

# **ИЛЛЮСТРАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СЕМИНАРАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

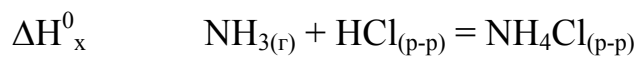
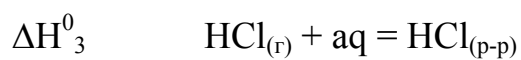
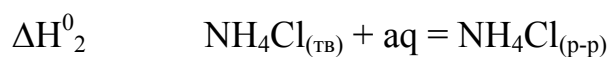
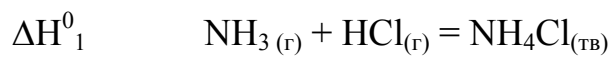
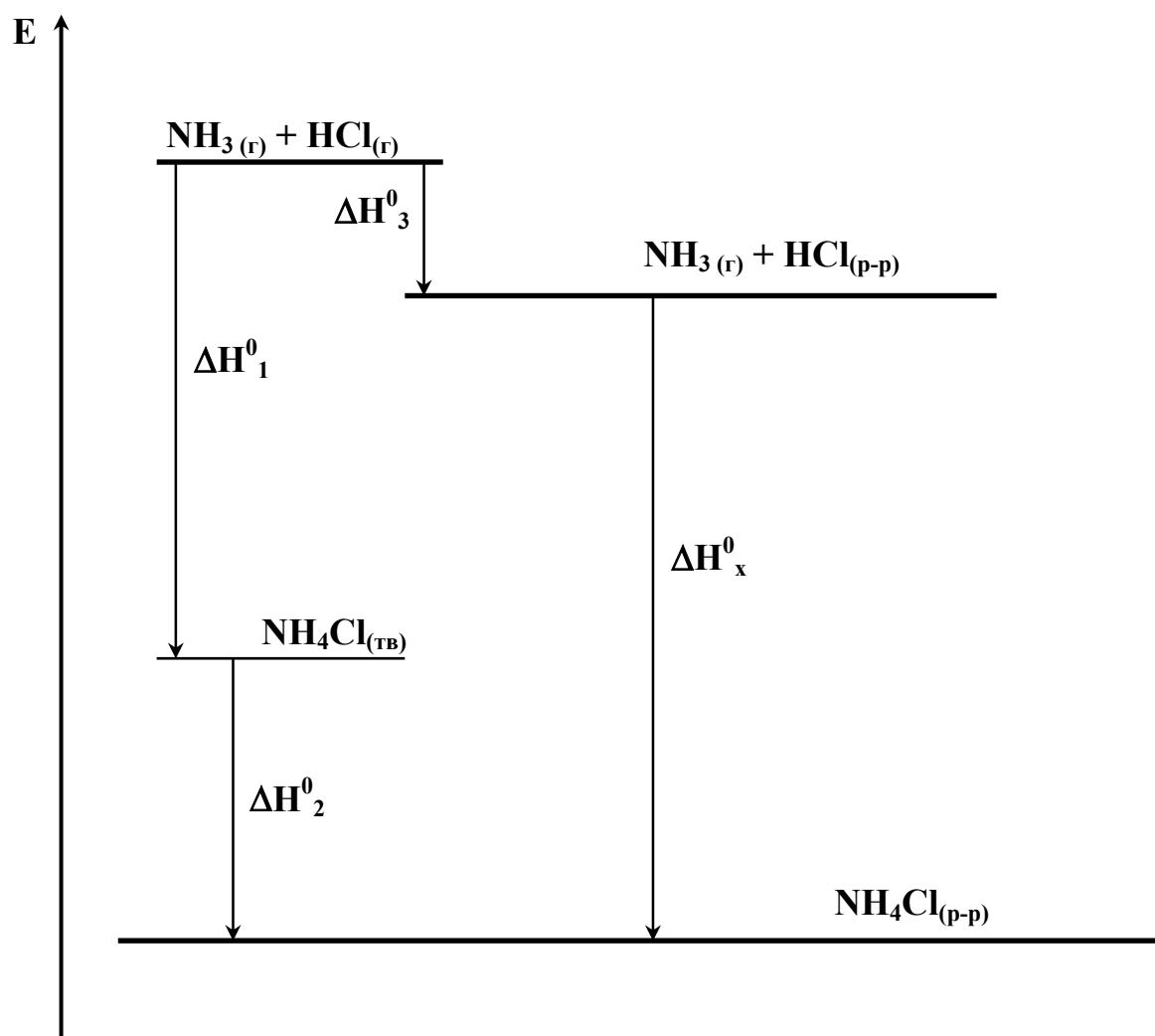
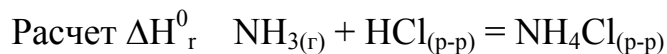
## **Раздел 1 (первый семестр)**

**Составители: Е.Д.Демидова, В.Д.Долженко,  
К.О.Знаменков, П.Е.Казин**

<b><u>Семинары</u></b>	<b><u>стр.</u></b>
<b>Первый закон термодинамики</b>	<b>2</b>
<b>Фазовые равновесия</b>	<b>3</b>
<b>Растворы</b>	<b>6</b>
<b>Окислительно-восстановительные процессы</b>	<b>7</b>
<b>Модели строения атома и химической связи</b>	<b>8</b>
<b>Галогены</b>	<b>11</b>
<b>Элементы VI группы (подгруппа серы)</b>	<b>19</b>
<b>Элементы V группы (подгруппа азота)</b>	<b>29</b>
<b>Углерод, кремний, бор</b>	<b>43</b>
<b>Элементы IV группы (подгруппа германия)</b>	<b>43</b>

## Семинар «Первый закон термодинамики»

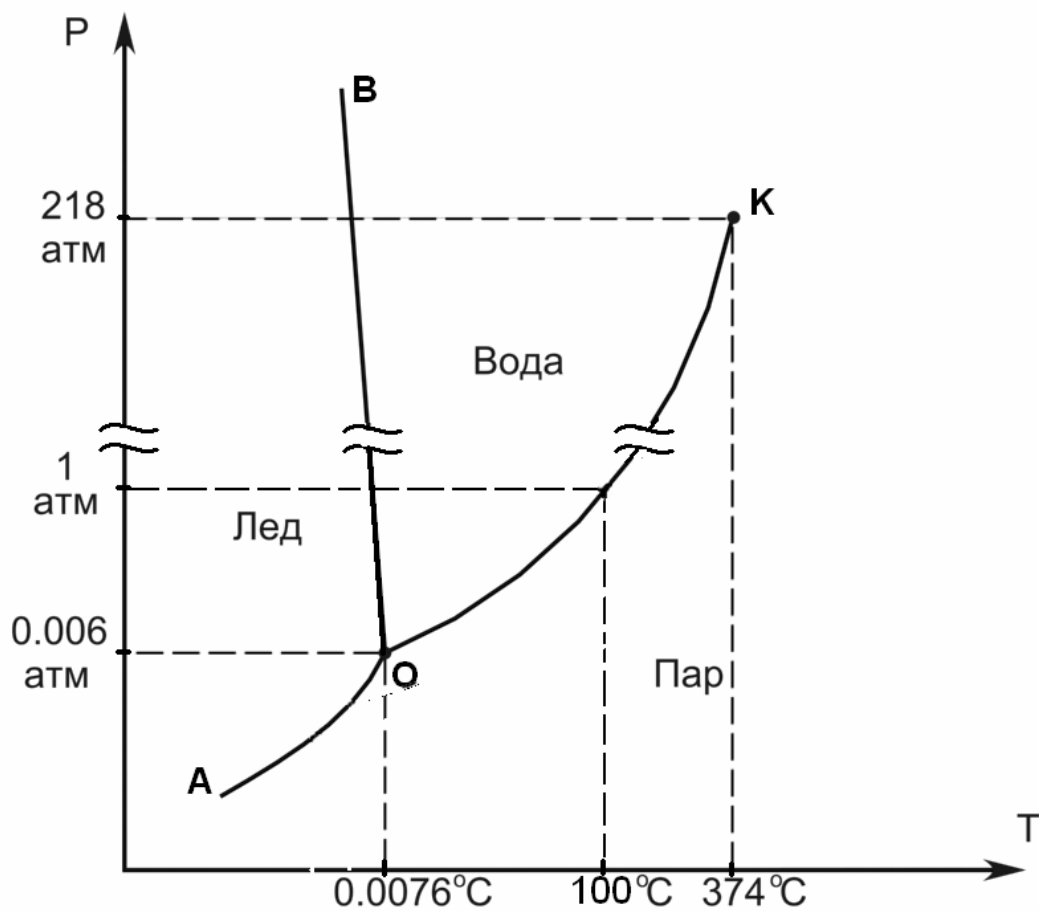
### Энтальпийная диаграмма



$$\Delta H^0_x = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 - \Delta H^0_3$$

## Семинар «Фазовые равновесия»

### Р-Т диаграмма воды



АО – зависимость давления насыщенного пара надо льдом от температуры  
(зависимость температуры сублимации от давления)

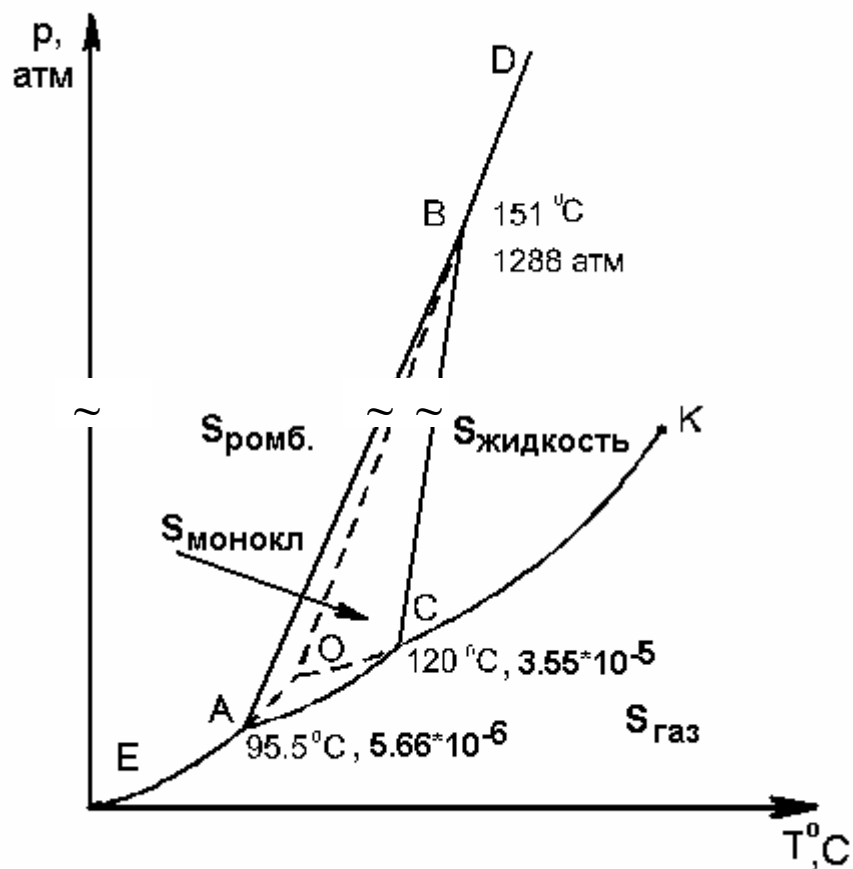
ОК – зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры  
(зависимость температуры кипения от давления)

ОВ – зависимость температуры плавления льда от давления

О – тройная точка (сосуществуют три фазы: лед, вода, пар)

К – критическая точка (исчезает различие между газом и жидкостью)

## P-T диаграмма серы



EA – зависимость давления насыщенного пара над ромбической серой от температуры

AC – зависимость давления насыщенного пара над моноклинной серой от температуры

CK – зависимость давления насыщенного пара над жидкой серой (зависимость температуры кипения от давления)

AB – зависимость температуры фазового перехода ( $S_{\text{ромб.}} - S_{\text{монокл.}}$ ) от давления

CB – зависимость температуры плавления моноклинной серы от давления

BD – зависимость температуры плавления ромбической серы от давления

A, B и C – тройные точки, K – критическая точка

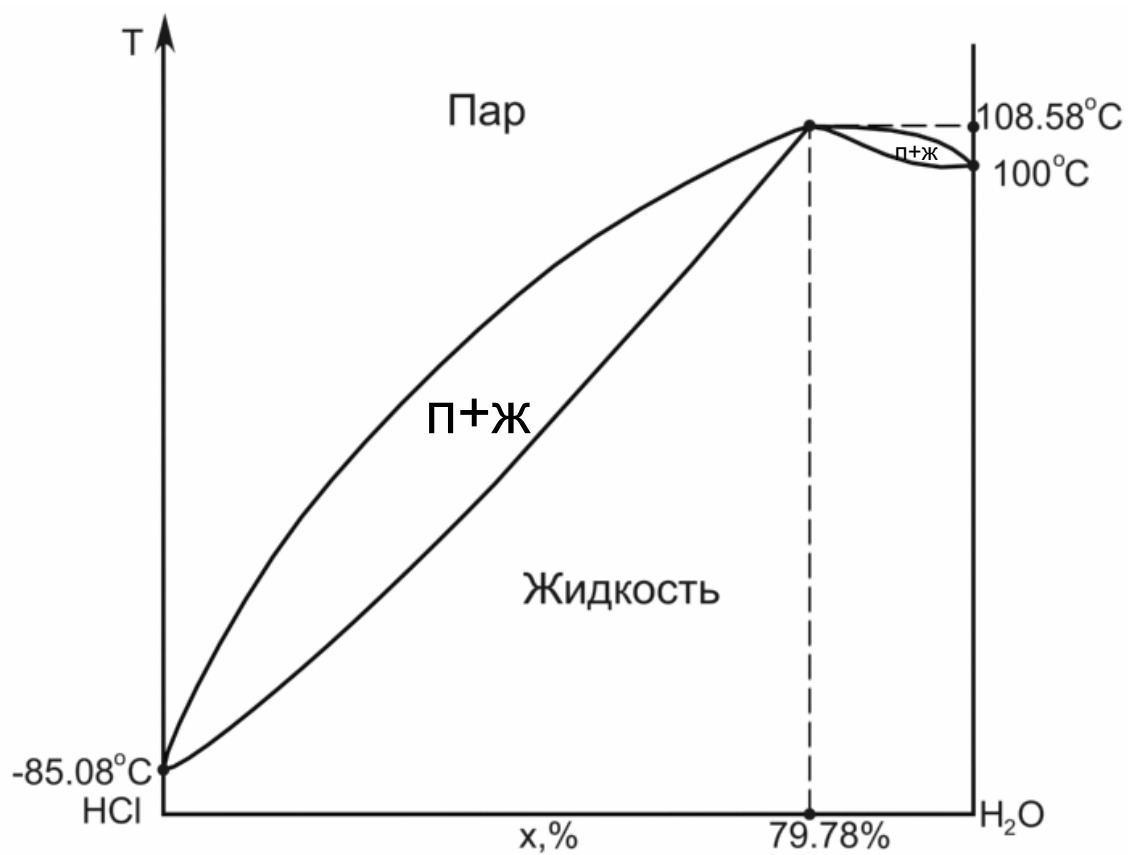
Пунктиром показаны метастабильные равновесия:

AO – зависимость давления насыщенного пара над ромбической серой от температуры

OC – зависимость давления насыщенного пара над жидкой серой от температуры (зависимость температуры кипения от давления)

OB – зависимость температуры плавления ромбической серы от давления

## Т-х диаграмма системы HCl – H<sub>2</sub>O при P=1 атм



Состав с  $x=79.78\%$  – азеотроп

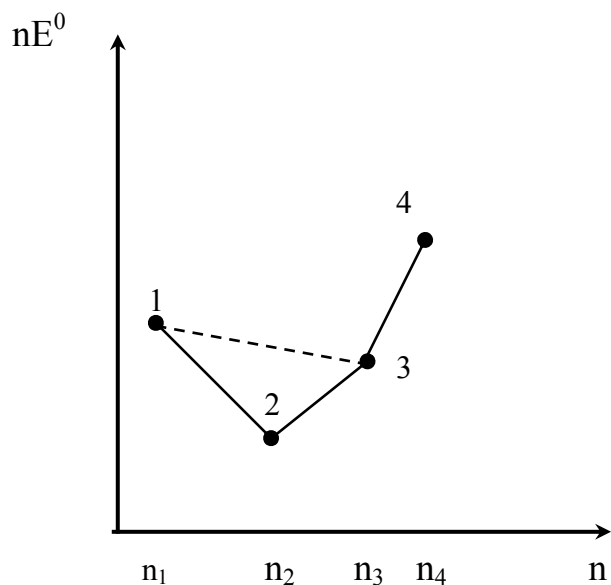
## Семинар «Растворы»

### Константы кислотности некоторых кислот

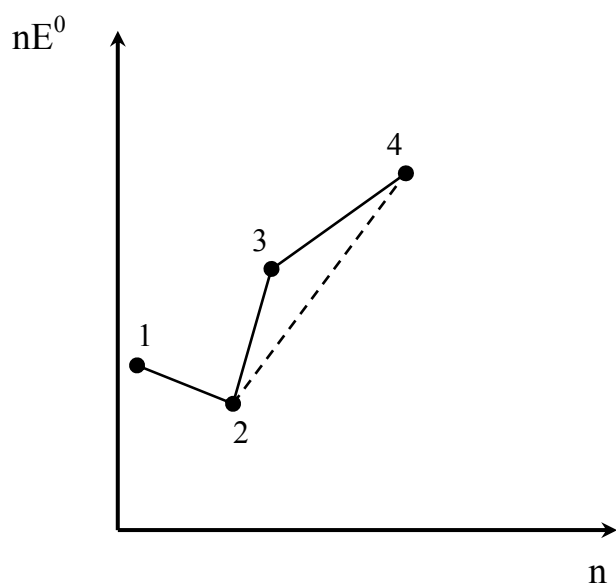
Кислота	Сопряженное Основание	pK <sub>a</sub>
Йодоводородная HI	I <sup>-</sup>	-11
Хлорная HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
Бромоводородная HBr	Br <sup>-</sup>	-9
Хлороводородная HCl	Cl <sup>-</sup>	-7
Серная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2
Ион гидроксония H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	0
Сернистая H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.81
Гидросульфат-ион HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.92
Фосфорная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.12
Фтороводородная HF	F <sup>-</sup>	3.45
Угольная H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.37
Сероводородная H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7.04
Дигидрофосфат-ион H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.21
Борная B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.14
Ион аммония NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9.25
Циановодородная HCN	CN <sup>-</sup>	9.31
Гидрокарбонат-ион HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.32
Хлорноватистая HClO	ClO <sup>-</sup>	7.53
Гидросульфид-ион HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	11.96
Гидрофосфат-ион HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12.67
Вода H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	14
Ион железа(III) Fe(aq) <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sup>2+</sup>	2.13
Ион алюминия Al(aq) <sup>3+</sup>	Al(OH) <sup>2+</sup>	5.14
Ион меди(II) Cu(aq) <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sup>+</sup>	7.53
Ион кальция Ca(aq) <sup>2+</sup>	Ca(OH) <sup>+</sup>	12.6
Ион цинка Zn(aq) <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sup>+</sup>	9.6
Ион железа(II) Fe(aq) <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sup>+</sup>	10.11
Ион натрия Na(aq) <sup>+</sup>	NaOH	13.23
Аммиак NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	34

## Семинар «Окислительно-восстановительные процессы»

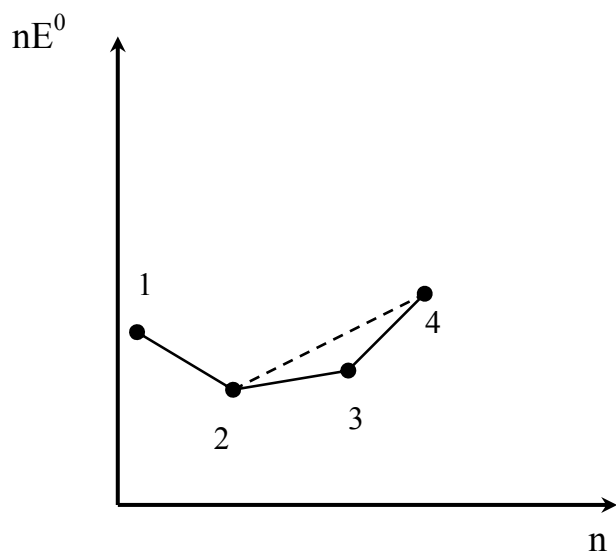
### Диаграмма Фроста (вольт-эквивалент $nE^0$ - степень окисления $n$ )



Форма 2 устойчива к диспропорционированию на 1 и 3

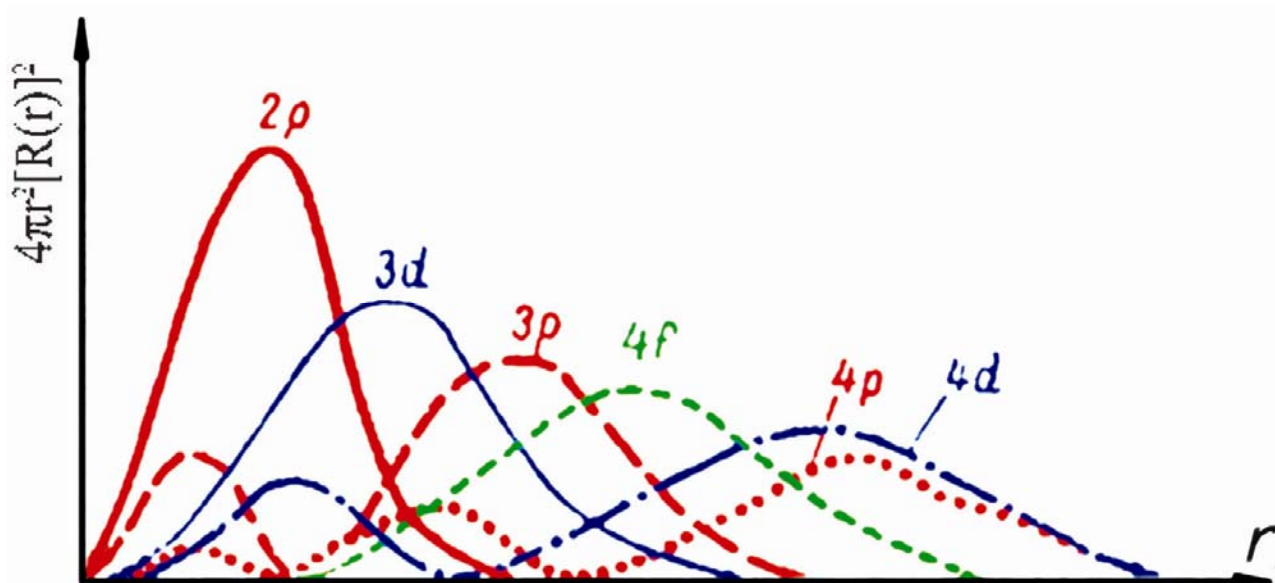


Форма 3 неустойчива к диспропорционированию на 2 и 4

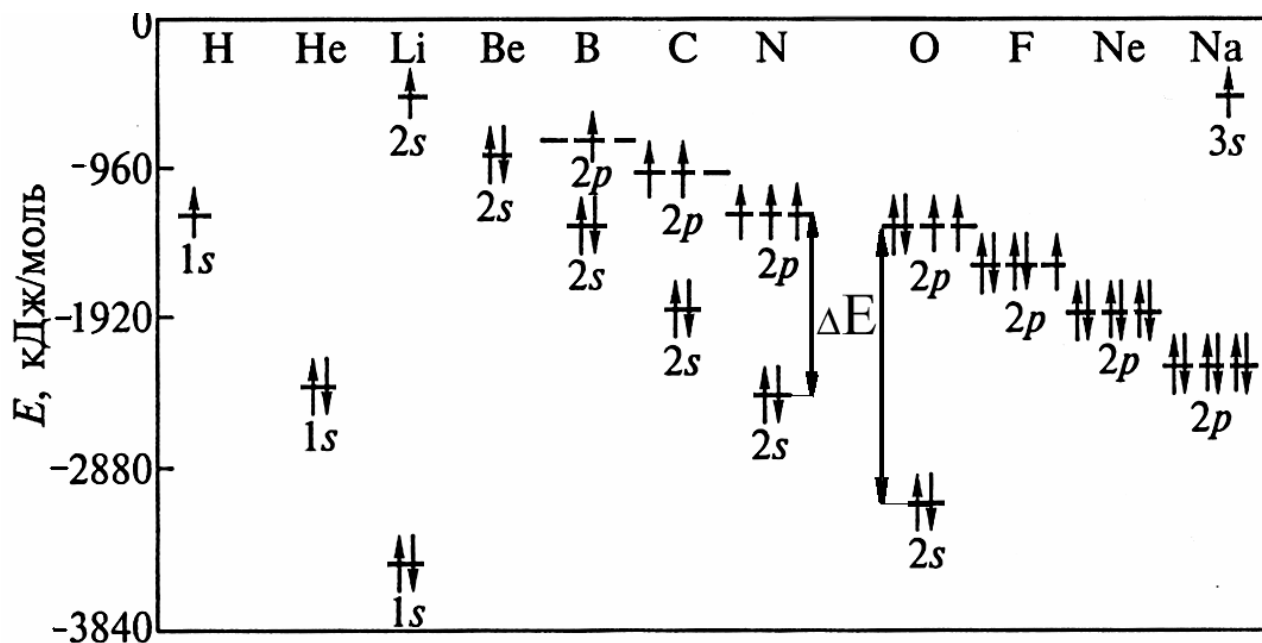


Формы 2 и 4 склонны к диспропорционированию в 3

Радиальное распределение электронной плотности на p-, d-и f-орбиталях атома водорода

