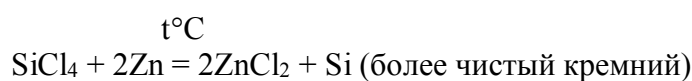
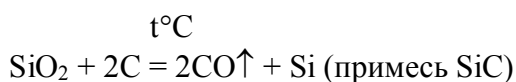
Кремний: земная кора (песок SiO_2 , разнообразные силикаты и алюмосиликаты).

Германий: редок и рассеян, собственных минералов практически не образует

Олово: SnO_2 (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

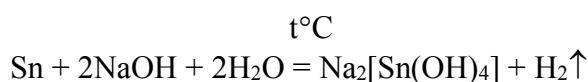
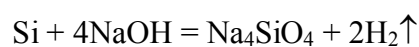
Таблица 17.1. Простые вещества, образуемые элементами группы углерода.

Элемент	Простое вещество	Строение	Физические свойства
C	Графит	Слои, построенные из шестичленных колец. Слабые межслоевые связи.	Черное твердое вещество, легко расслаивается.

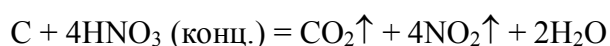
C	Алмаз	Бесконечная трехмерная структура, в которой каждый атом окружен четырьмя соседними в тетраэдрической координации и образует с ними прочные связи	Бесцветное очень твердое вещество
C	Фуллерен	Молекулы C ₆₀ , C ₇₀ и т.д. в форме «футбольного мяча», построенного из пяти- и шестиугольников	Черный порошок
C	Карбин	Цепи =C=C=C=C= или -C≡C-C≡C-	Черный порошок
C	Графен	Одна плоскость графита, отделенная от объемного кристалла	
Si	Кремний	Структура алмаза	Темно-серое твердое вещество
Ge	Германий	Структура алмаза	Серебристо-белое твердое вещество
Sn	Олово	Серое (структура алмаза) и белое олово металл	Серый металл
Pb	Свинец	Металл	Мягкий, серый металл

3.2. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие со щелочами: кремний и олово



Взаимодействие с кислотами: как правило, кислоты-окислители



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



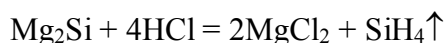
4. Водородные соединения кремния, германия и олова

4.1. Особенности:

- а) сильные восстановители.
- б) длина цепей со связью Э-Э резко падает от кремния к олову.
- в) не получаются из элементов.

$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ – силаны – аналоги алканов

Синтез: $4\text{Mg} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$ (сплавление)



4.2. Свойства:

- а) самовоспламеняются на воздухе $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- б) взаимодействуют с водой $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2\downarrow + 4\text{H}_2\uparrow$
- в) склонны к термической 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	$\text{HCOOH} = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CO}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ В обоих случаях $t^\circ\text{C}$ и H_2SO_4 (конц.) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ (синтез-газ) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	Не взаимодействует

CO ₂	Бесцветный газ	$C + O_2 = CO_2$	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons$ $H^+ + HCO_3^-$
SiO ₂	Белое твердое тугоплавкое вещество	Гидролиз силикатов $SiCl_4 + (4+x)H_2O = SiO_2 \cdot xH_2O + 4HCl$ $SiO_2 \cdot xH_2O = SiO_2 + xH_2O$	Не взаимодействует
GeO ₂	Белое твердое вещество	$t^\circ C$ $Ge + O_2 = GeO_2$	Не взаимодействует
SnO	Сине-черное твердое вещество	$Sn(OH)_2 = SnO + H_2O$ $SnC_2O_4 = SnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$ В обоих случаях $t^\circ C$ и Ar	Не взаимодействует
SnO ₂	Белое твердое тугоплавкое вещество	Основной минерал олова $SnCl_4 + (4+x)H_2O = SnO_2 \cdot xH_2O + 4HCl$	Не взаимодействует
PbO	Красное или желтое твердое вещество	$t^\circ C$ $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2\uparrow$	Не взаимодействует
Pb ₃ O ₄	Оранжево-красный порошок	$3Pb + 2O_2 = Pb_3O_4 (500^\circ C)$	Не взаимодействует
PbO ₂	Коричнево-бордовый порошок	$PbO + NaOCl = PbO_2\downarrow + NaCl$ $Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$	Не взаимодействует

Примечания:

- молекула CO очень прочна, ее строение может быть представлено в виде $C \equiv O$
- CO проявляет донорные свойства и со многими металлами образует карбонилы $M_x(CO)_y$.
- молекула CO₂ линейна и неполярна, поэтому CO₂ в меньшей степени, чем SO₂, взаимодействует с водой.