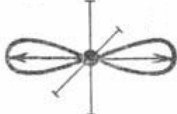

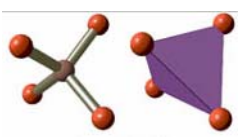
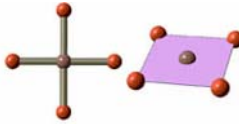
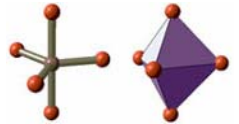
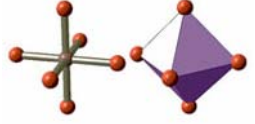
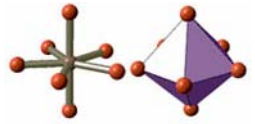
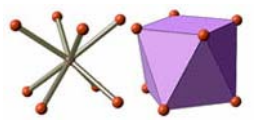
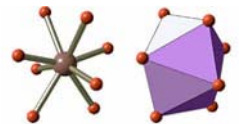


Энергии s- и p-орбиталей атомов 1-го и 2-го периодов и Na

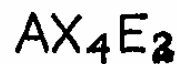
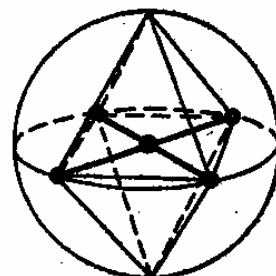
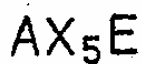
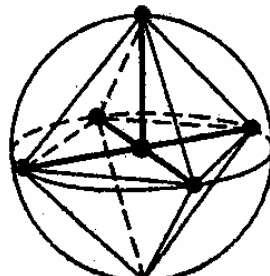
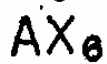
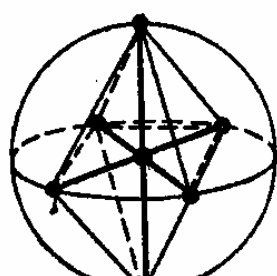
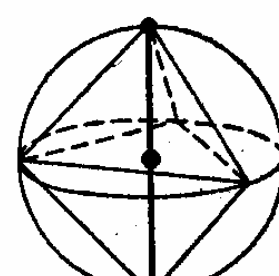
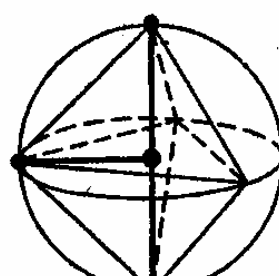
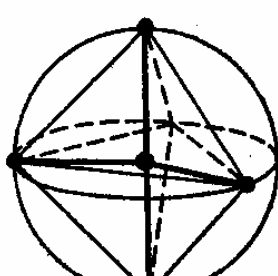
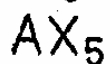
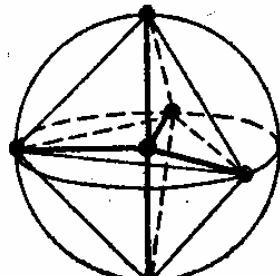
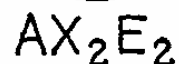
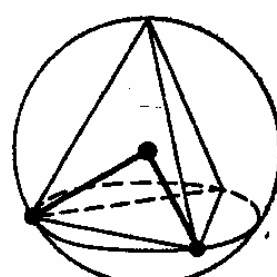
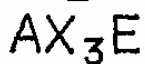
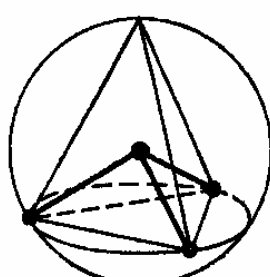
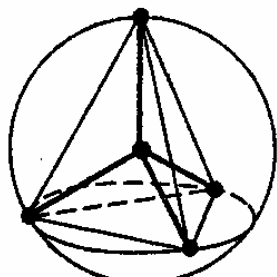
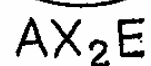
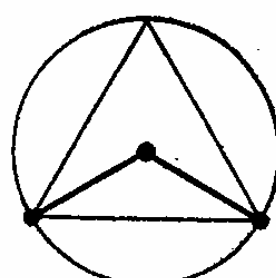
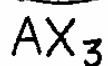
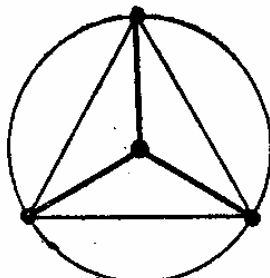
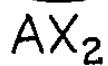
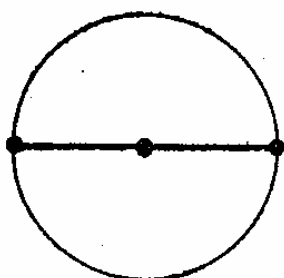




## Типы гибридизации орбиталей

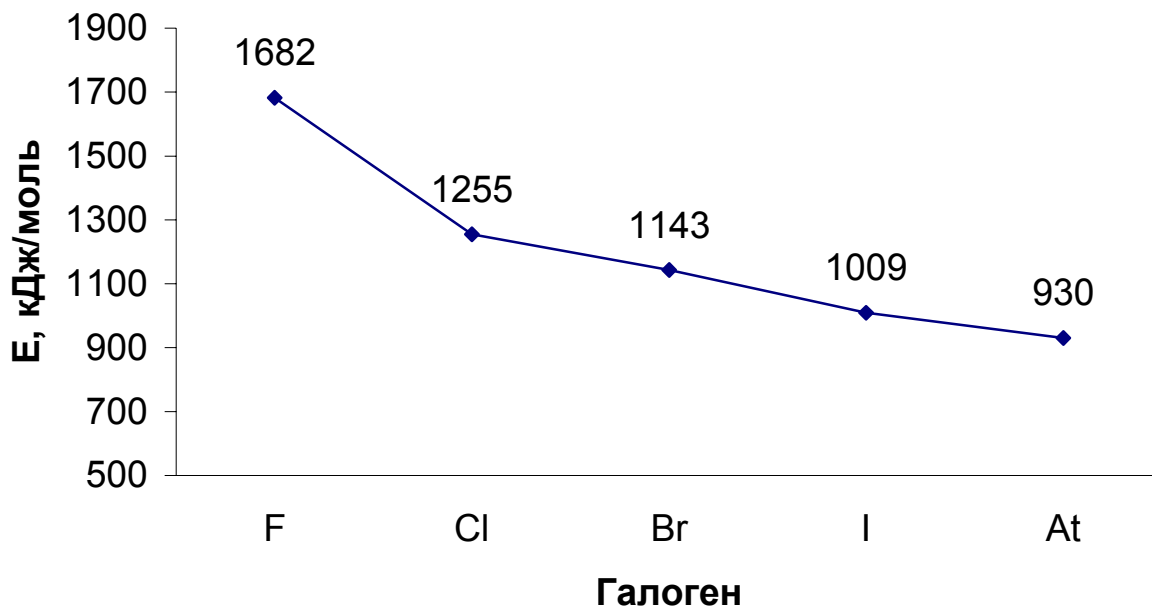
Тип гибридизации	КЧ	Геометрия		Примеры
$sp$	2	линейная		$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	3	треугольная		$\text{BCl}_3$
$sp^3$	4	тетраэдр		$\text{CH}_4$ $\text{NH}_4^+$
$dsp^2$	4	квадрат		$[\text{ICl}_4]^-$
$sp^3d$	5	тригональная бипирамида		$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$ $d^2sp^3$	6	октаэдр		$\text{SF}_6$
$d^3sp^3$	7	пентагональная бипирамида		$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{3-}$
$d^5p^3$	8	квадратная антипризма		$[\text{TaF}_8]^{3-}$
$d^4sp^3$	8	додекаэдр		$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

## Описание геометрии молекул в модели Гиллеспи

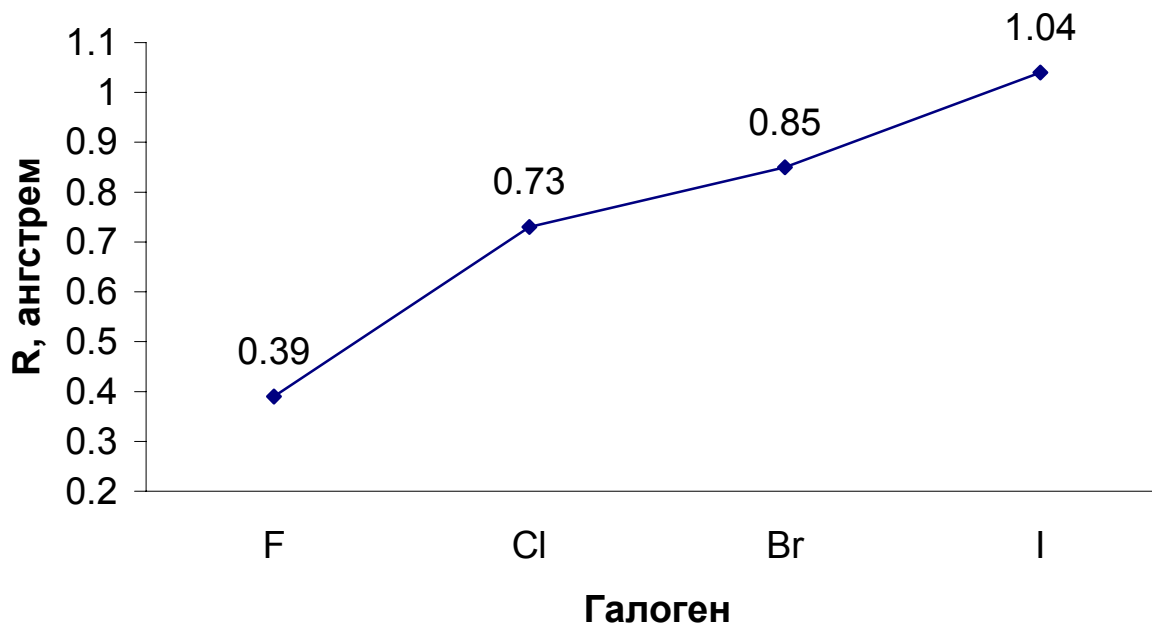


## Семинар «Галогены»

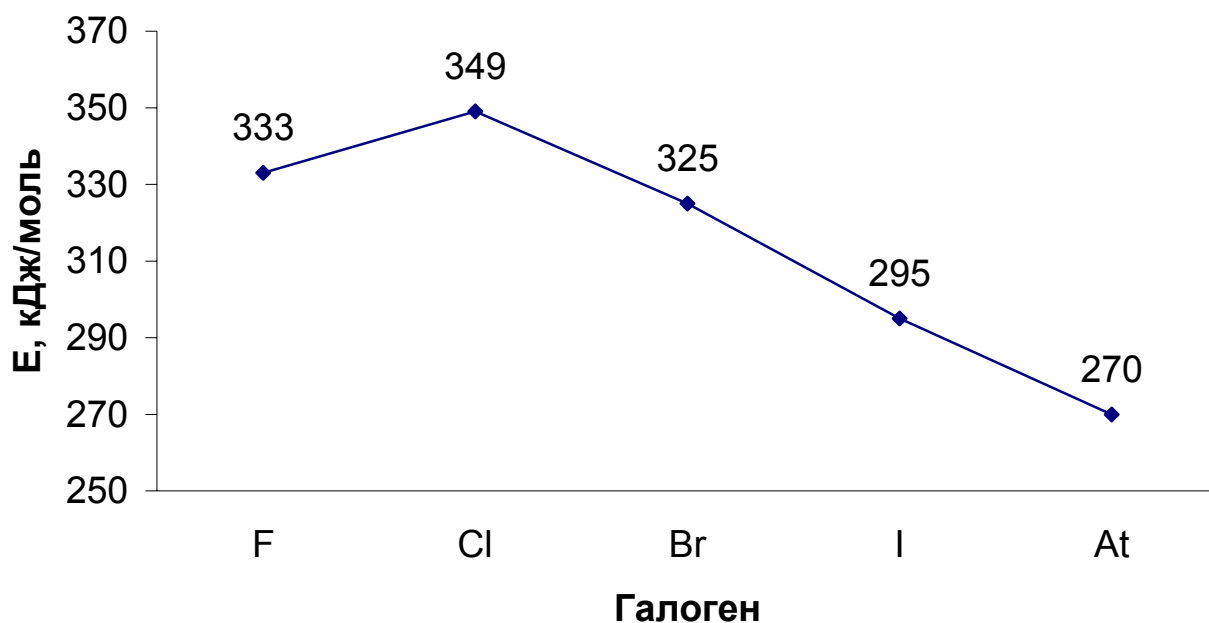
### Энергия ионизации атомов



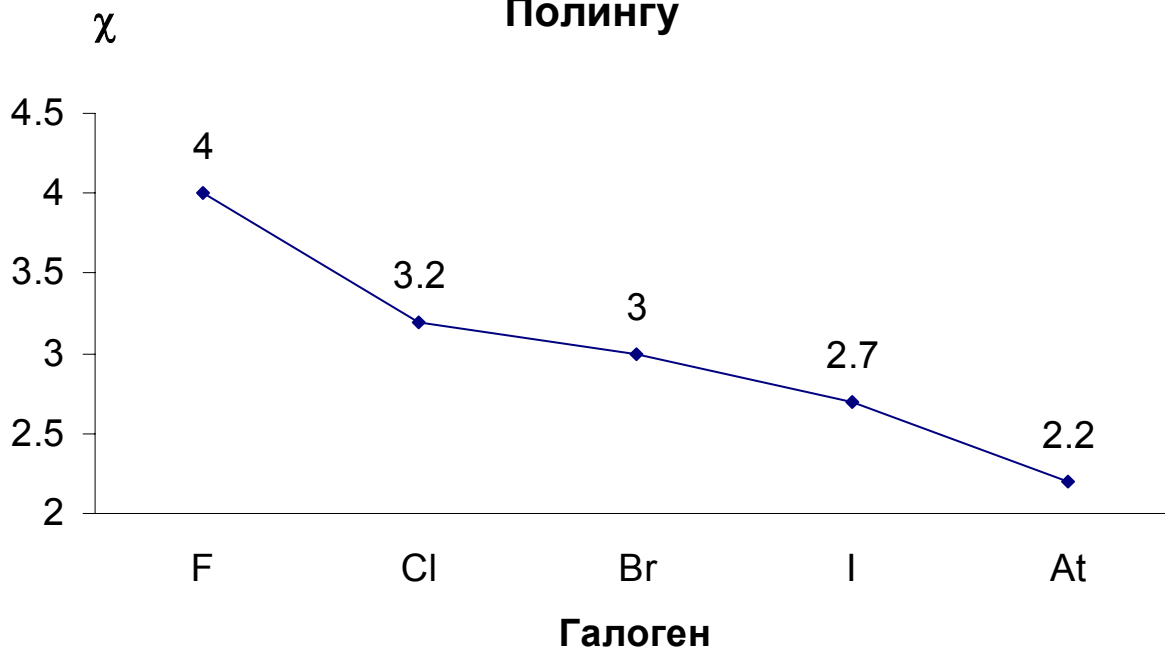
### Радиус атома



### Сродство к электрону атомов



### Электроотрицательность элементов по Полингу

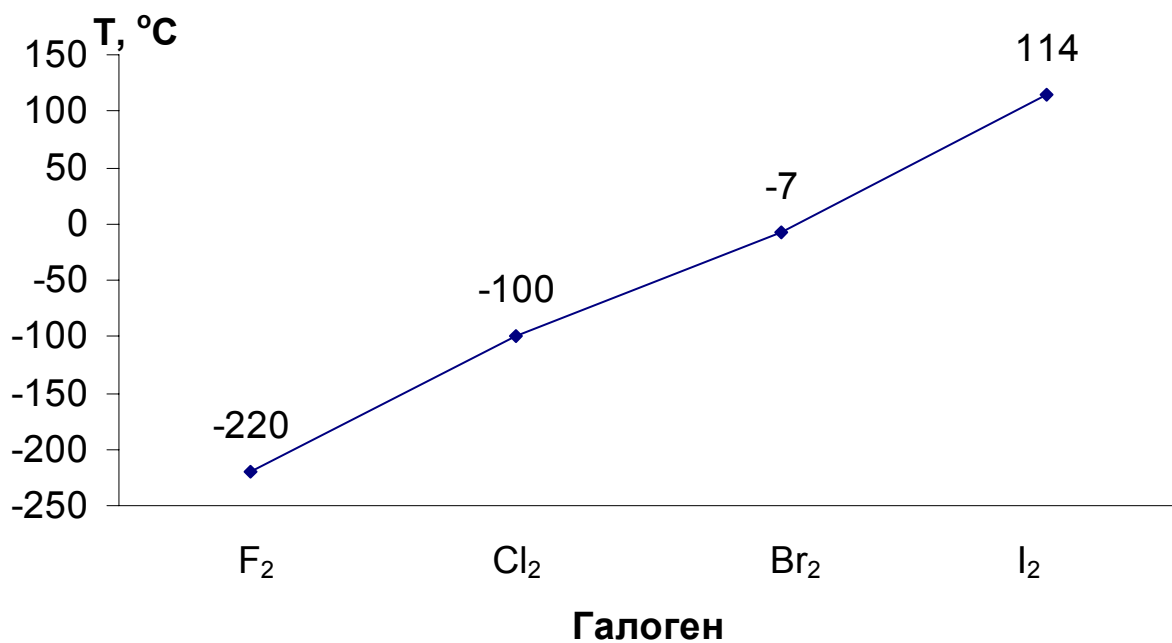


Электроотрицательность по Полингу  $\chi$ :

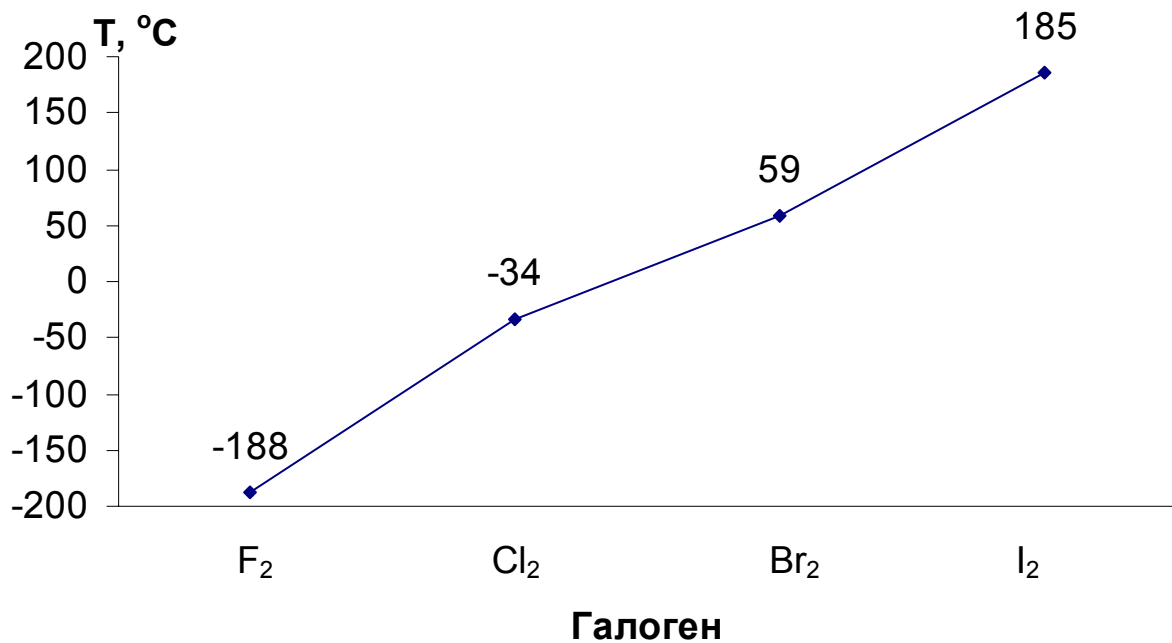
$$\chi_H = 0,21$$

$$\Delta_{AB} = E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB}); \quad 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}} = |\chi_A - \chi_B|$$

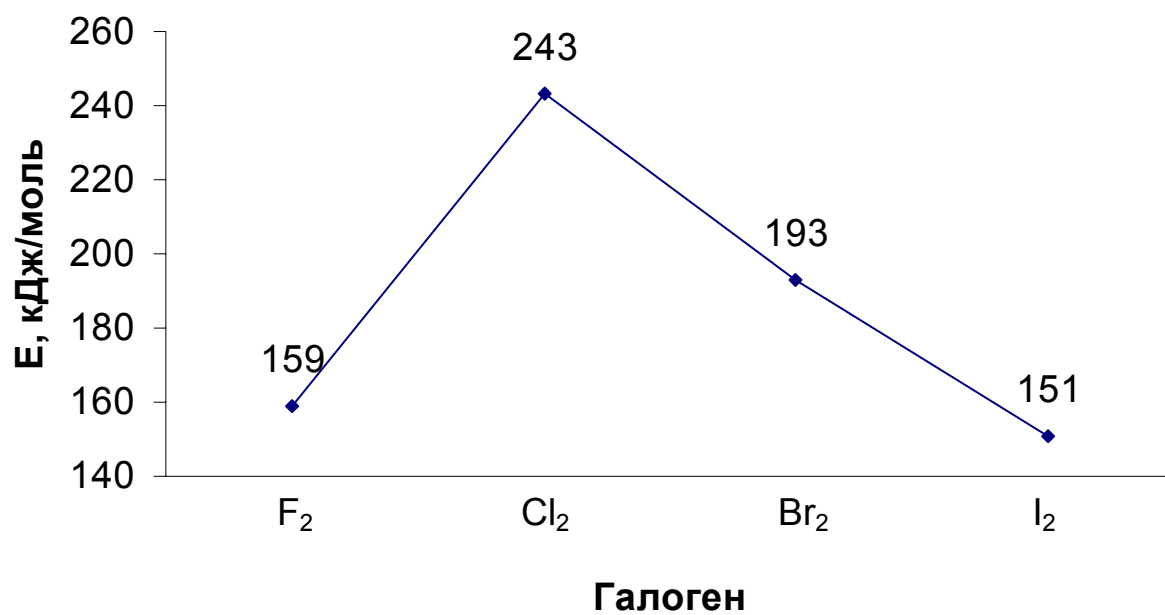
### Температура плавления простых веществ



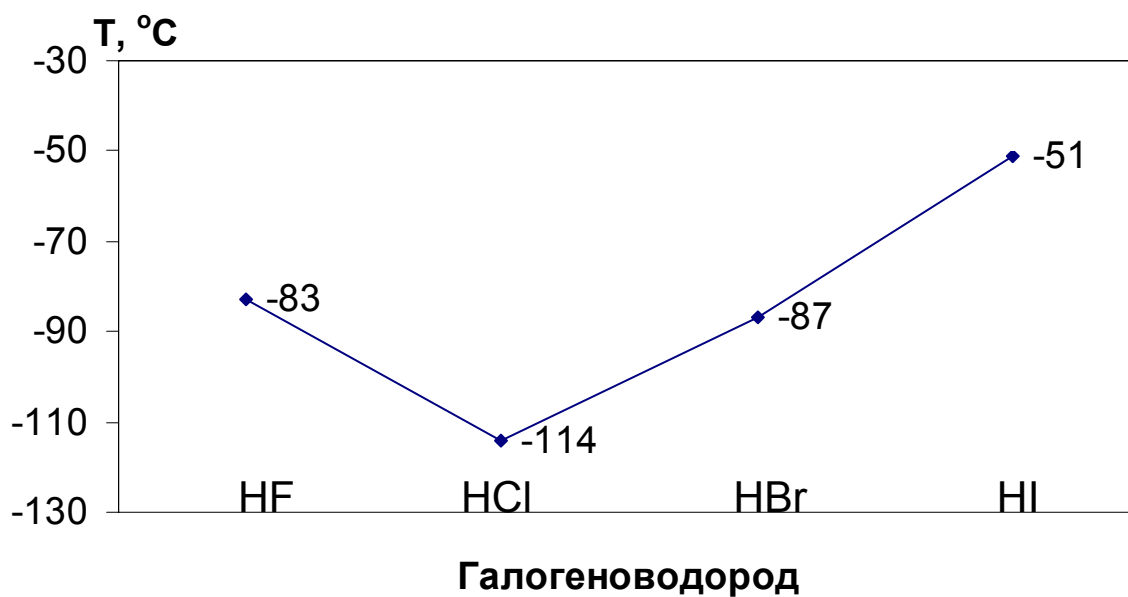
### Температура кипения простых веществ



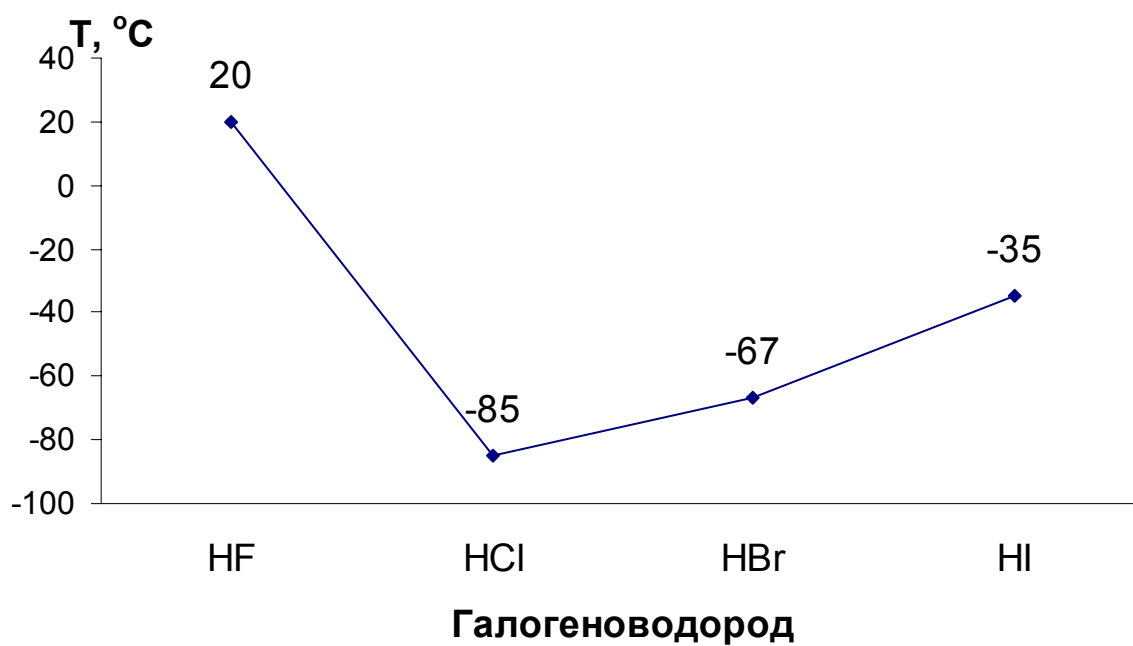
## Энергия связи в молекулах галогенов



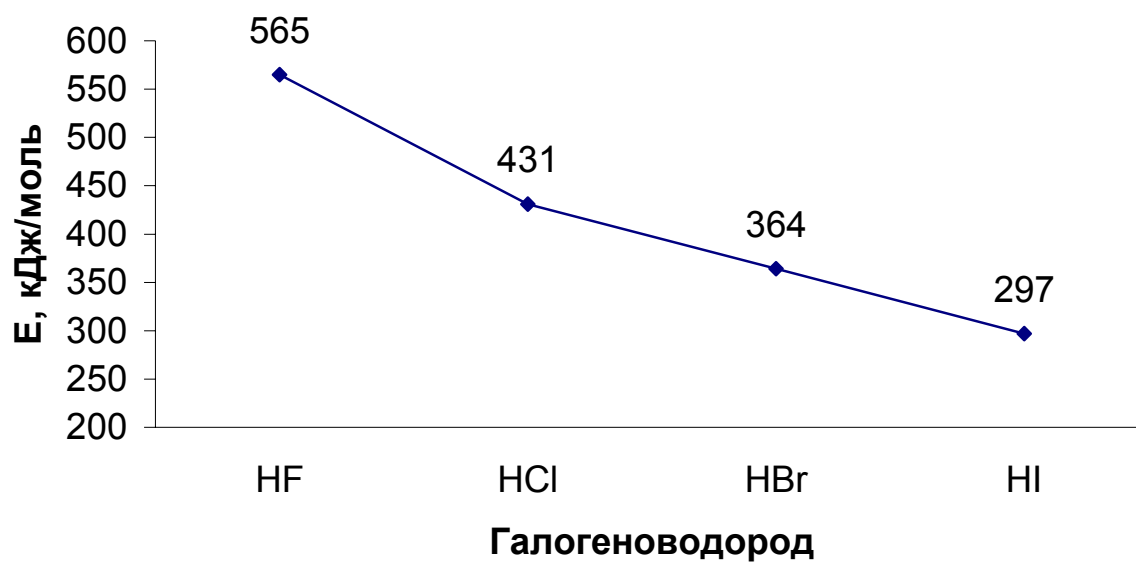
## Температура плавления галогеноводородов



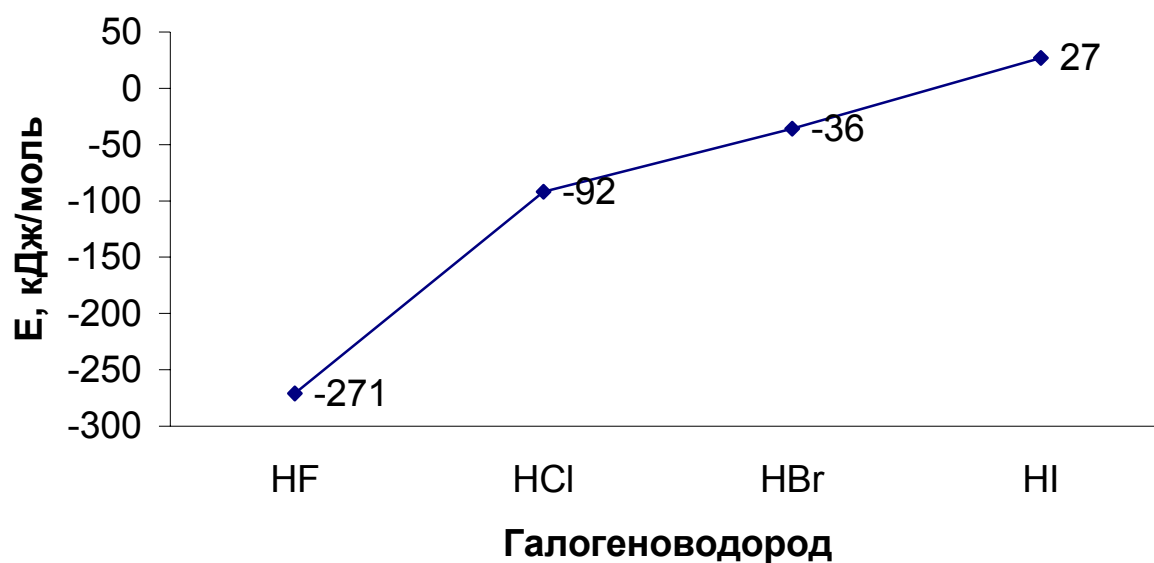
## Температура кипения галогеноводородов



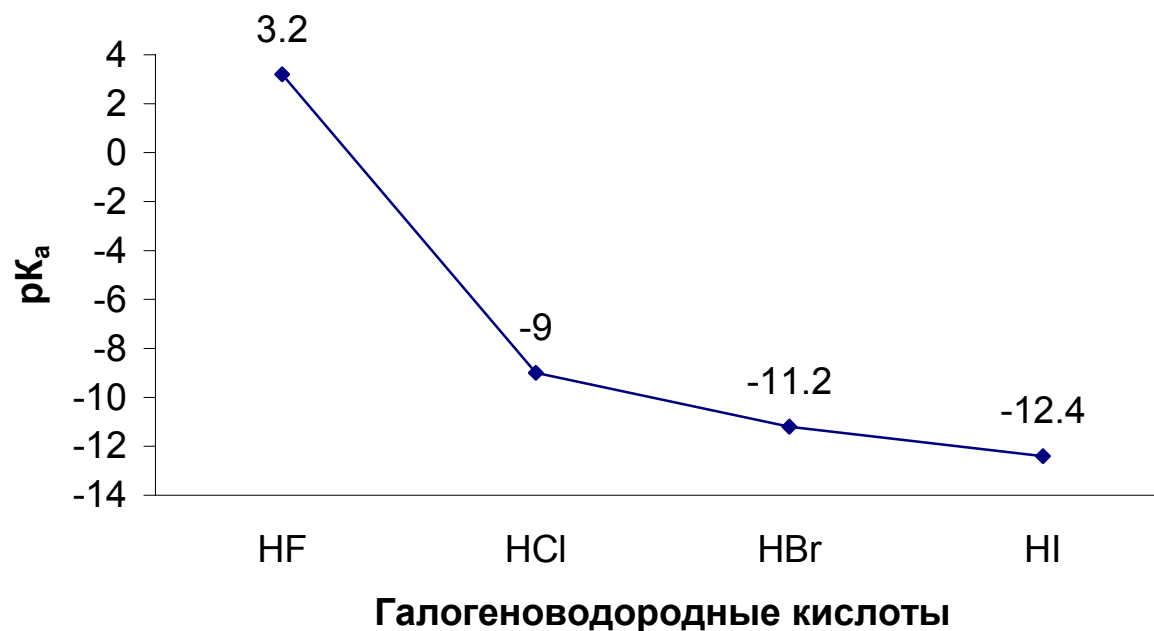
## Энергия связи в молекулах галогеноводородов



## Стандартная энтальпия образования галогеноводородов



## $pK_a$ галогеноводородных кислот





### Свойства кислот HXO и ионов XO<sup>-</sup>

	HClO	HBrO	HOI
$E^0 \text{HXO}/\text{X}^- (\text{pH } 0), \text{ В}$	+1.494	+1.334	+0.99
$E^0 \text{XO}^-/\text{X}^- (\text{pH } 14), \text{ В}$	+0.890	+0.760	+0.48
$\text{pK}_a$	4.5	8.3	11.0

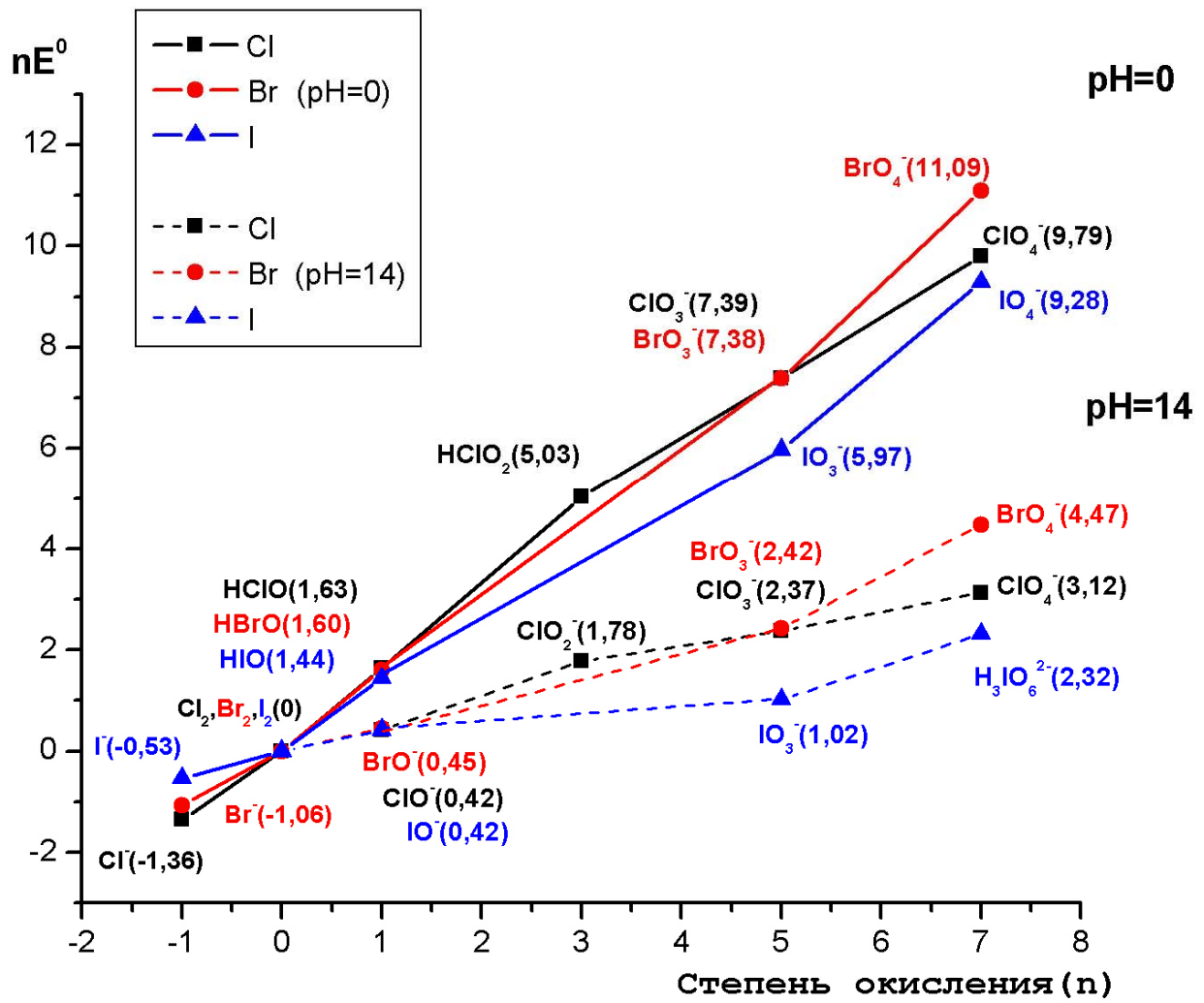
### Строение и свойства анионов XO<sub>3</sub><sup>-</sup> и кислот HXO<sub>3</sub>

	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Длина связи X-O, Å	1.48	1.65	1.81
Угол O-X-O, град.	106	104	100
$E^0 \text{XO}_3^-/\text{X}^- (\text{pH } 0), \text{ В}$	+1,450	+1,409	+1,08
$E^0 \text{XO}_3^-/\text{X}^- (\text{pH } 14), \text{ В}$	+0,622	+0,584	+0,26
$\text{pK}_a \text{HXO}_3$	-1,2	0,7	0,8

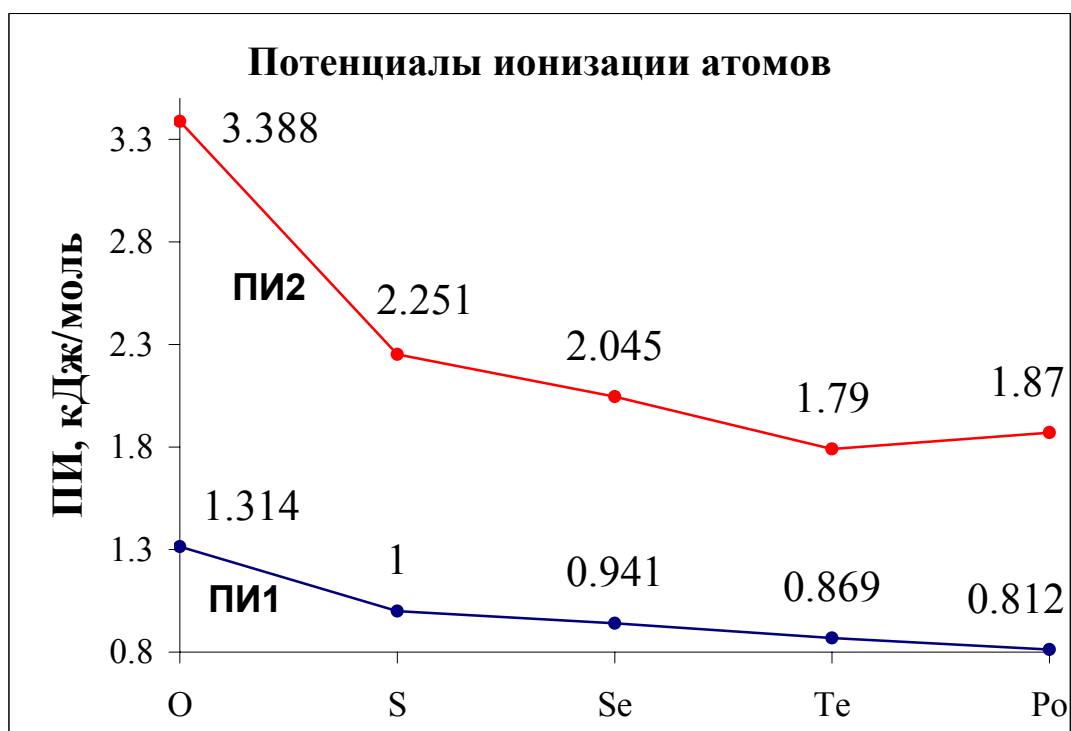
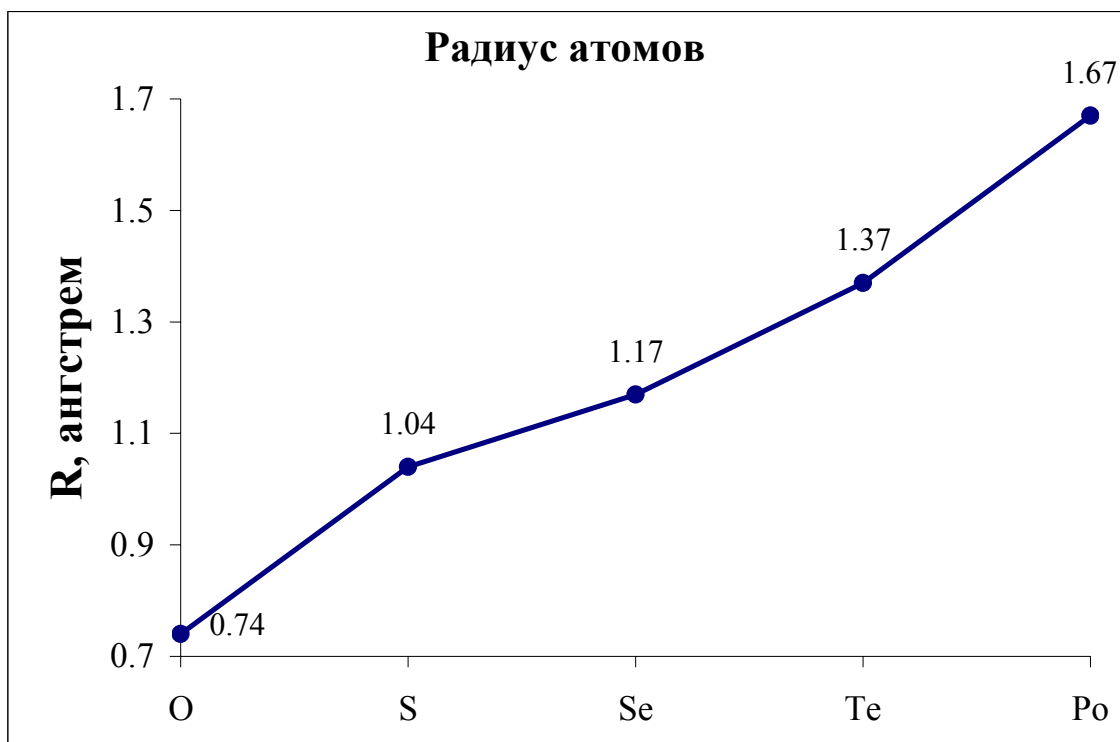
### Строение и свойства анионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>6</sub><sup>5-</sup> и соответствующих кислот

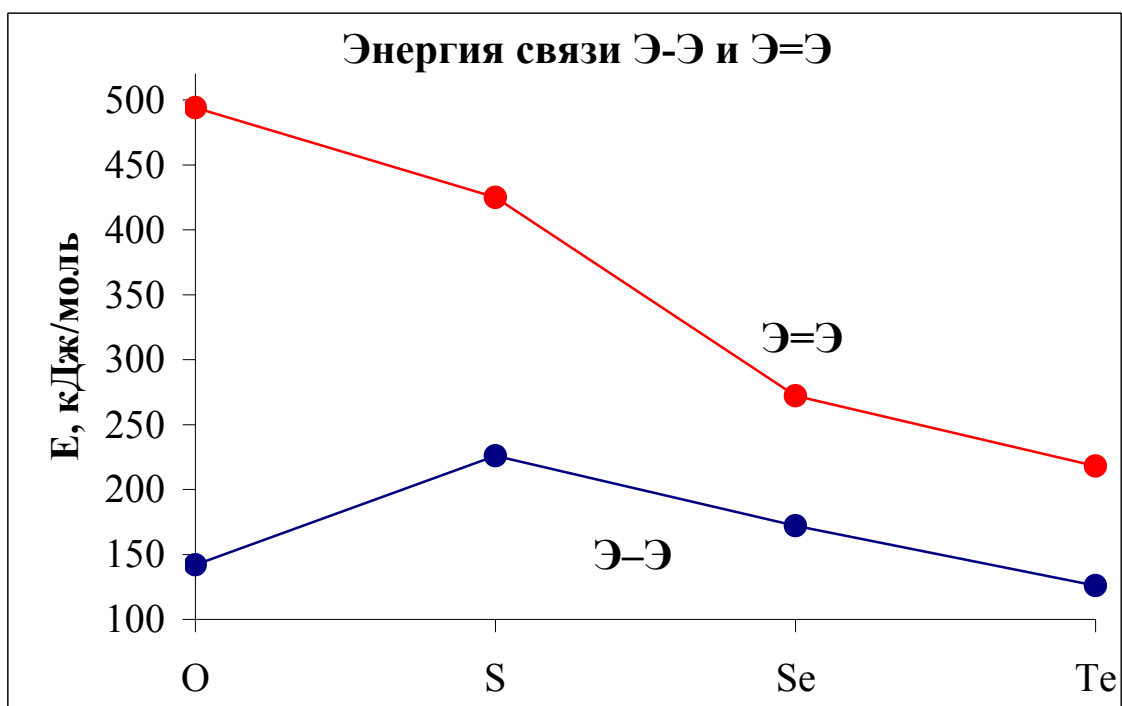
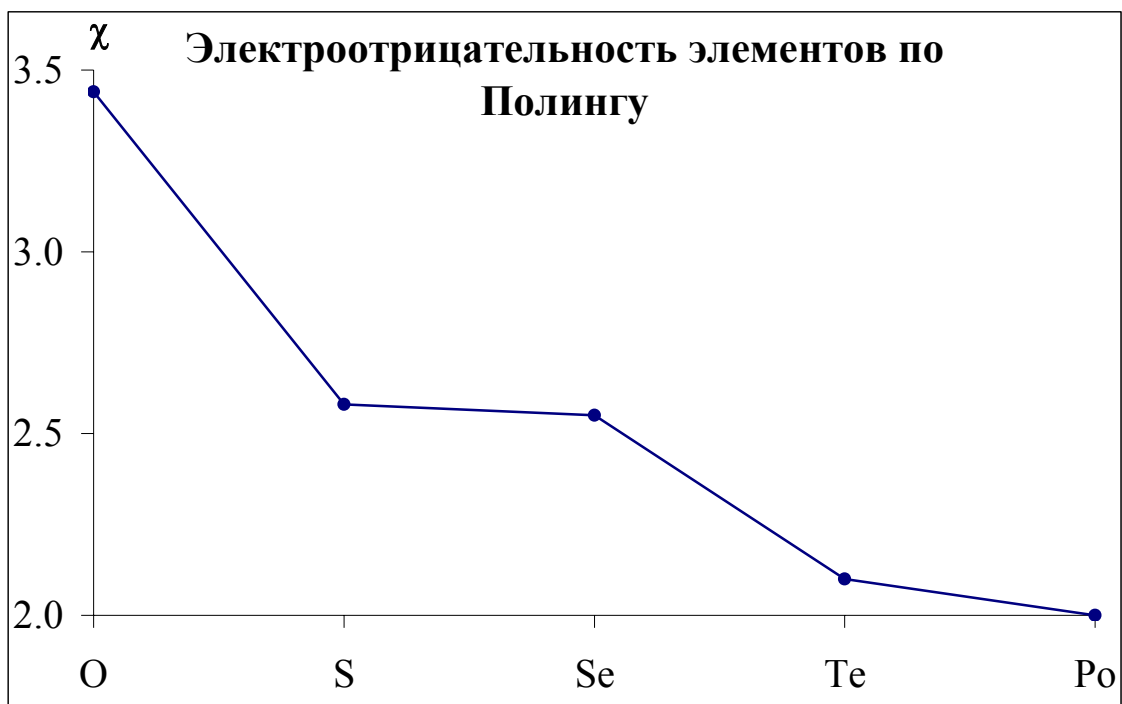
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup>
Длина связи X-O, Å	1.4	1.6	1.8
Угол O-X-O, град.	109.5	109.5	90
$\text{pK}_a \text{HXO}_4$	-10	-9	-
$\text{pK}_{a1} \text{H}_5\text{IO}_6$	-	-	3.3
$\text{pK}_{a2} \text{H}_5\text{IO}_6$	-	-	8.3
$E^0 \text{XO}_4^-/\text{X}^- (\text{pH } 0), \text{ В}$	+1.388	+1.520	-
$E^0 \text{H}_5\text{IO}_6/\text{I}^- (\text{pH } 0), \text{ В}$	-	-	+1.15
$E^0 \text{XO}_4^-/\text{X}^- (\text{pH } 14), \text{ В}$	+0.560	+0.694	-
$E^0 \text{H}_3\text{IO}_6^{2-}/\text{I}^- (\text{pH } 14), \text{ В}$	-	-	+0.36