- Для SiO_2 известно множество полиморфных модификаций (кварц, кристобалит, тридимит и т.д.)
- Красная и желтая формы PbO имеют одинаковую структуру и различаются только размером частиц.
- Pb_3O_4 (сурик) можно рассматривать как двойной оксид свинца $\text{Pb}^{+2}\text{Pb}^{+4}\text{O}_4$

6. Особенности оксокислот углерода и кремния.

Оксокислоты: угольная H_2CO_3 и кремниевые ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

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

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

Индивидуальные особенности:

H_2CO_3 :

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

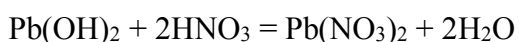
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

- 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 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – амфотерный



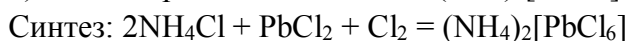
7.3. Соединения Pb(+4) – сильные окислители, устойчивы только в щелочной среде (аналогия с Vi(+5)).

Соединения Pb(+4):

1) PbO₂ (см. выше) – сильный окислитель

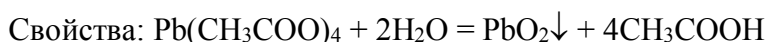


2) гексахлорплюмбат аммония (NH₄)₂[PbCl₆]



3) Тетраацетат свинца Pb(CH₃COO)₄

Синтез: Pb₃O₄ + 8CH₃COOH = Pb(CH₃COO)₄↓ + 2Pb(CH₃COO)₂ + 4H₂O (реакцию ведут в уксусном ангидриде, который связывает выделяющуюся воду)

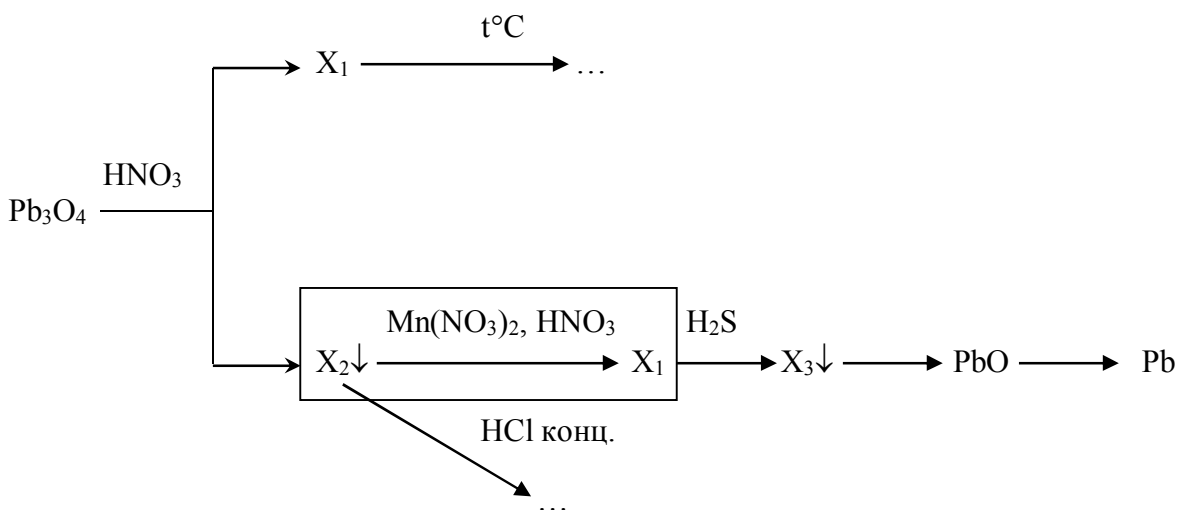


8. Задачи.

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 Δ_rG⁰ для Sn²⁺ (р-р), S²⁻ (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

B – единственный неметалл среди элементов 13 группы, рассматривается отдельно.

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

Ковалентный радиус (нм) 0.088.