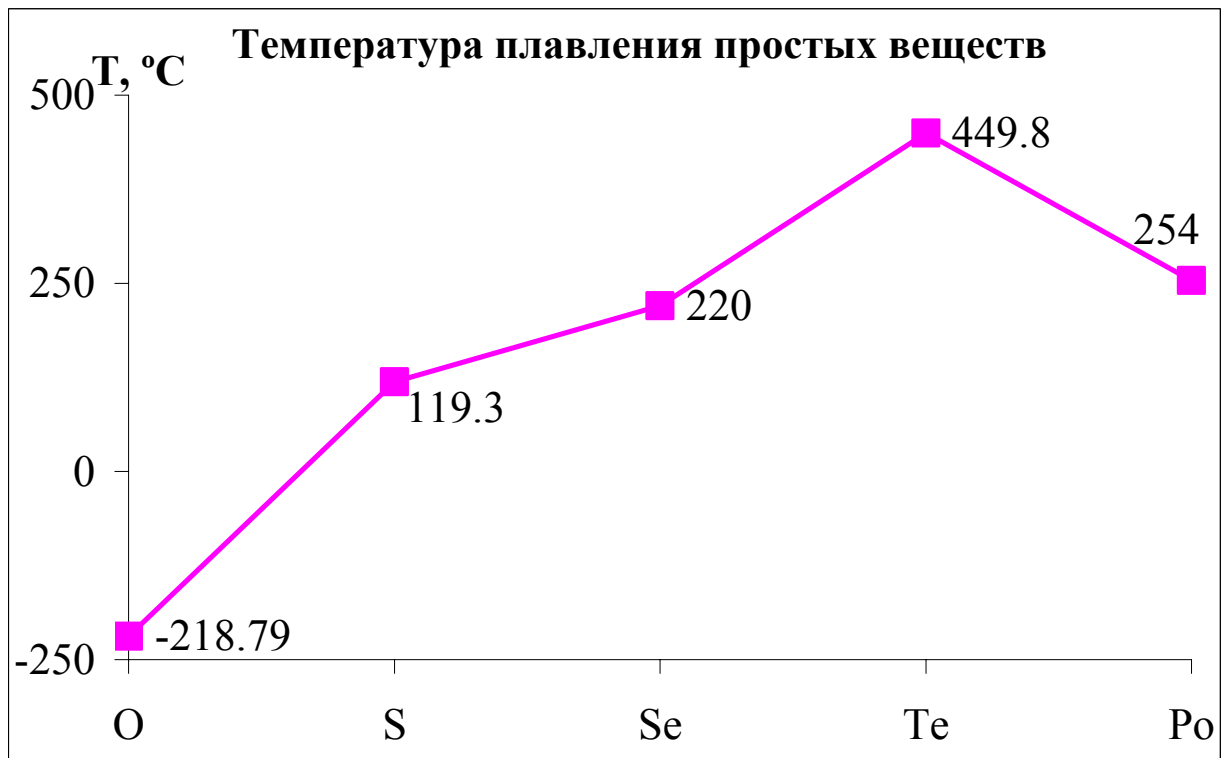
## Диаграммы Фроста для галогенов



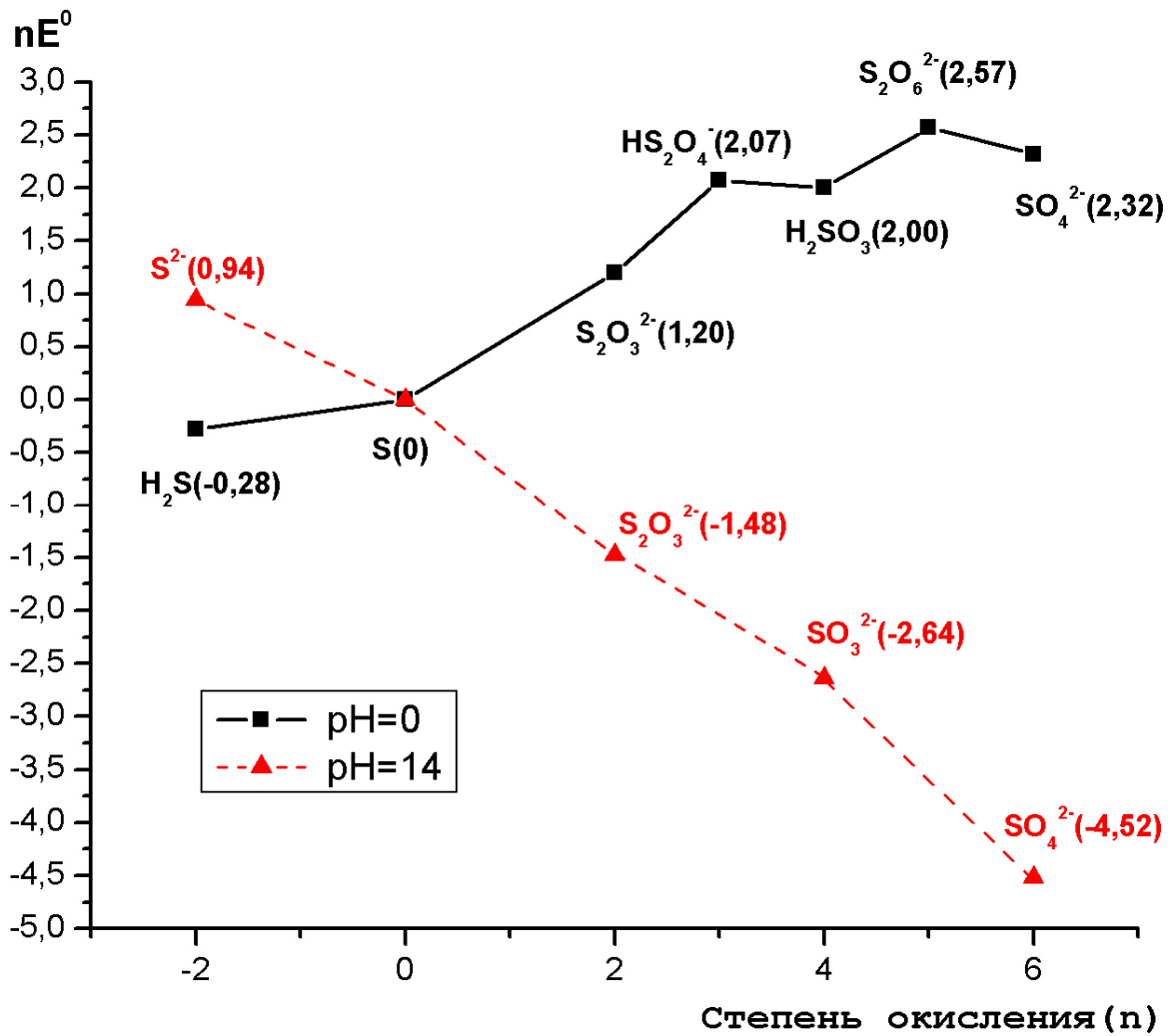
## Семинар «Элементы VI группы (подгруппа серы)»



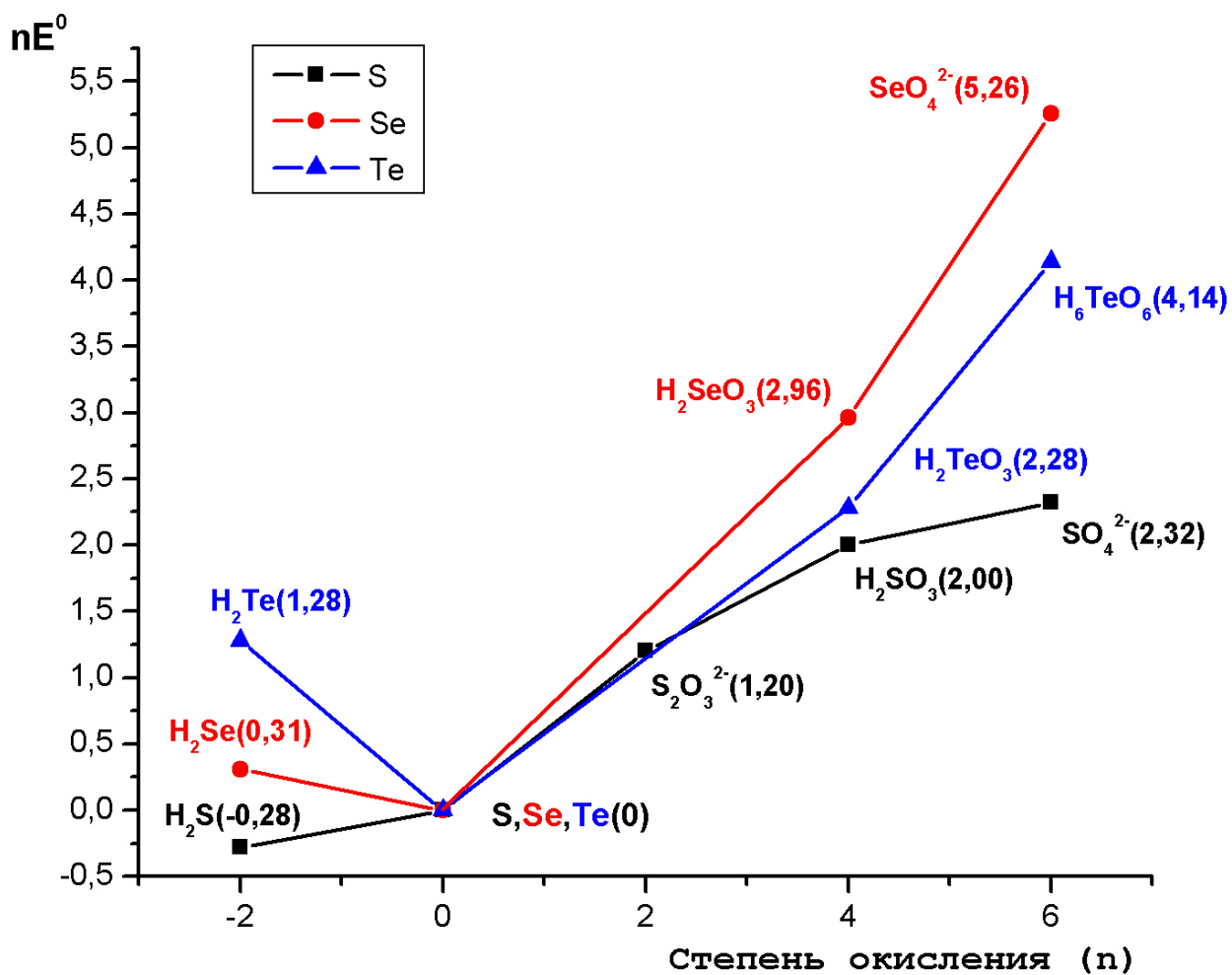


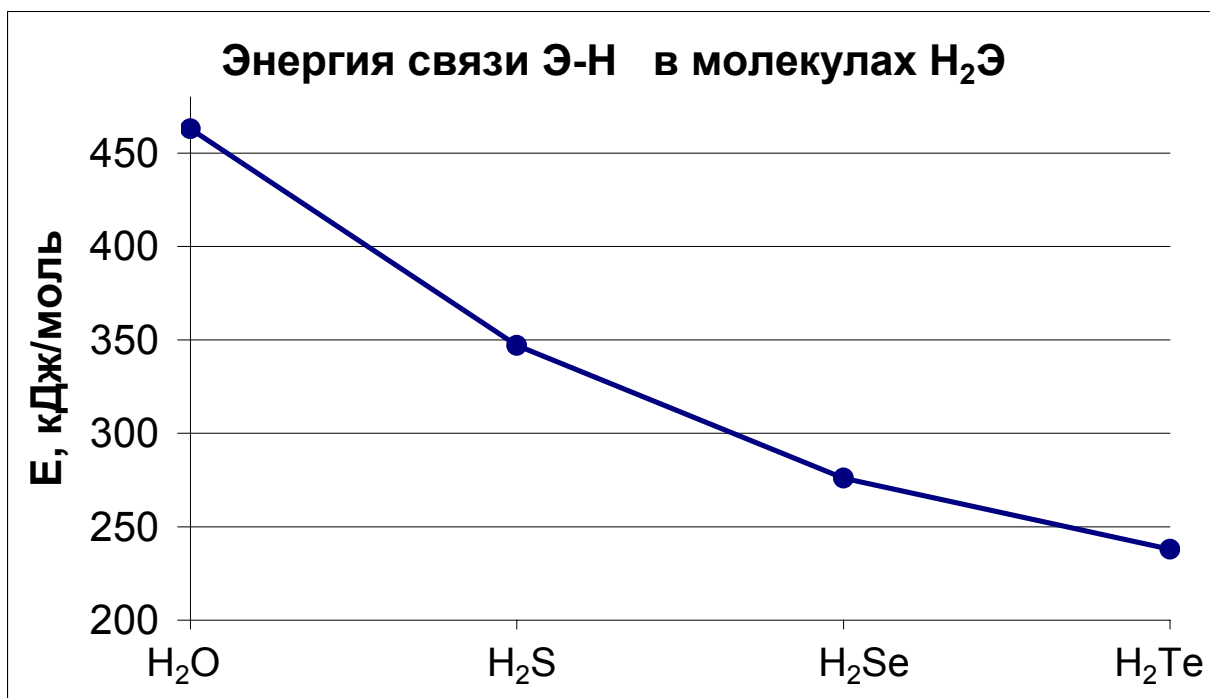
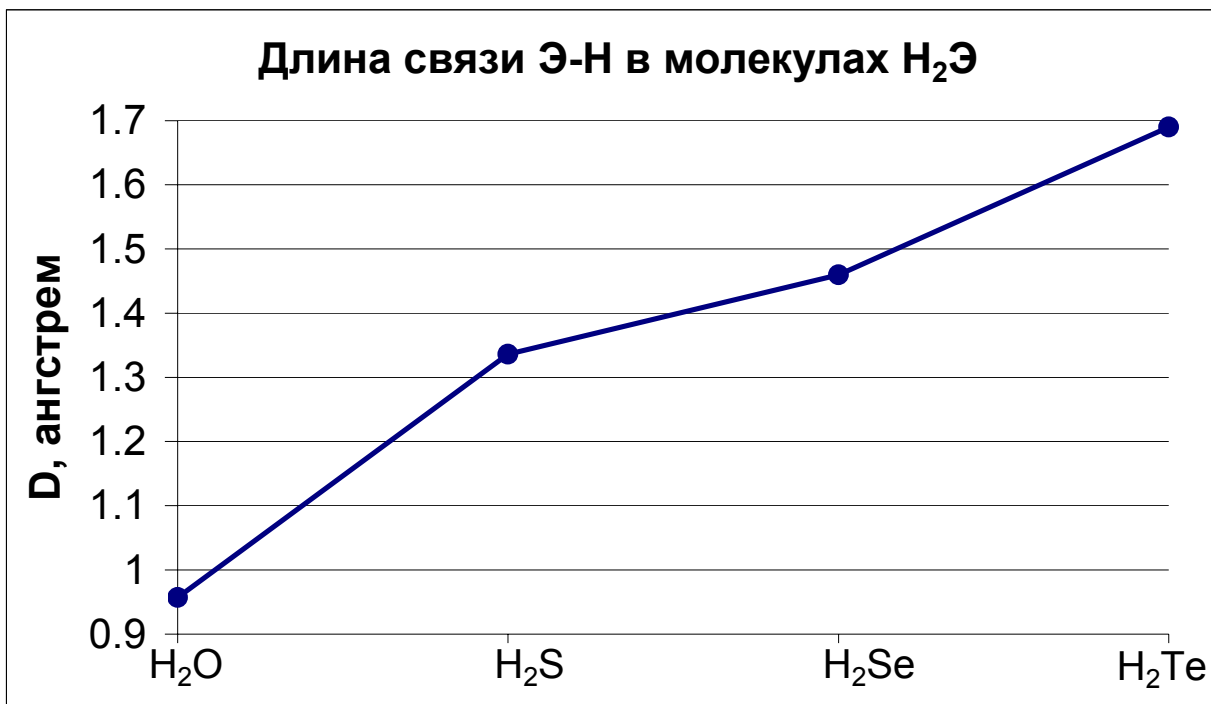


## Диаграммы Фроста для серы

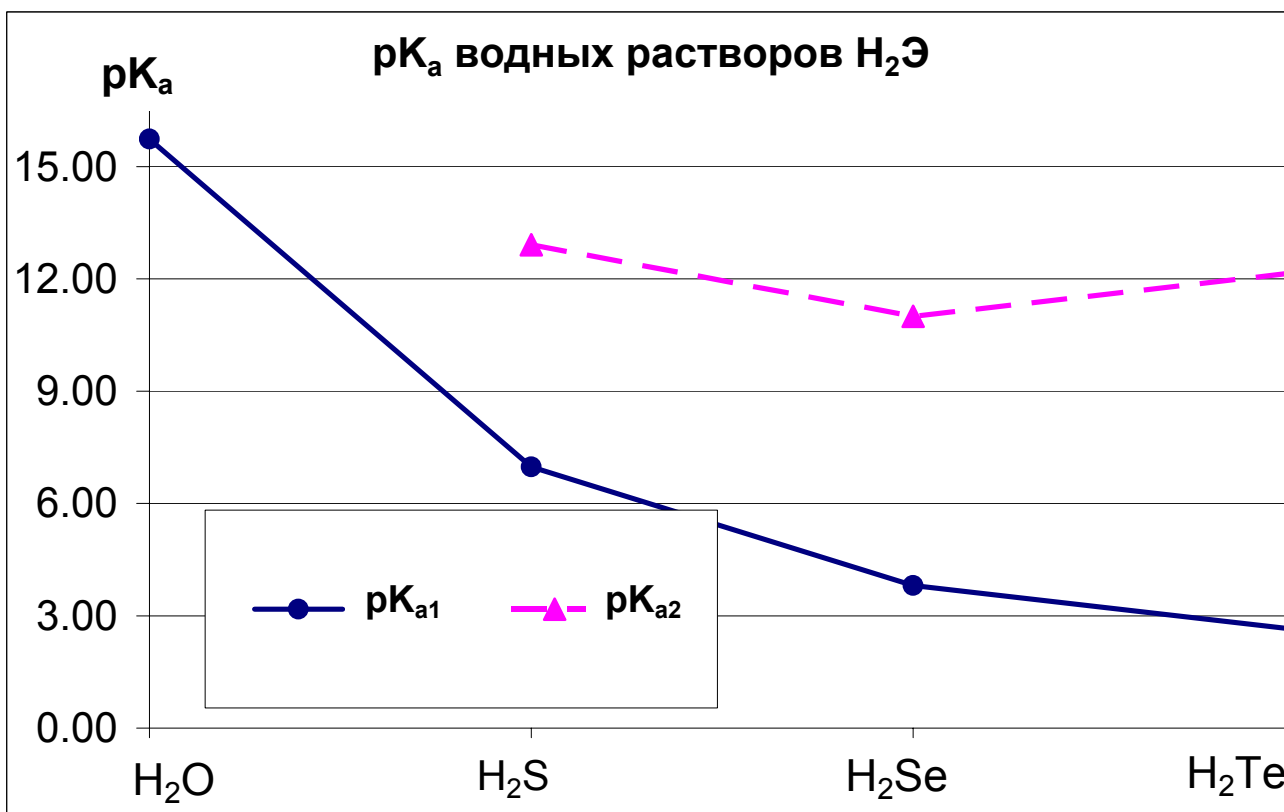
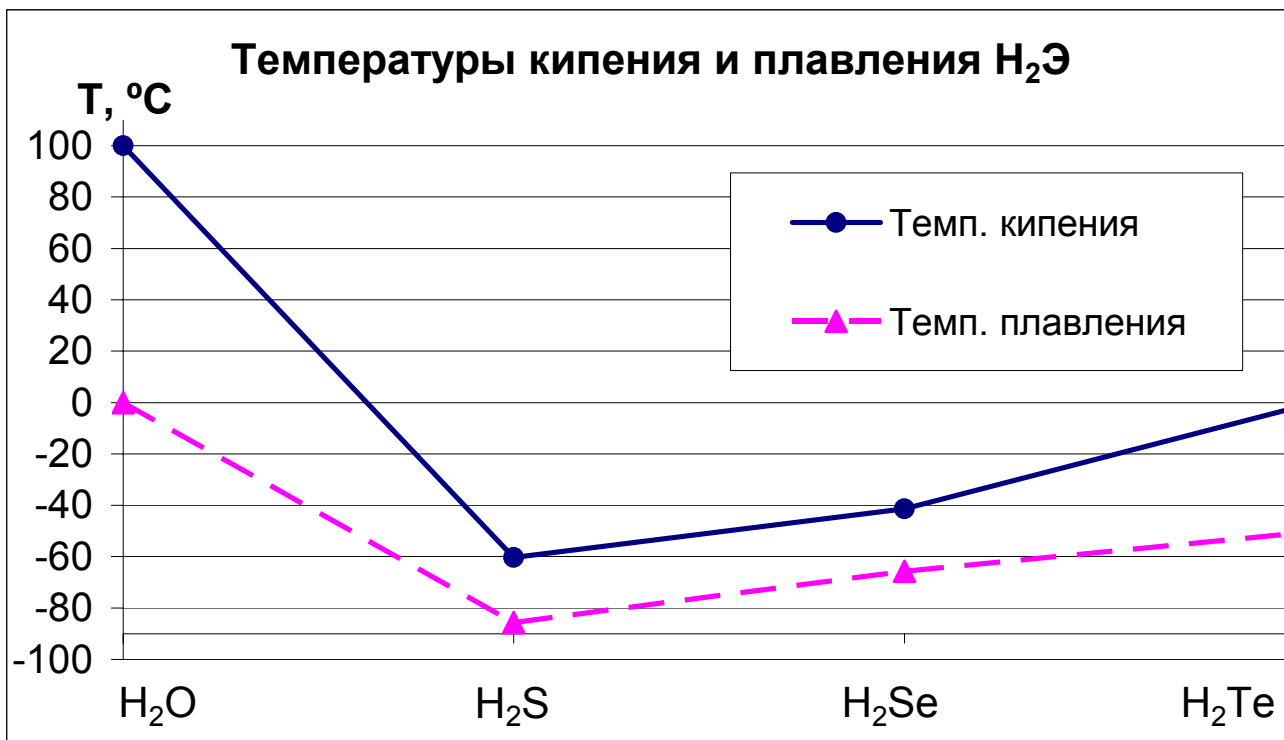