Первый потенциал ионизации 8.298 эВ

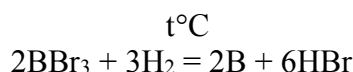
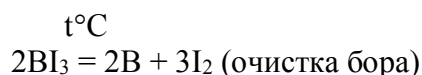
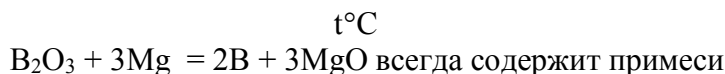
Особенности:

- а) бор находится в самом «углу» области неметаллов и в Периодической системе элементов на границе металлы – неметаллы.
- 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) 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 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

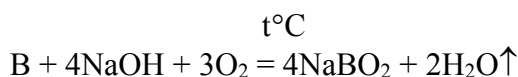
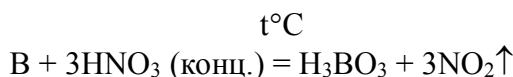
Получение



3. Простое вещество. Физические и химические свойства

Строение и физические свойства: построен из связанных между собой икосаэдров (двенадцативершинников) B_{12} . Твердое вещество. Аморфный бор – коричневого цвета. Кристаллический – серо-стальной.

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

$4\text{BCl}_3 + 3\text{Li}[\text{AlH}_4] = 2\text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 3\text{LiCl}\downarrow + 3\text{AlCl}_3\downarrow$

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

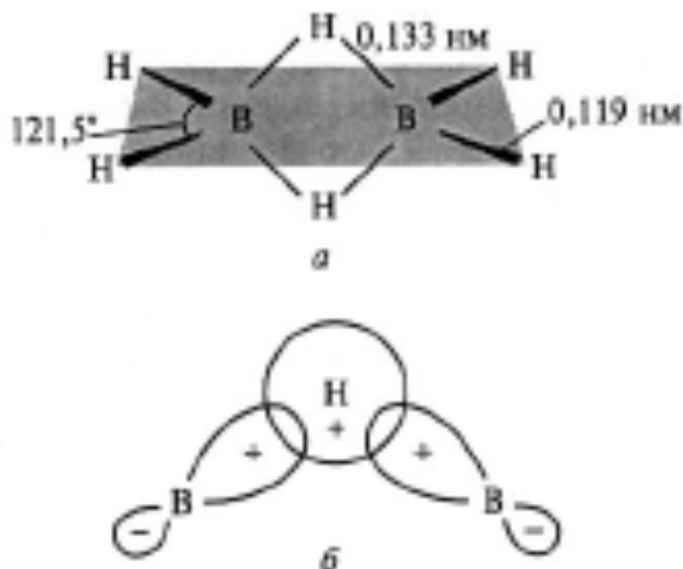


Рис. 18.1. а) Строение молекулы диборана. б) Образование трехцентровых двухэлектронных связей В-Н-В.

4.3. Свойства боранов во многом аналогичны свойствам силанов.

а) самовоспламеняются на воздухе: $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

б) взаимодействуют со водой: $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3\downarrow + 6\text{H}_2\uparrow$

в) склонны к диссоциации на простые вещества.

4.4. Борогидриды. При избытке восстановителя образуются не бораны, а борогидриды (соли аниона $[\text{BH}_4]^-$)

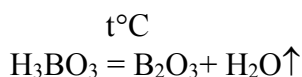
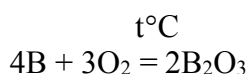


- Ион $[\text{BH}_4]^-$ изоэлектронен иону NH_4^+ .
- Борогидриды – мягкие селективные восстановители.
- Разлагаются кислотами $2\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$

5. Кислородные соединения бора

5.1. Оксид B_2O_3 : белое твердое вещество

Синтез



Химические свойства: кислотный оксид, медленно реагирует с водой.



5.2. Оксокислоты бора – по свойствам схожи с кремниевыми кислотами ($SiO_2 \cdot nH_2O$).

Свойства:

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

Борная кислота: H_3BO_3 (ортоборная кислота),

5.3. Особенности отдельных кислот:

- Метаборная кислота склонна к полимеризации с образованием $(HBO_2)_n$ – аналогия с HPO_3 .
- Ортоборная кислота – кислотные свойства обусловлены не отщеплением протона, а присоединением молекулы воды: $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [B(OH)_4]^-$

5.4. Соли оксокислот бора.