## Диаграммы Фроста для серы, селена, теллура при pH=0

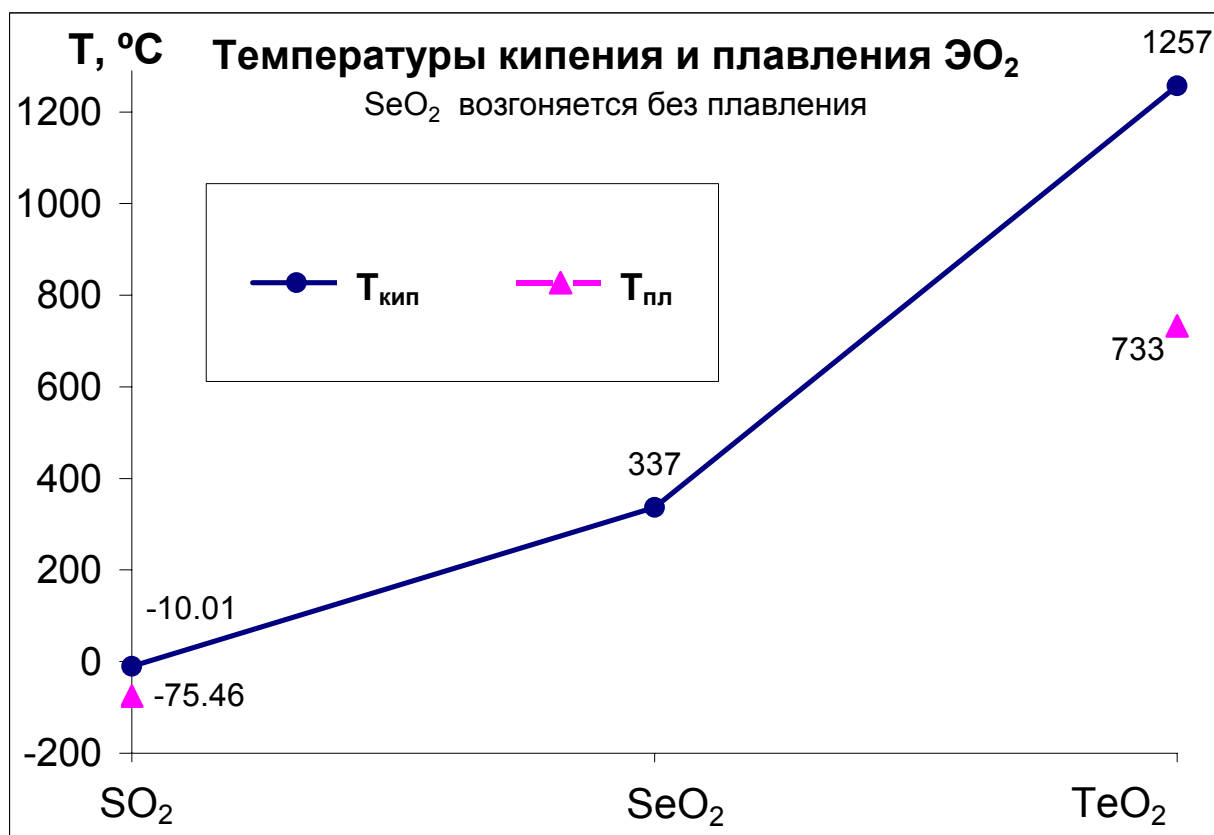
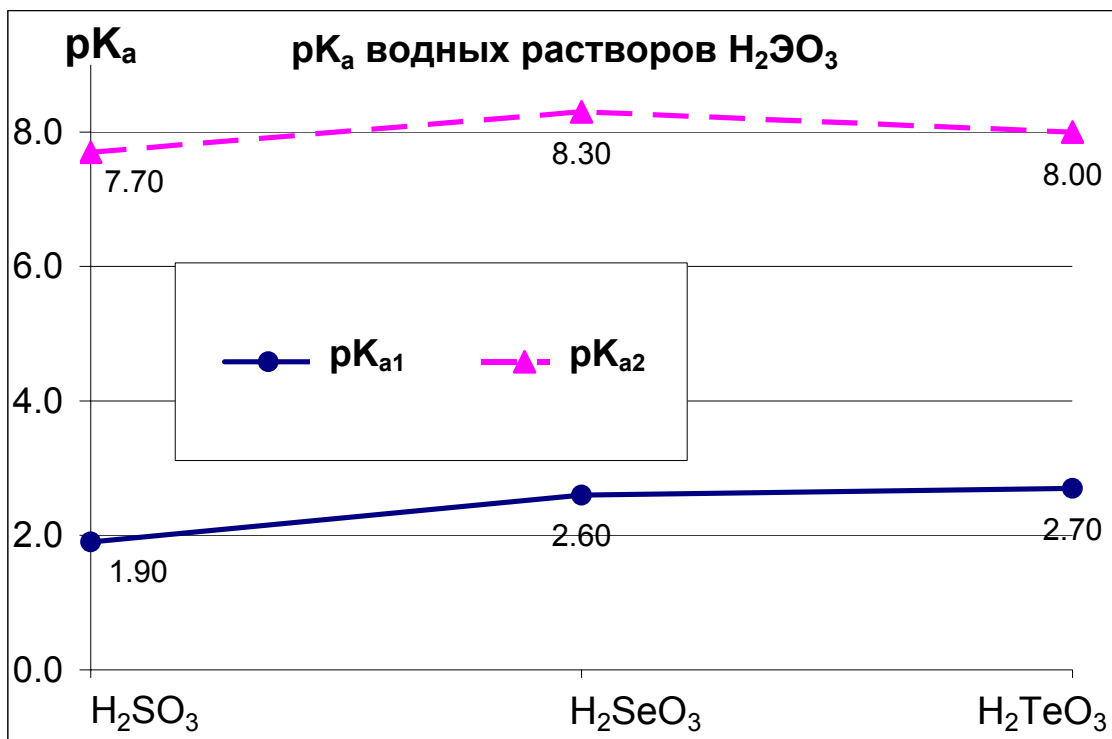


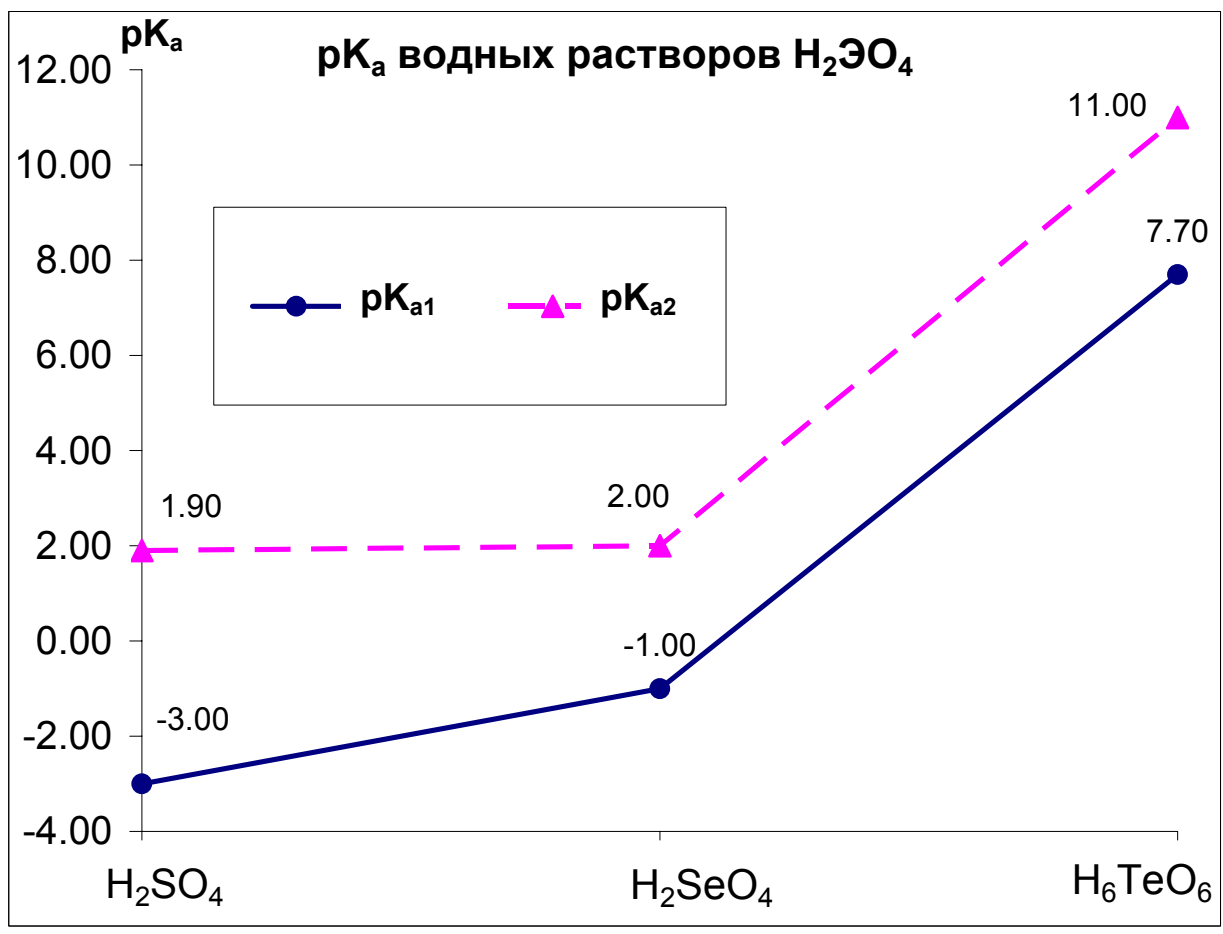
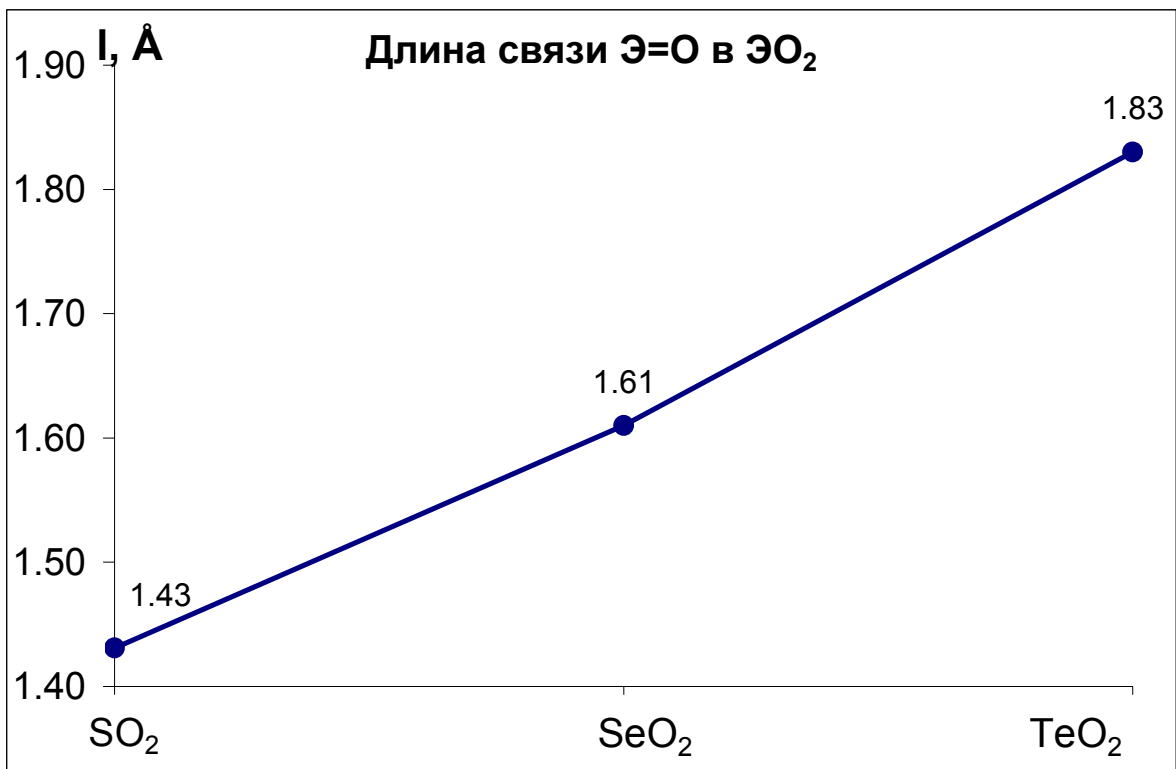




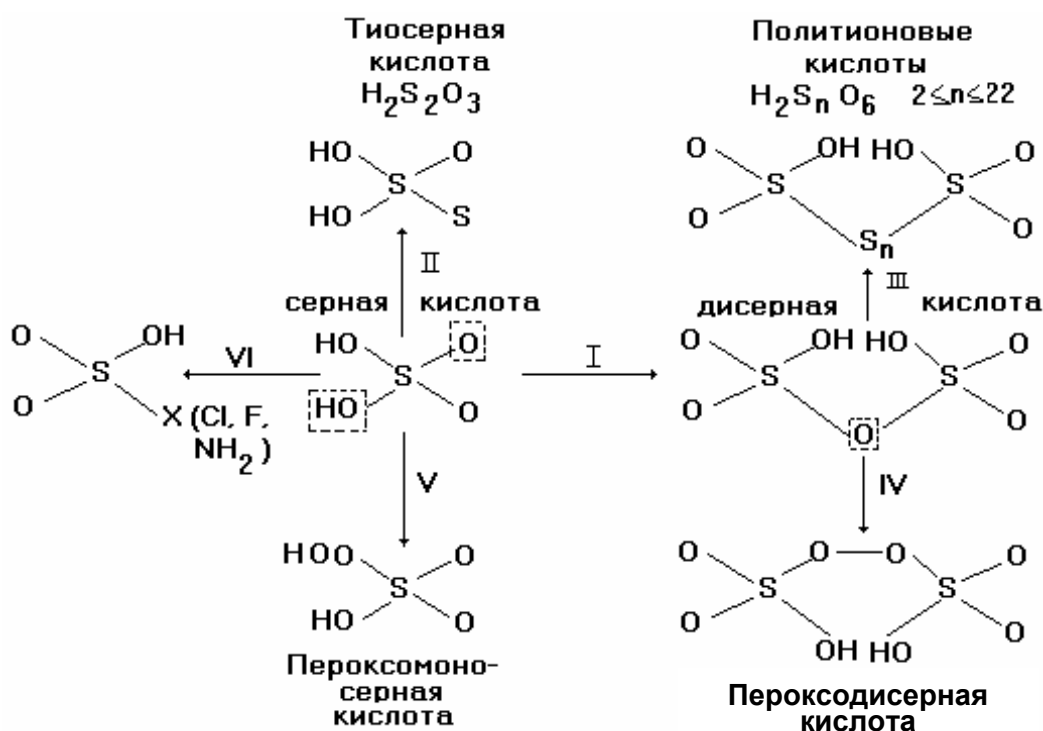


**Оксиды и оксокислоты халькогенов  
в степени окисления +4**

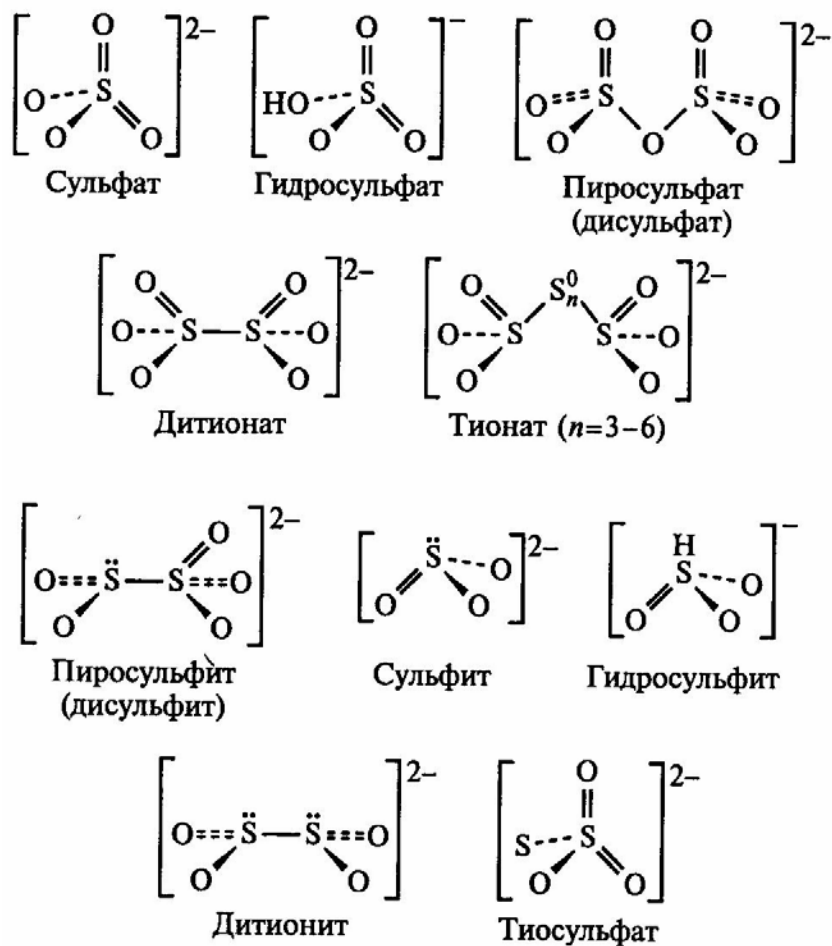




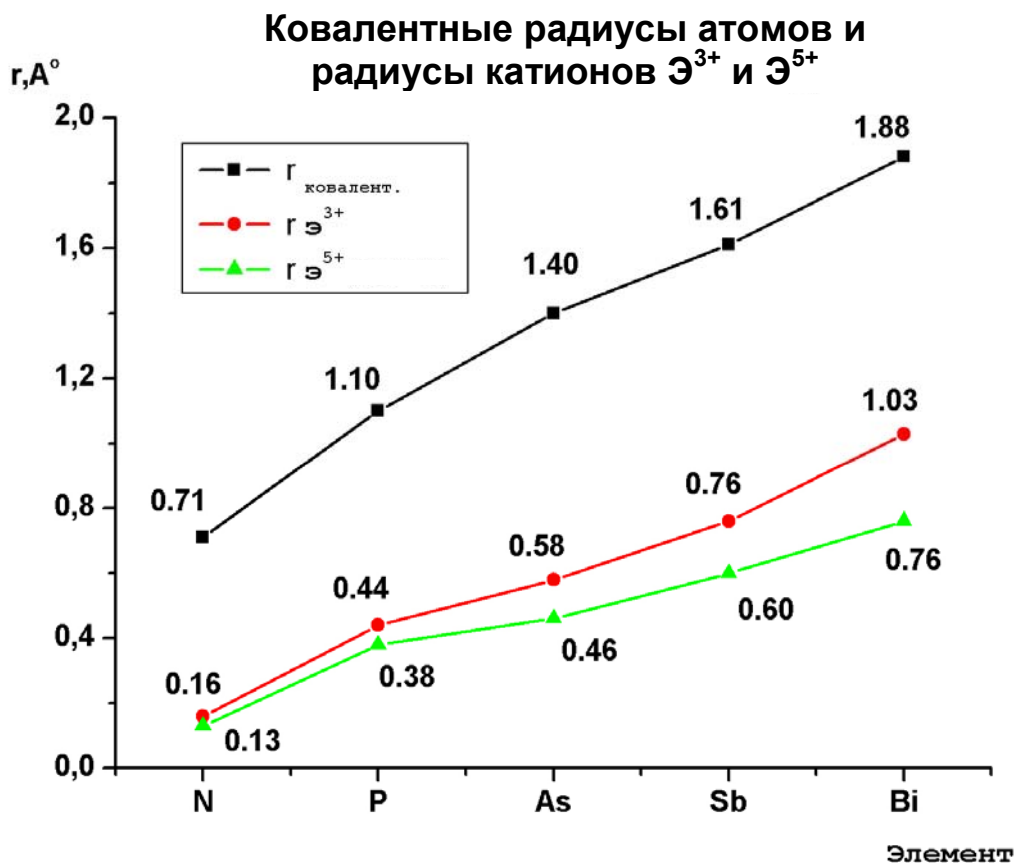
## Генетическая взаимосвязь оксокислот серы



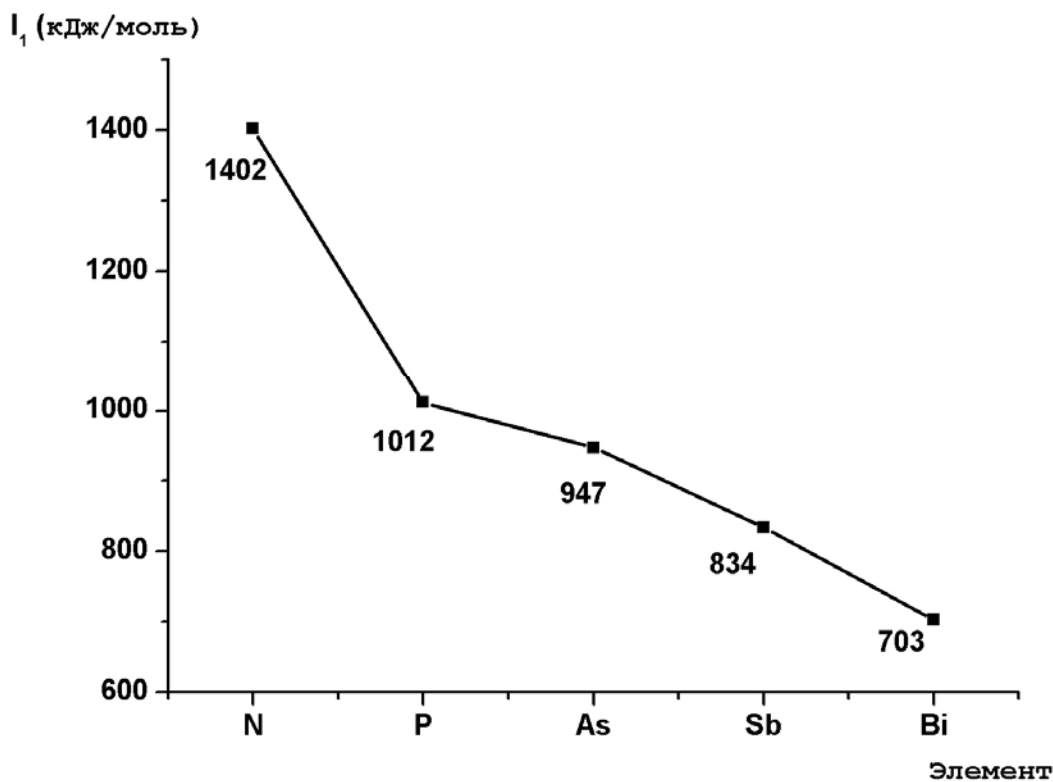
## Основные анионы оксокислот серы



## Семинар «Элементы V группы (подгруппа азота)»

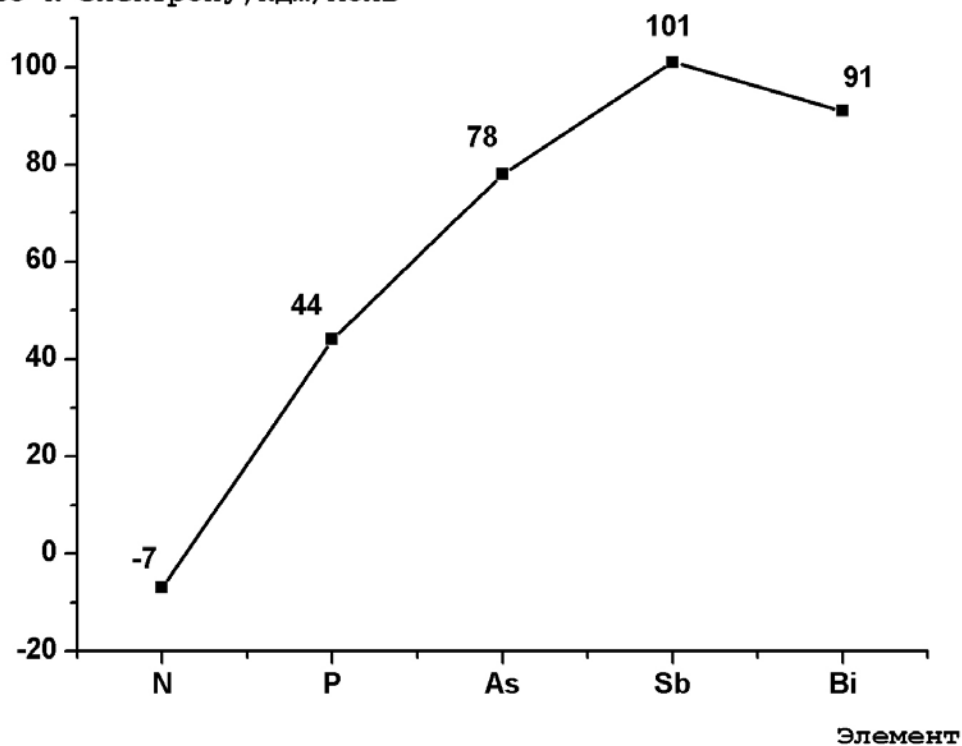


## Первый потенциал ионизации атомов

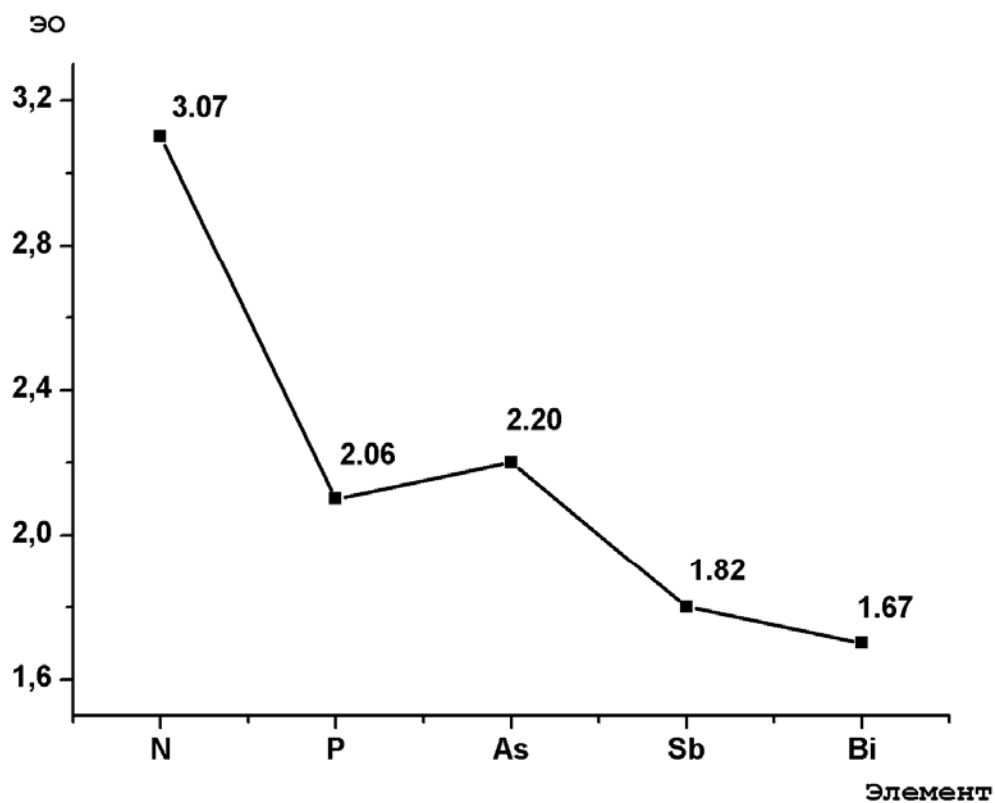


## Сродство к электрону атомов

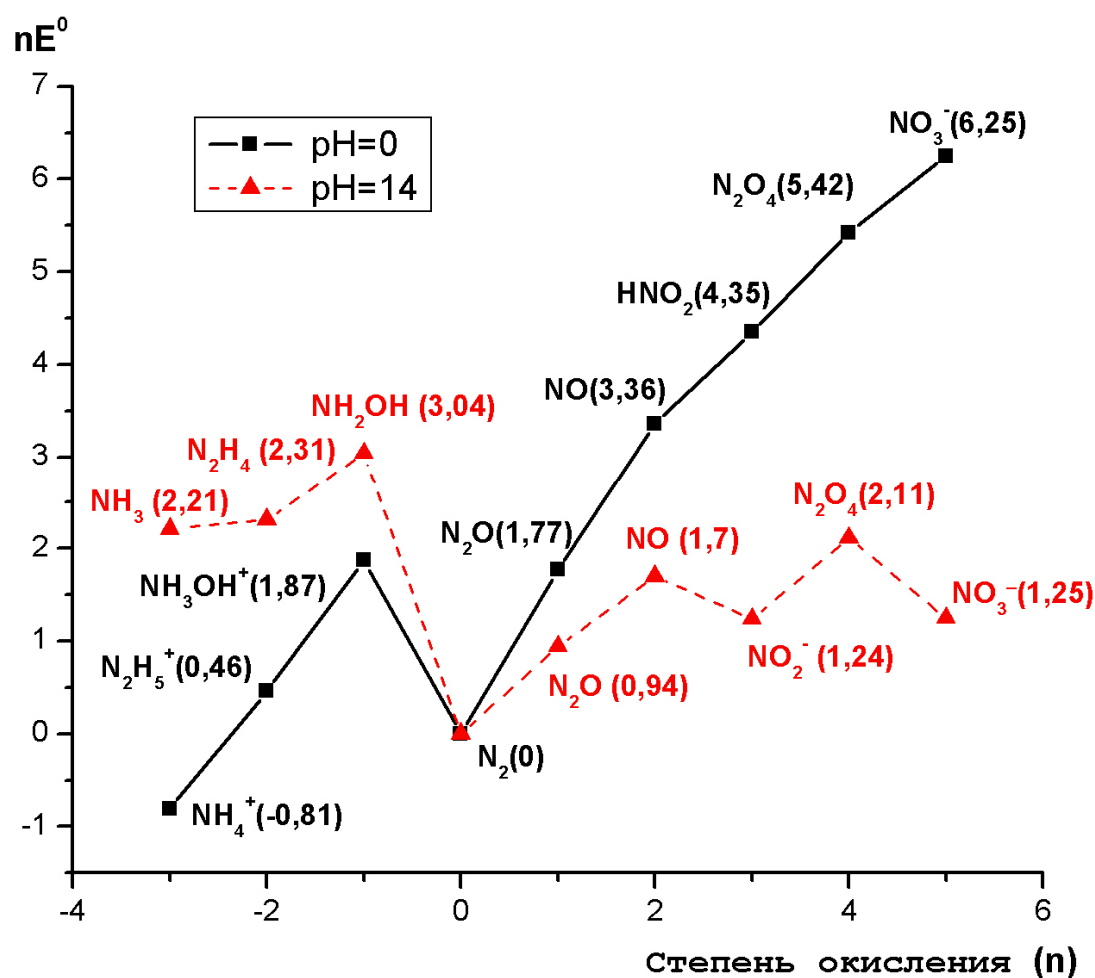
Сродство к электрону, кДж/моль



## Электроотрицательность элементов по Полингу

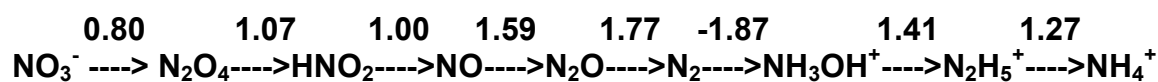


## Диаграммы Фроста для азота

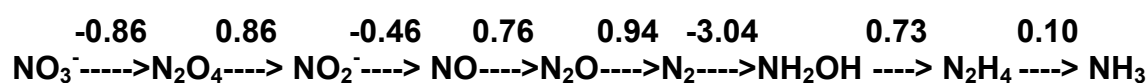


## Диаграммы Латимера для азота

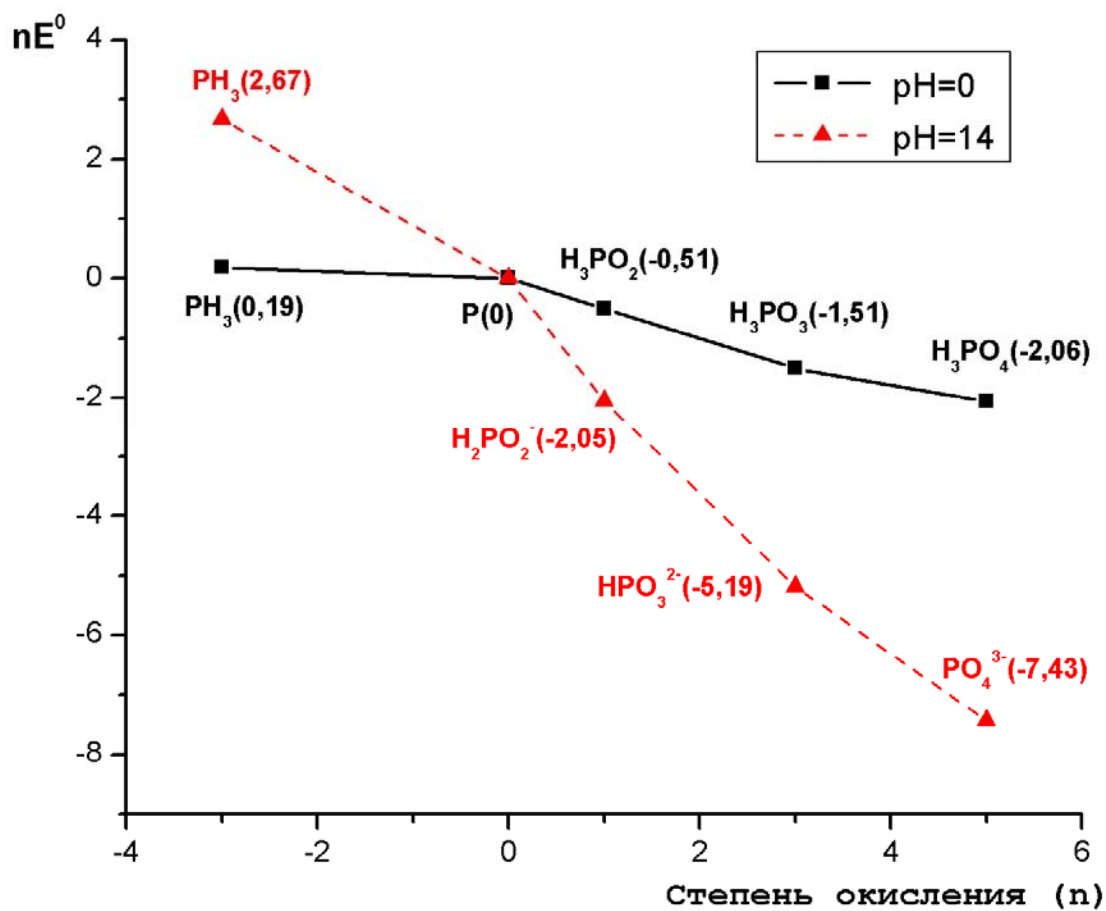
**pH=0**



**pH=14**

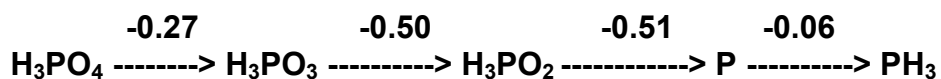


## Диаграммы Фроста для фосфора

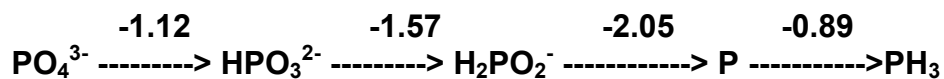


## Диаграммы Латимера для фосфора

$pH=0$



$pH=14$





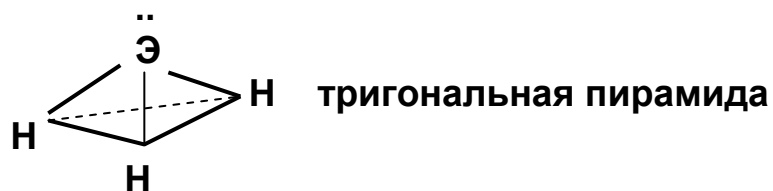
## Устойчивые модификации и внешний вид простых веществ

Элемент	Структура устойчивых модификаций	Внешний вид
<b>N</b>	Молекулярная (N <sub>2</sub> )	Бесцветный газ
<b>P</b>	<p>P<sub>4</sub> (белый) – молекулярная кубическая или ромбическая (тетраэдры P<sub>4</sub>)</p> <p>P (красный) – полимерная</p> <p>P (черный) – полимерная</p>	<p>Воскоподобное желто-белое вещество, растворимое в CS<sub>2</sub></p> <p>Красное нерастворимое вещество</p> <p>Черное нерастворимое вещество</p>
<b>As</b>	<p>As (серый) – слоистая гексагональная</p> <p>As (желтый) – кубическая</p>	<p>Серо-черное кристаллическое вещество</p> <p>Желтые кристаллы, растворимые в CS<sub>2</sub></p>
<b>Sb</b>	Sb - кубическая	Светло-серое хрупкое кристаллическое вещество с металлическим блеском
<b>Bi</b>	Bi - ромбоэдрическая	Серебристо-белый мягкий металл с красноватым оттенком

## Физические свойства простых веществ

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Плотность, $г/см^3$	$E_{э-э}$ (одинарная), кДж/моль	$E_{э-э}$ (тройная), кДж/моль
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>-210</b>	<b>-196</b>	<b>0.88</b>	<b>160</b>	<b>942</b>
<b>P<sub>4</sub>(бел.)</b>	<b>44</b>	<b>280</b>	<b>1.82</b>	<b>214</b>	<b>481</b>
<b>As</b>	<b>814</b> (38 атм.)	<b>615</b> субл.	<b>5.73</b>	<b>134</b>	<b>380</b>
<b>Sb</b>	<b>630</b>	<b>1634</b>	<b>6.69</b>	<b>126</b>	<b>295</b>
<b>Bi</b>	<b>271</b>	<b>1564</b>	<b>9.80</b>	<b>104</b>	<b>192</b>

# Строение и изменение свойств гидридов



Гидрид	Длина связи Э-Н, Å	Угол Н-Э-Н, град	Дипольн. момент, D	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	E <sub>Э-Н</sub> , кДж/моль
<b>NH<sub>3</sub></b>	1.02	107.3	1.48	-77.8	-33.0	-46.2	380
<b>PH<sub>3</sub></b>	1.44	93.3	0.55	-133.8	-87.7	9.6	323
<b>AsH<sub>3</sub></b>	1.52	92.1	0.17	-116.0	-62.0	66.4	281
<b>SbH<sub>3</sub></b>	1.71	91.6	0.04	-88.0	-18.0	145.0	256
<b>[BiH<sub>3</sub>]</b>	-	-	-	-	22.0	-	-

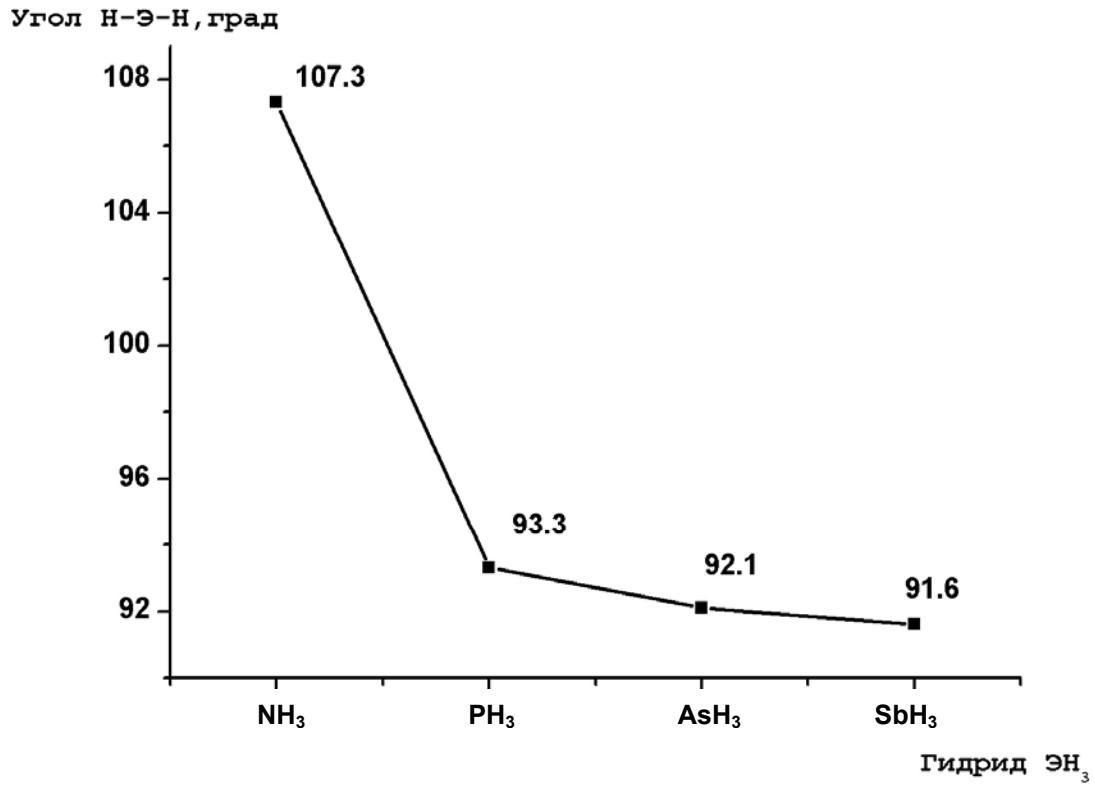
**NH<sub>3</sub>      PH<sub>3</sub>      AsH<sub>3</sub>      SbH<sub>3</sub>      [BiH<sub>3</sub>]**

← ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

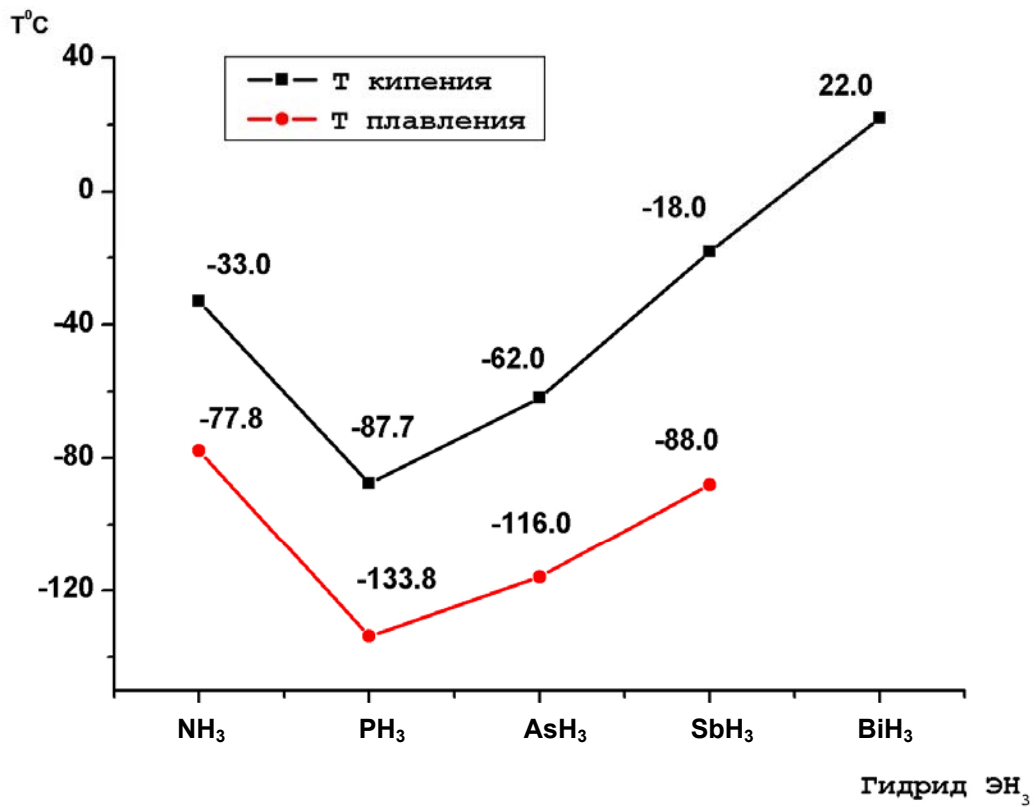
**pK<sub>b</sub>    4.75      27.4      ----      ----      ----**

→ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

## Угол Н-Э-Н в молекулах гидридов



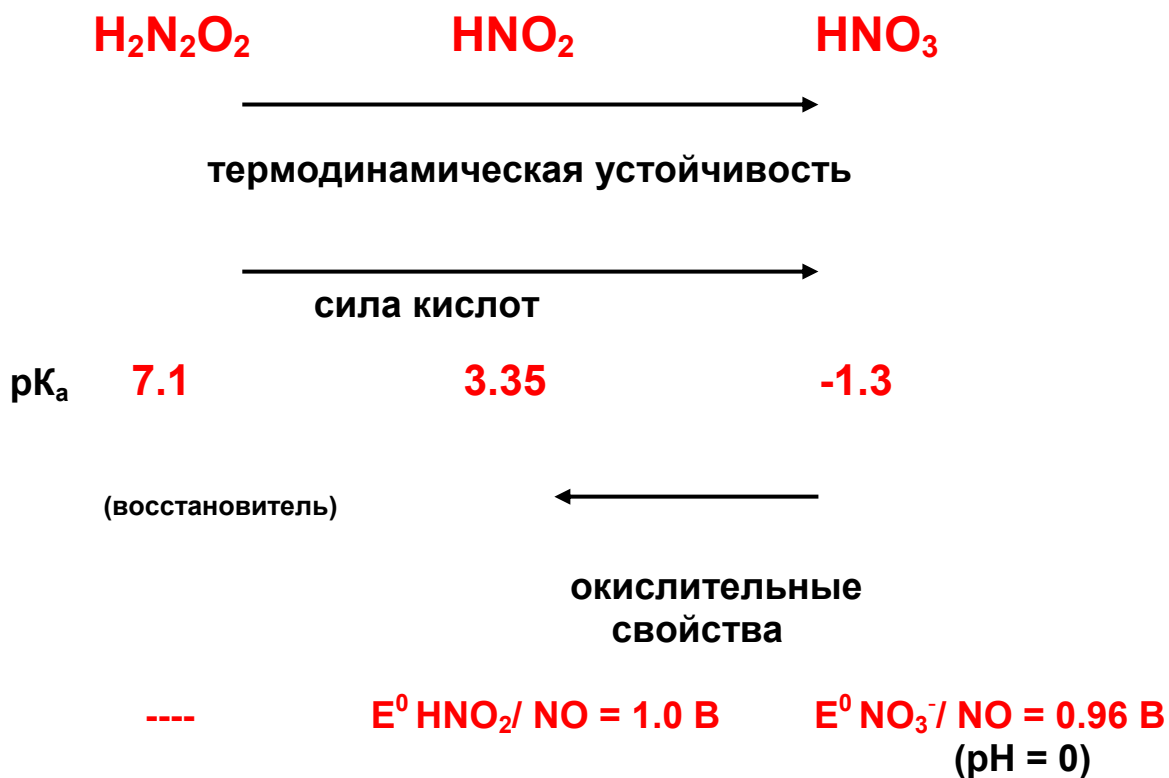
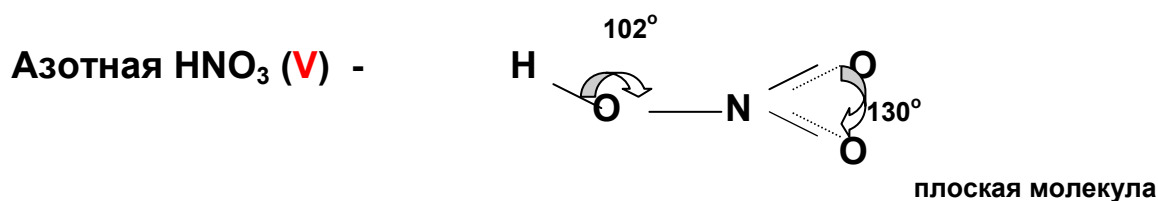
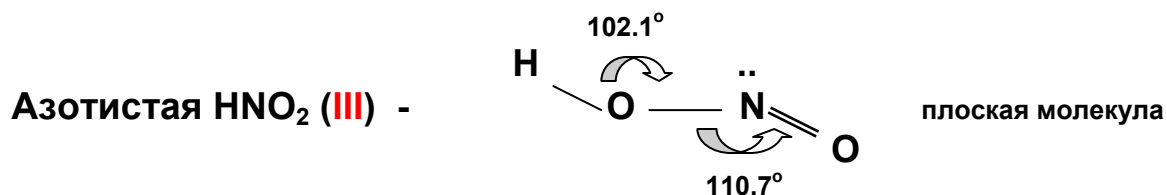
## Температуры плавления и кипения гидридов