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – соль тетраборной кислоты – на самом деле имеет состав $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$

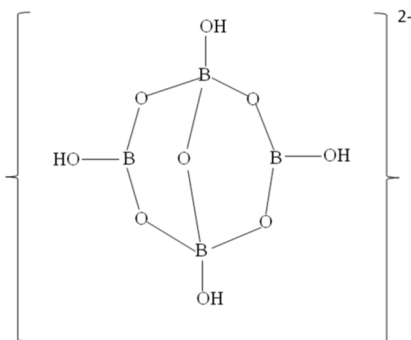
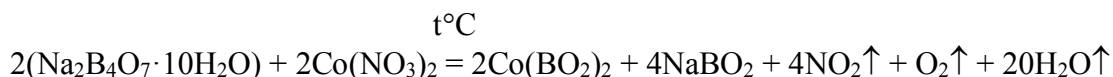


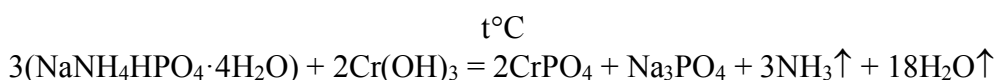
Рис. 18.2. Строение аниона $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

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 металлов, качественное определение элементов



Аналогичным образом получают перлы фосфатов:



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

Синтез: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

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

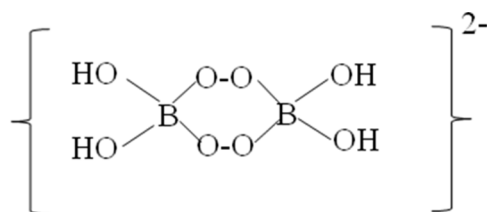
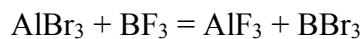
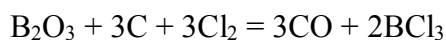


Рис. 18.3. Строение аниона $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$

6. Особенности галогенидов бора

Высшие галогениды бора имеют состав BX_3 , X = F, Cl, Br, I

Получение



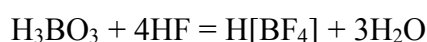
6.1. $p\pi-p\pi$ -связывание – взаимодействие вакантной $2p$ – орбитали атома бора и занятой электронной парой p – орбитали атома галогена по π -типу – приводит к увеличению кратности связи В-Х и уменьшению ее длины.

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

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

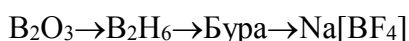
6.4. Для фтора устойчива тетрафтороборная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ – аналог $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, кислота сильная и очень ядовита.

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.

Дополнительные задачи на расчет концентраций растворов и pH

1. При упаривании 4.8 мл водного раствора NaNO_3 , имеющему плотность 1.053 г/мл, получено 0.509 г безводной соли. Определите мольную долю и моляльность нитрата натрия в исходном растворе.
2. Определите молярную и моляльную концентрацию соляной кислоты в 14% водном растворе. Плотность раствора 1,0675 г/мл
3. Плотность раствора перекиси водорода 1.088 г/мл. 20 мл этого раствора содержат 4.352 г H_2O_2 . Определите мольную долю и моляльность пероксида водорода в этом растворе.
4. Растворимость сульфата меди (в граммах на 100 г воды) составляет: 14,3 (0°C) и 39,5 (60°C). Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выпадет в осадок при охлаждении до 0°C 500 г раствора сульфата меди, насыщенного при 60°C ?
5. Сколько граммов воды надо добавить к 200 г 40%-го раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с массовой долей 15%?
6. Сколько литров сероводорода (н.у.) надо пропустить через 200 г 6%-го раствора хлорида меди(II), чтобы получить 4%-ый раствор этого хлорида?
7. 0.5 л 0.1M раствора HCl слили с таким же объемом раствора NaOH концентрации 0.3M. Определите pH полученного раствора в приближении, что изменением объема при сливании можно пренебречь.
8. Определите pH раствора содержащего 3 г уксусной кислоты в одном литре раствора. $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$.
9. Оцените pH 2% раствора карбоната натрия в воде при 25°C . Плотность раствора 1.035 г.см³. $K_{a2} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4.8 \cdot 10^{-5}$.
10. Какой pH имеет 0.1 молярный раствор HCN ? $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$. Как изменится pH этого раствора, если к 500 мл такого раствора добавить 4 г KCN ?

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. Харгиттаи. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Пер. с англ. В.С. Матрюкова. – 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.