# Строение и свойства оксокислот

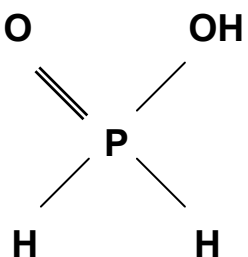
## Оксокислоты азота

Азотноватистая  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (I) - бесцветные взрывчатые кристаллы, строение не установлено



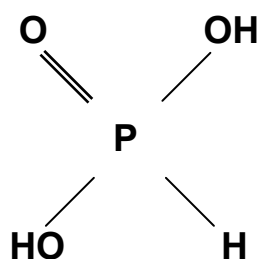
## Оксокислоты фосфора

Фосфорноватистая  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (I) -  
кислота



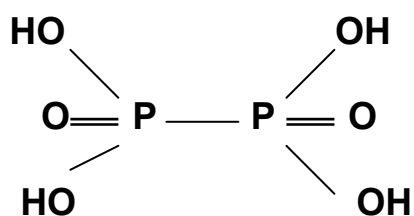
**одно**основная

Фосфористая  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (III) -  
кислота



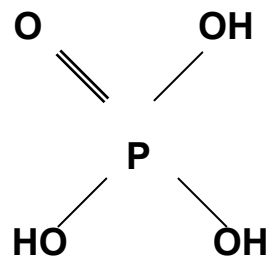
**двух**основная

Фосфорноватая  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  (IV) -  
кислота



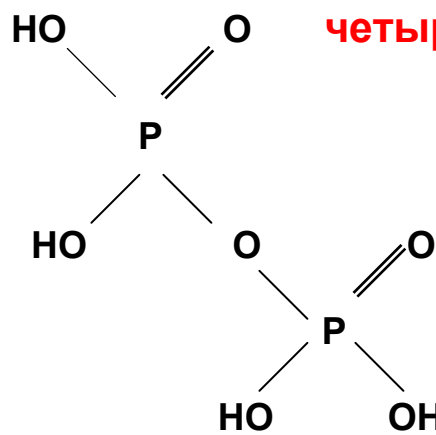
**четырёх**основная

Ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (V) -  
кислота



**трех**основная

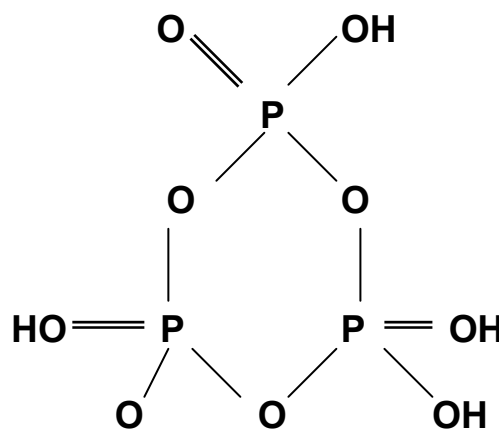
Пирофосфорная  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (V) -  
кислота



**четыре**основная

Метафосфорная  $(\text{HPO}_3)_n$  (V) -  
кислота

**n** - основная



## Свойства оксокислот фосфора (I), (III) и (V)

	$\text{H}_3\text{PO}_2$ (I)	$\text{H}_3\text{PO}_3$ (III)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (V)
ОСНОВНОСТЬ	1	2	3
термическая устойчивость			
сила кислот			
$\text{pK}_{\text{a}1}$	1.24	1.51	2.15
восстановительные свойства			
$E^0 \text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0.39 \text{ В}$			
$E^0 \text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3 = -0.27 \text{ В}$			( $\text{pH} = 0$ )



## Свойства оксокислот фосфора (V)



## Свойства оксокислот элементов подгруппы азота в степени окисления +5



сила кислот



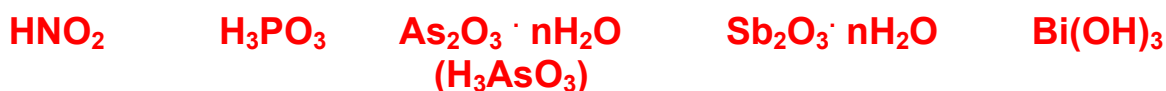
$\text{pK}_{a1}$     **-1.3**                      **2.15**                      **2.25**                      **4.40**

окислительная способность



$E^0 \text{HNO}_3/\text{NO}=0.96 \text{ В}$        $E^0 \text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3=0.56 \text{ В}$        $E^0 \text{BiO}_3^-/\text{BiO}^+=1.8 \text{ В}$   
 $E^0 \text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3= -0.27 \text{ В}$        $E^0 \text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3=0.70 \text{ В}$

## Свойства оксокислот элементов подгруппы азота в степени окисления +3



кислотные свойства



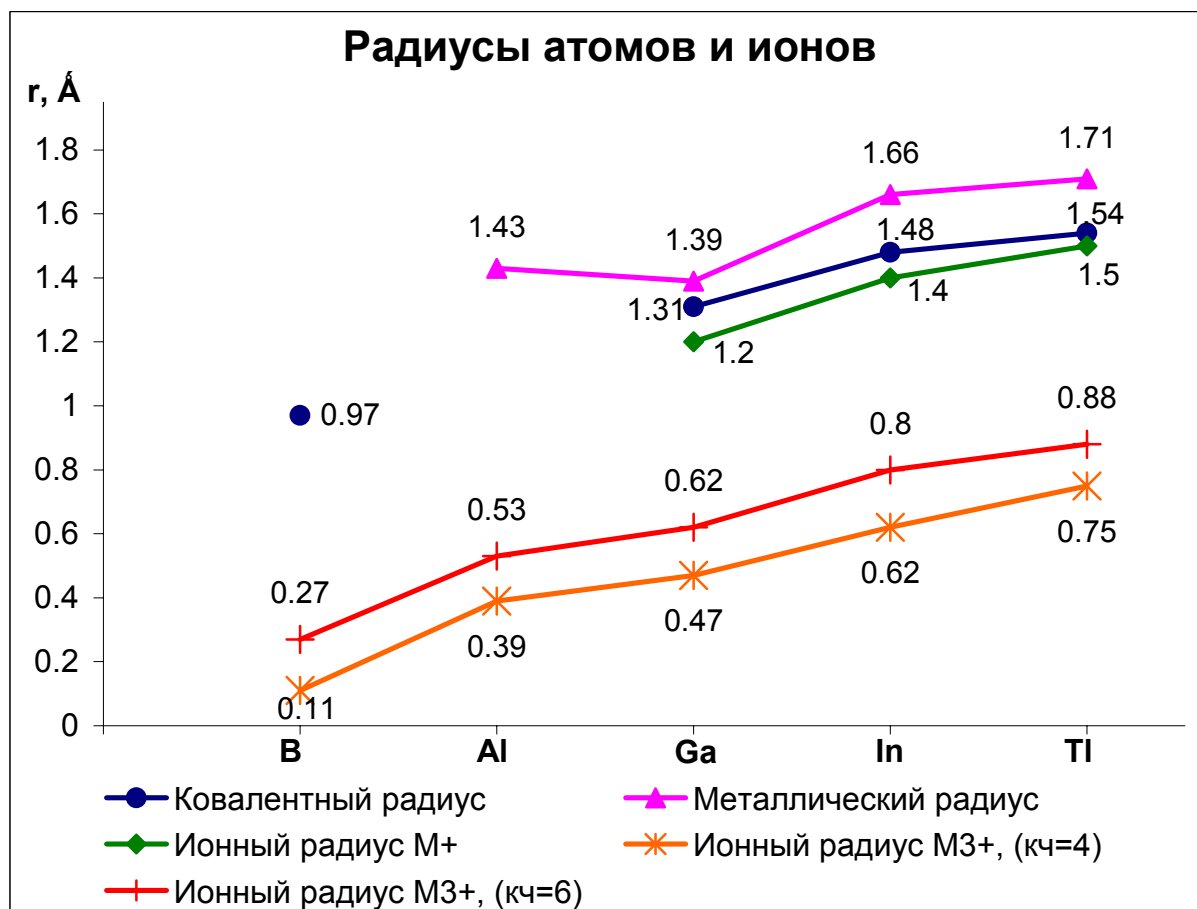
$\text{pK}_a^1$     **3.3**                      **1.51**                      **9.2**                      ----                      ----

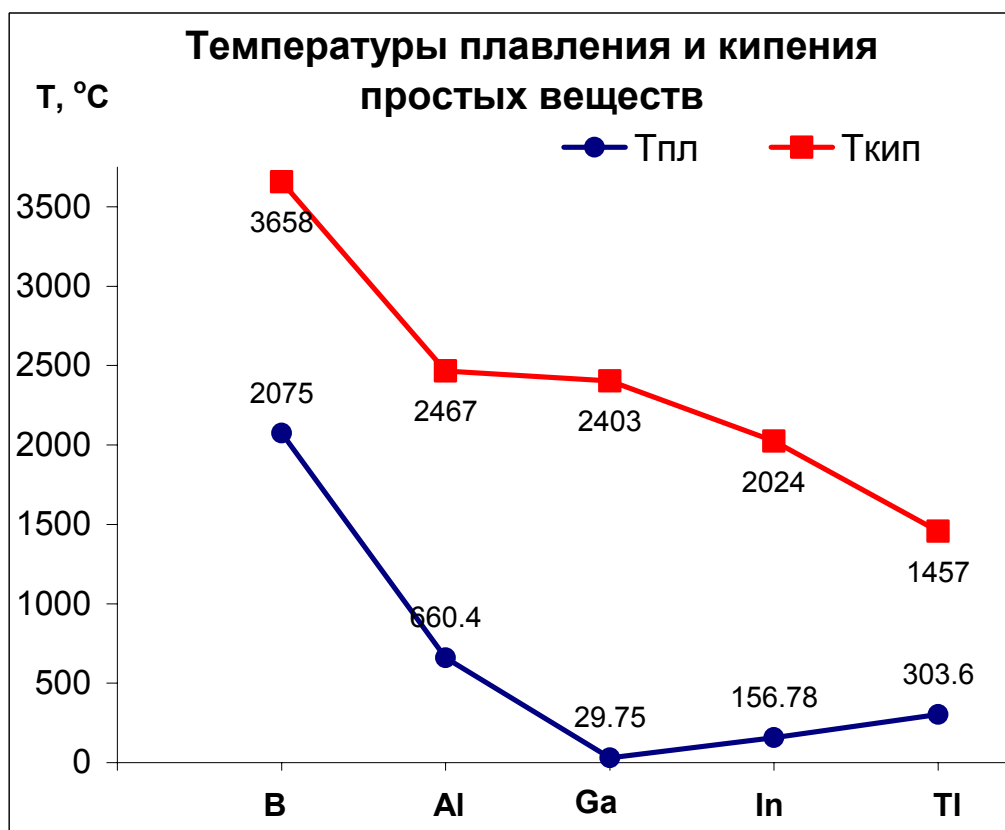
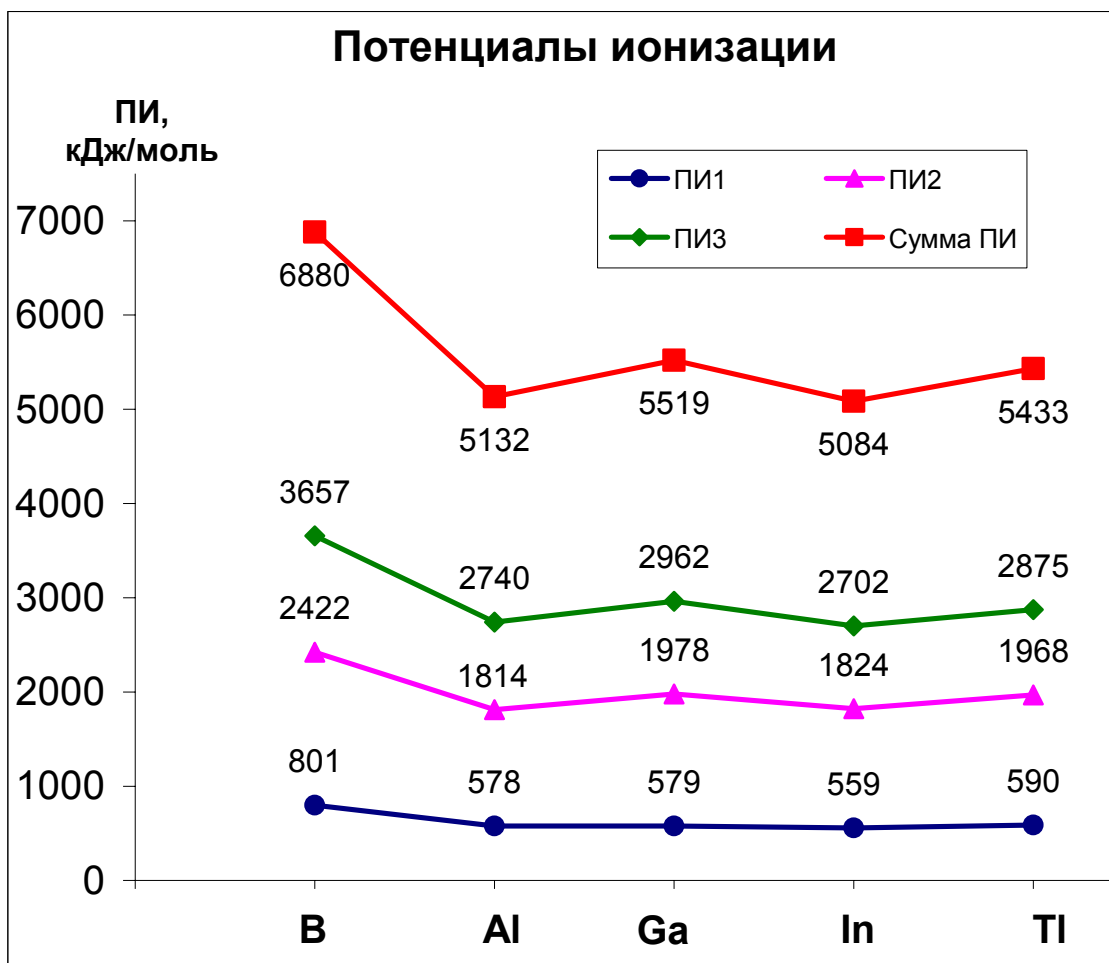
восстановительные свойства



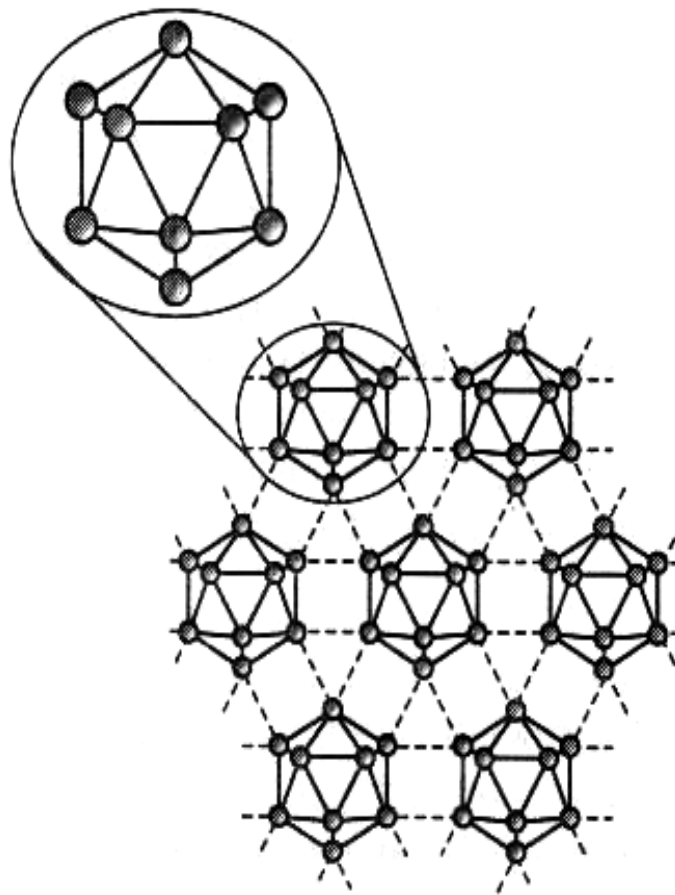
# Семинары «Углерод, кремний, бор» и «Элементы IV группы (подгруппа германия)»

## Элементы подгруппы бора

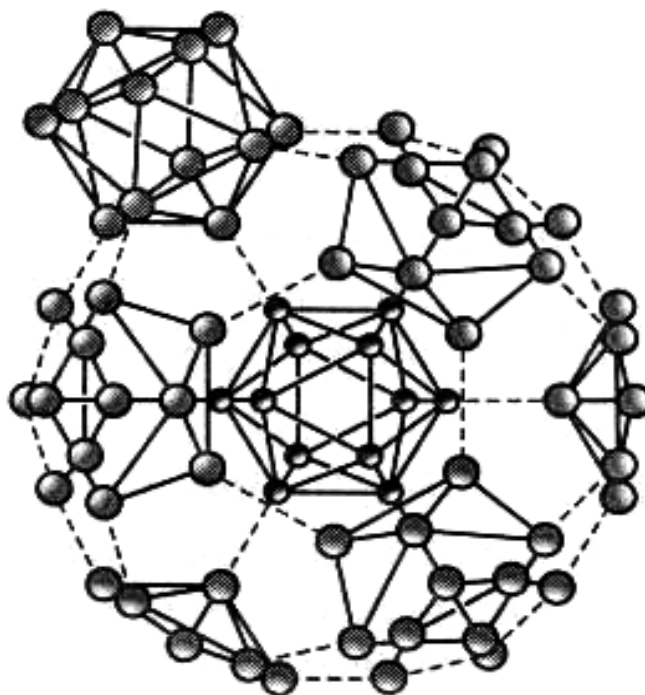




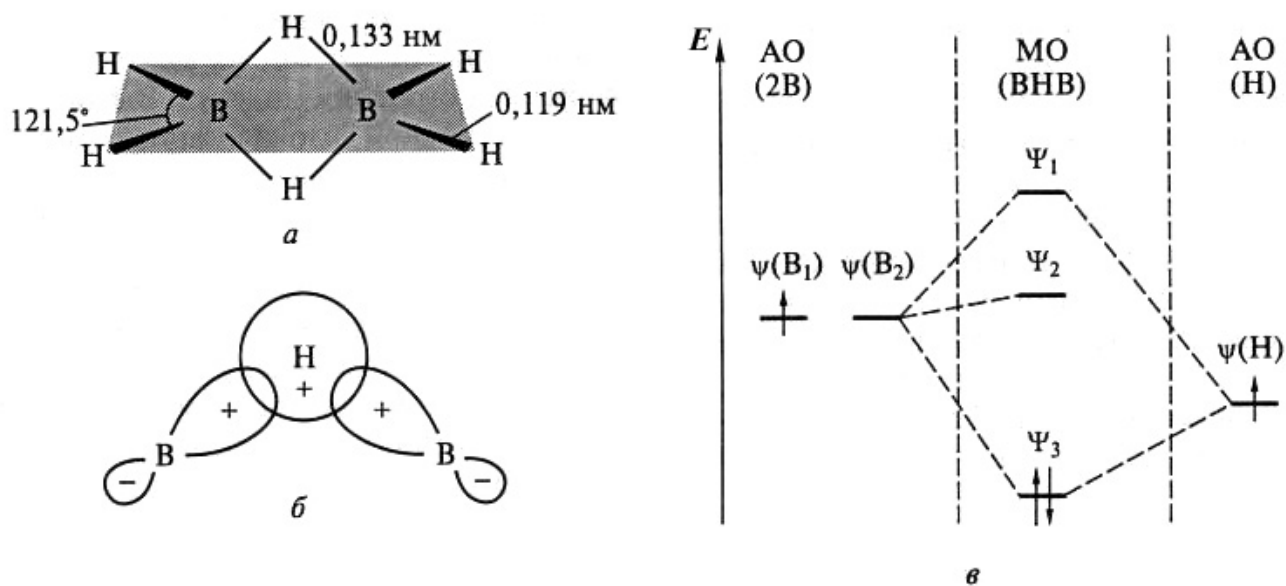
Икосаэдр  $B_{12}$  и часть слоя решетки  $\alpha$ -ромбоэдрического бора



Фрагмент структуры  $\beta$ -ромбоэдрического бора показан центральный икосаэдр  $B_{12}$ , расположенный в центре икосаэдра, в вершинах которого находятся икосаэдры  $B_{12}$ , изображенные частично

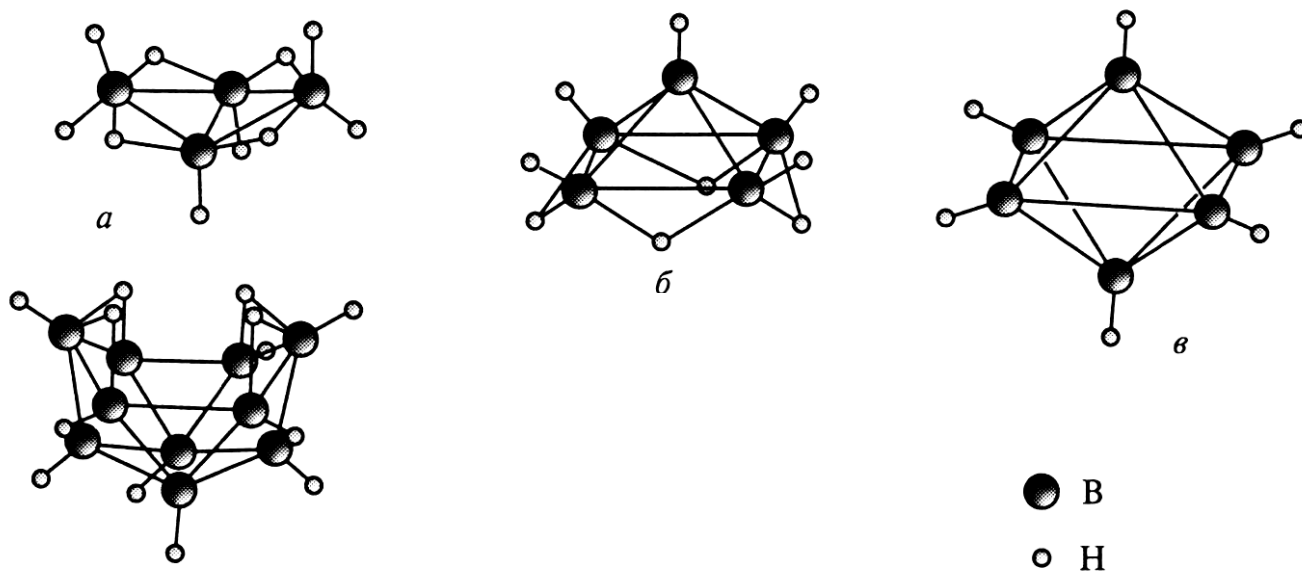


## Строение борана $B_2H_6$



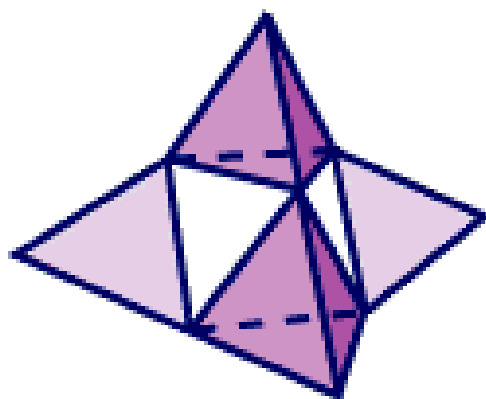
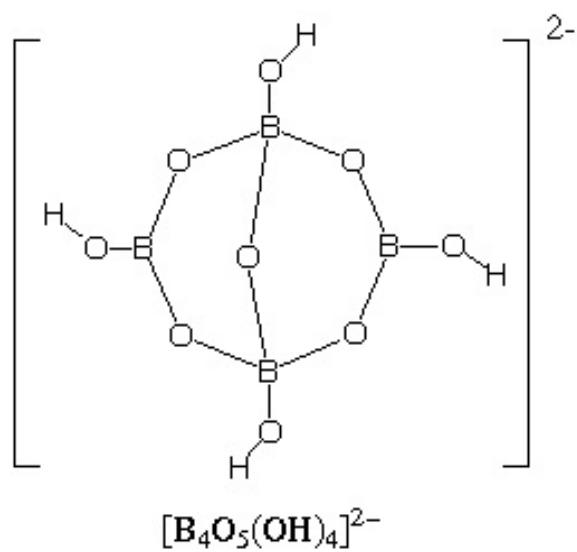
Строение молекулы  $B_2H_6$  (a) и образование (б, в) трехцентровой двух-электронной связывающей молекулярной орбитали  $\Psi_1$  из гибридных орбиталей  $\psi(B_1) + \psi(B_2)$  двух атомов  $B_1$  и  $B_2$

## Структуры некоторых боранов

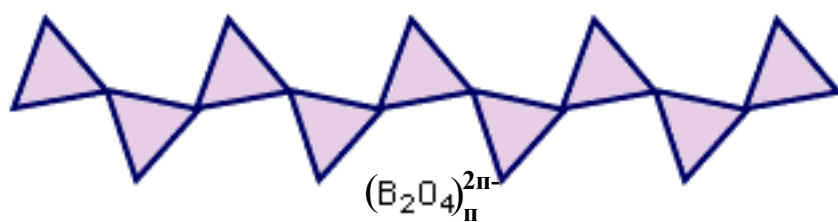
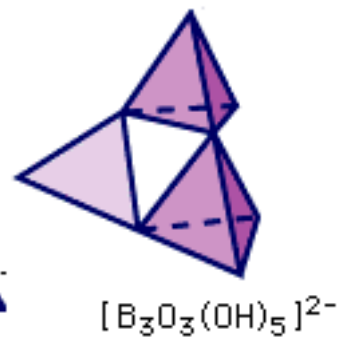
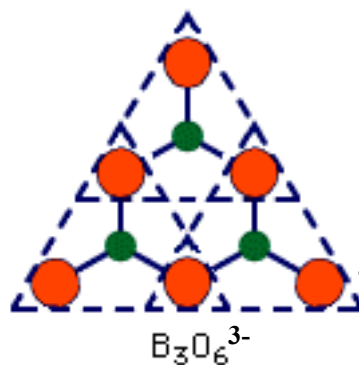
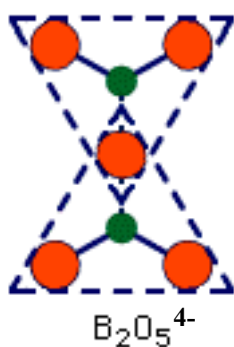


$a$  — арашно- $B_4H_{10}$ ;  $b$  — нидо- $B_5H_9$ ;  $v$  — клозо- $[B_6H_6]^{2-}$ ;  $z$  — нидо- $B_{10}H_{14}$

## Структура аниона буры $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

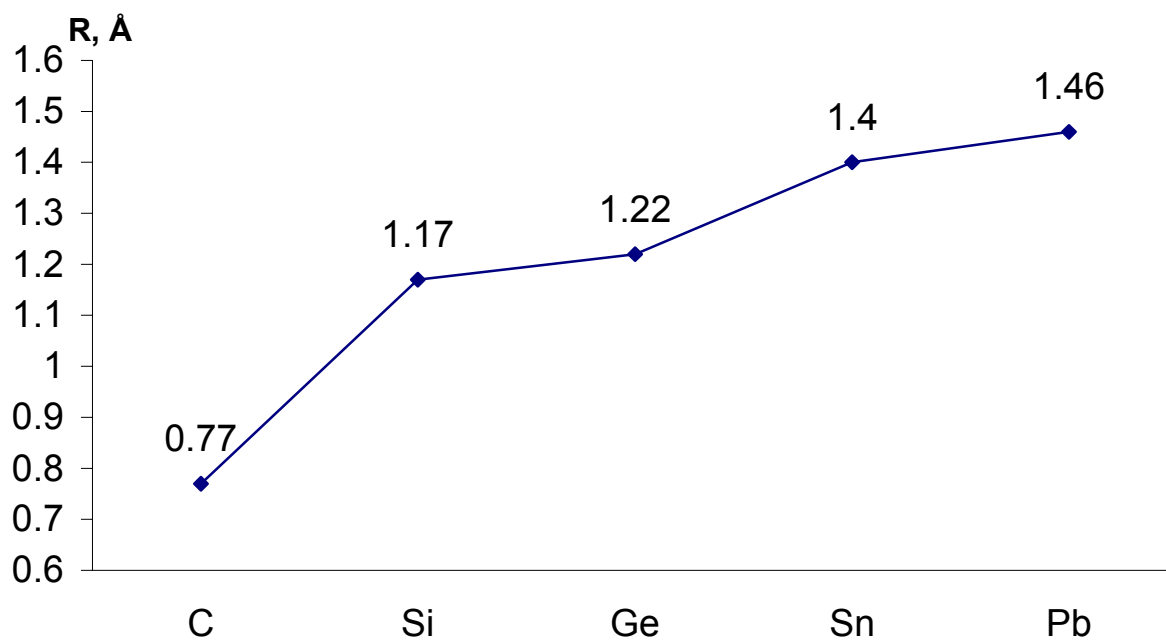


## Структура некоторых борат-анионов

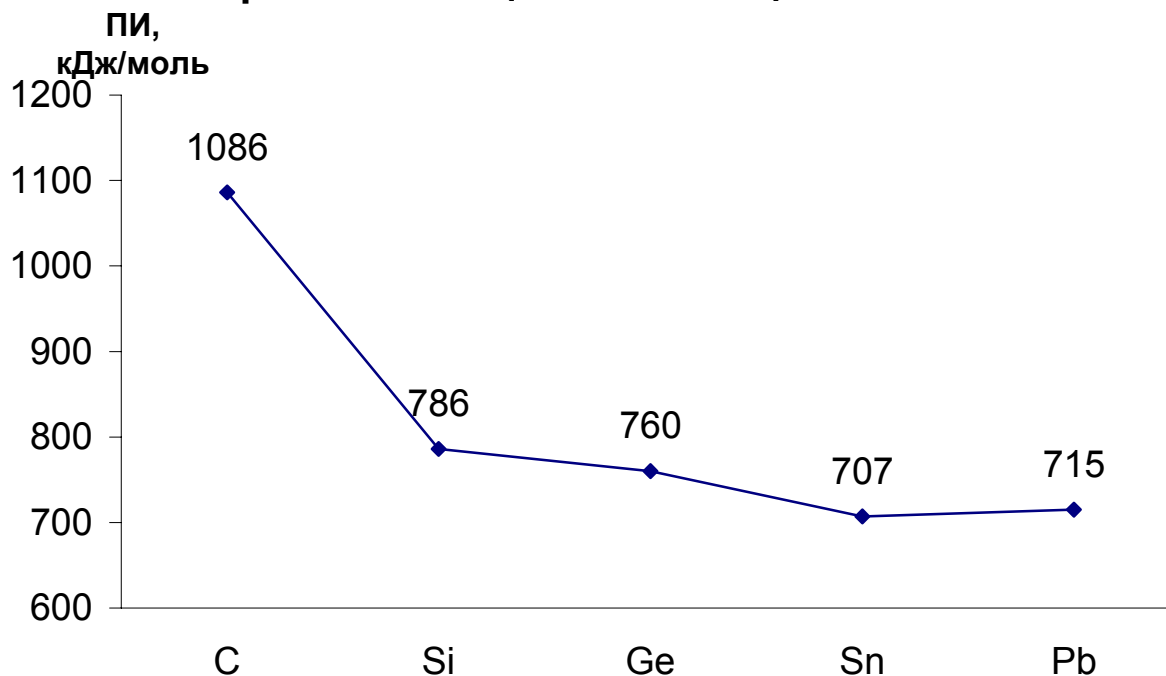


## Элементы IV группы

### Атомный радиус

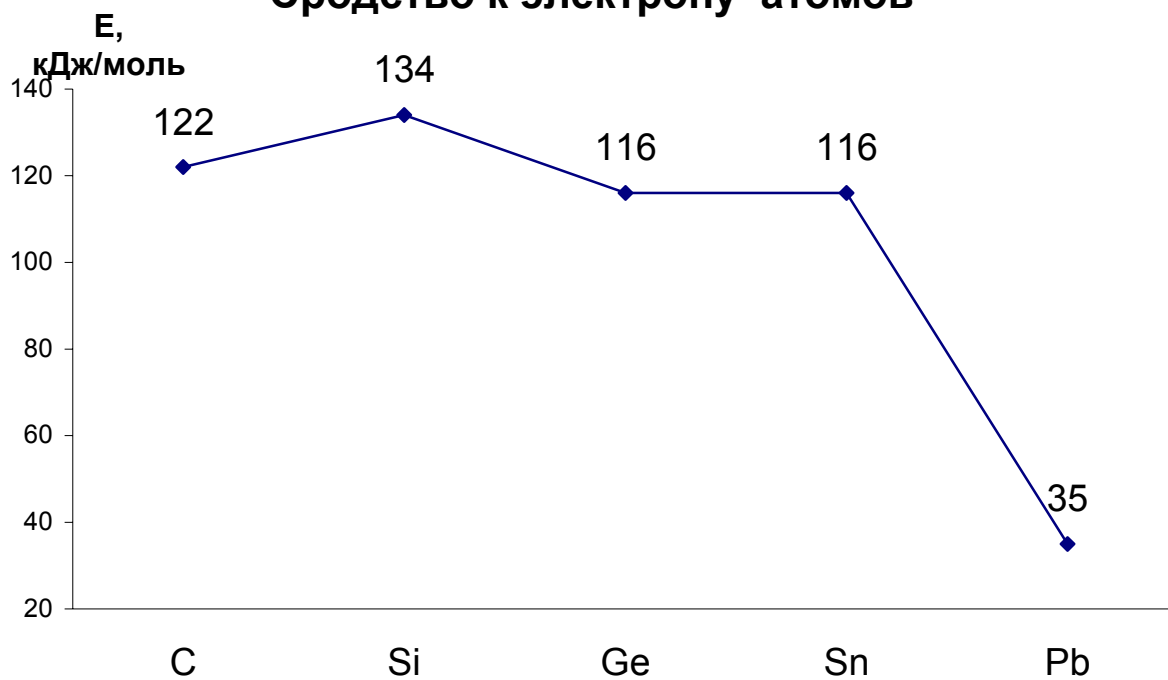


### Первый потенциал ионизации атомов

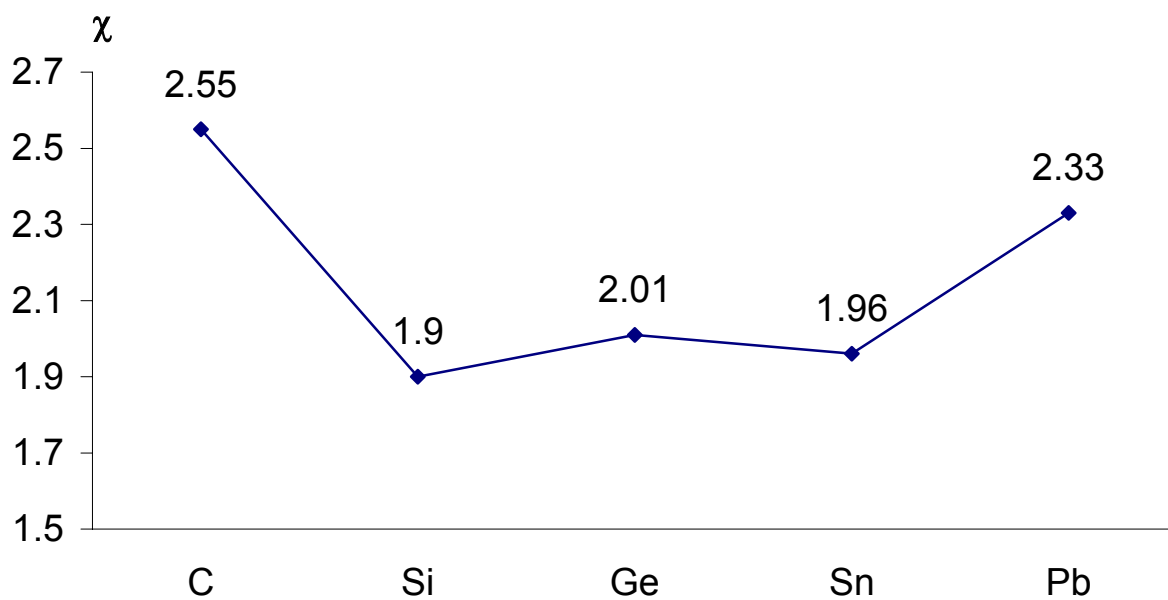




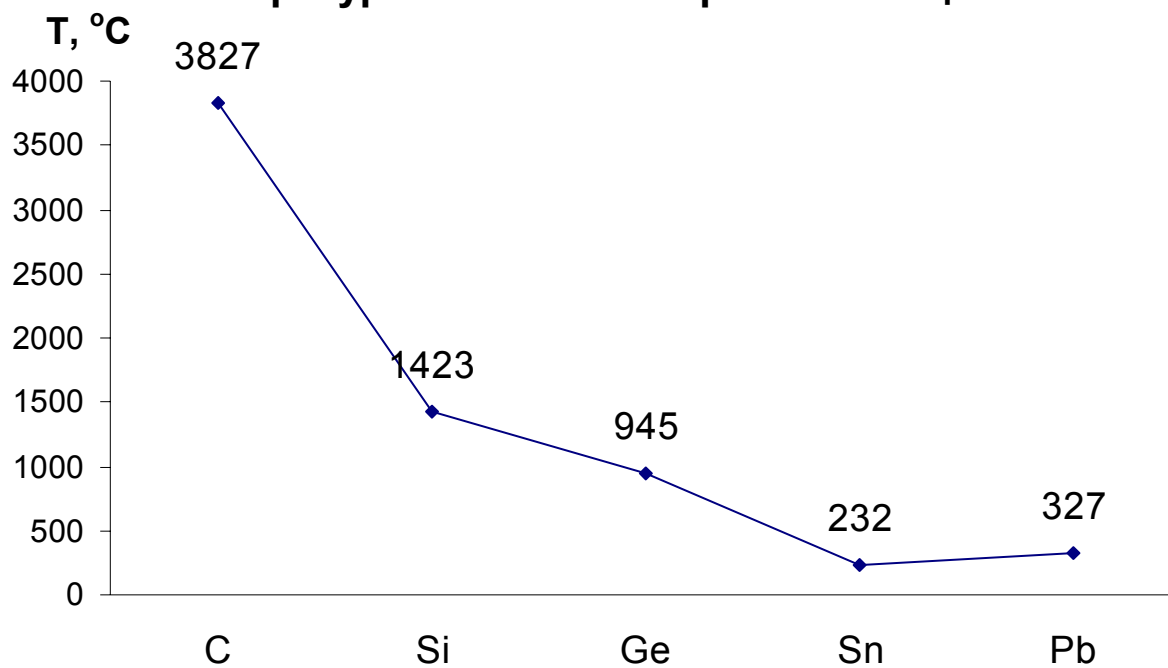
### Сродство к электрону атомов



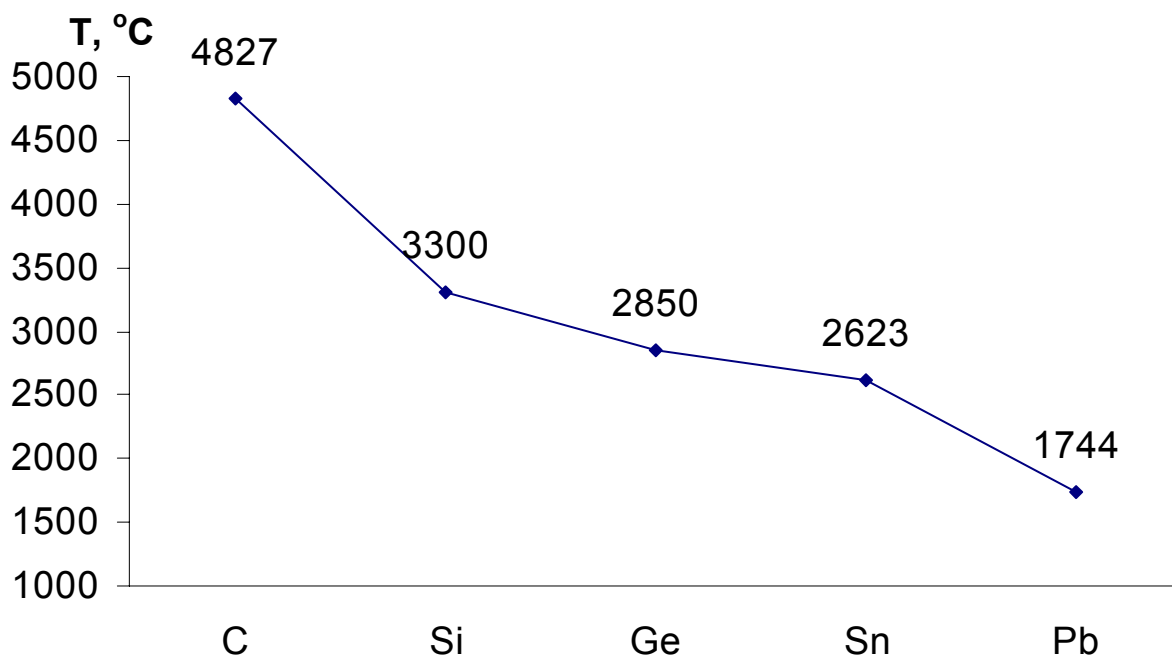
### Электроотрицательность элементов по Полингу



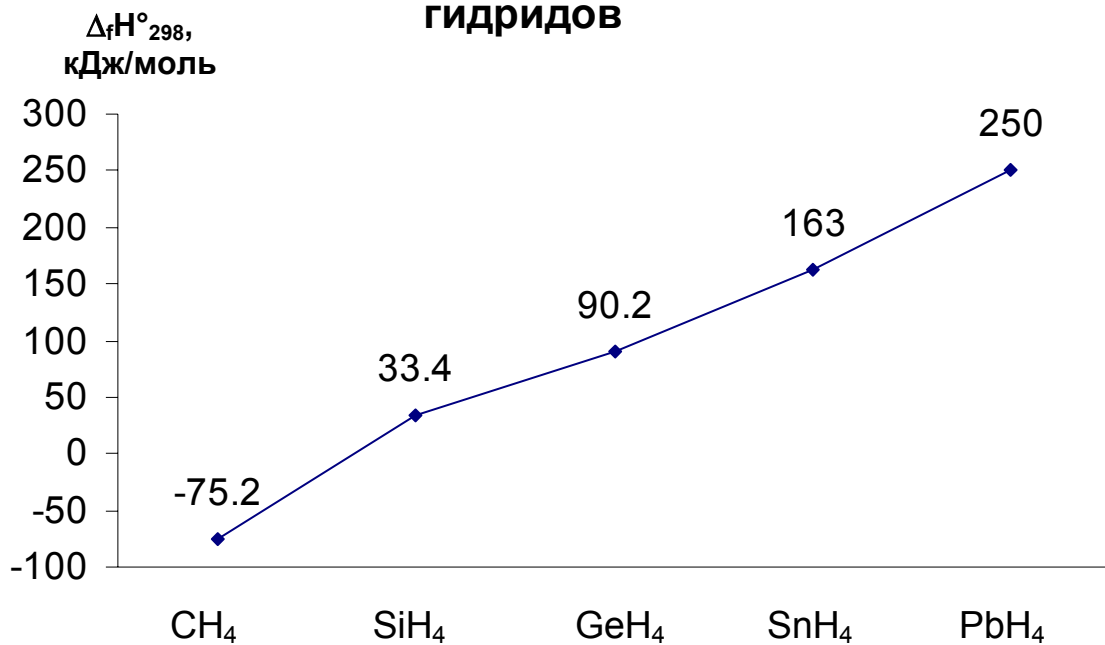
### Температура плавления простых веществ



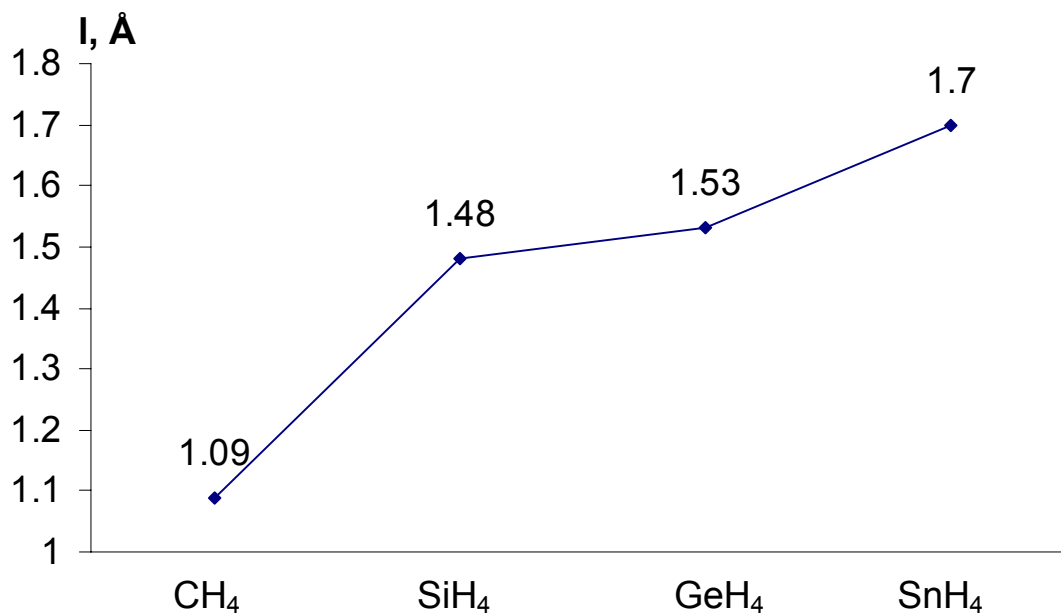
### Температура кипения простых веществ



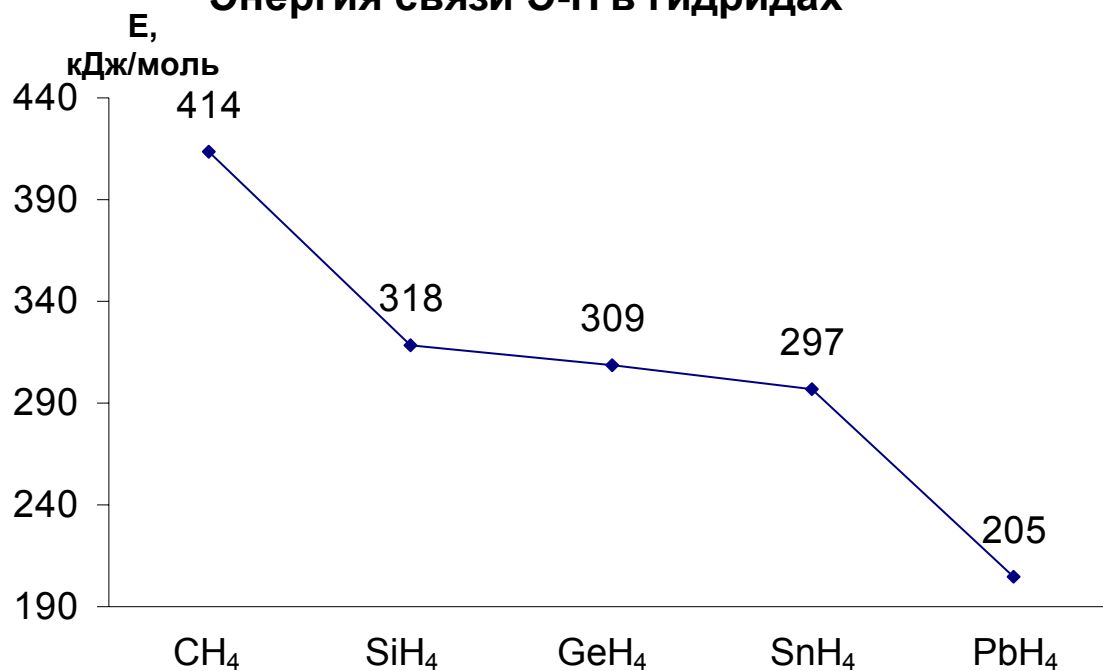
## Стандартная энтальпия образования гидридов



## Длина связи Э-Н в гидридах



### Энергия связи Э-Н в гидридах



### Температура кипения гидридов

