

Высшее профессиональное образование

Е. И. Ардашникова
Г. Н. Мазо
М. Е. Тамм

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией
академика Ю. Д. Третьякова

Учебное пособие



Естественные
науки

ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Е. И. АРДАШНИКОВА, Г. Н. МАЗО, М. Е. ТАММ

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией академика Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

Допущено

*Учебно-методическим объединением по классическому университетскому
образованию в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 020101.65 «Химия»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2008

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
А799

ПРЕДИСЛОВИЕ

Авторы:

Е. И. Ардашникова (гл. 5—13, 21), *Г. Н. Мазо* (гл. 14—21),
М. Е. Тамм (гл. 1—4, 21)

Рецензенты:

чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор *А. Б. Ярославцев*;
декан химико-биологического факультета Московского городского педагогического университета, д-р хим. наук, профессор *В. Ю. Котов*

Ардашникова Е. И.

А799 Сборник задач по неорганической химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Издательский центр «Академия», 2008. — 208 с.

ISBN 978-5-7695-3879-7

Предложены вопросы и задачи различной степени сложности по основным разделам курса неорганической химии. Приведены варианты контрольных и экзаменационных работ, даны решения.

Сборник задач составляет учебно-методический комплект с трехтомным учебником «Неорганическая химия», «Практикумом по неорганической химии» и пособием «Демонстрационные опыты по неорганической химии».

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химическим специальностям.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Ардашникова Е. И., Мазо Г. Н., Тамм М. Е., 2008
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2008
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

ISBN 978-5-7695-3879-7

Сборник задач является составным элементом учебно-методического комплекта, включающего трехтомный учебник «Неорганическая химия», «Практикум по неорганической химии» и пособие «Демонстрационные опыты по неорганической химии» под редакцией Ю. Д. Третьякова.

Предлагаемое учебное пособие обобщает многолетний опыт преподавания неорганической химии на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Сборник включает вопросы и задачи по общей и неорганической химии различной степени сложности, расположенные в соответствии со структурой учебника. Задания подобраны так, чтобы как можно более полно отразить богатство форм и многообразие свойств элементов и их соединений. Материал сборника соответствует стандартам образовательной программы для классических университетов по специальности «Химия».

Для решения некоторых задач необходимо воспользоваться термодинамическими данными, приведенными в справочной литературе, например в книге Дж. Эмсли «Элементы» (М.: Мир, 1993), справочнике «Свойства неорганических соединений» под редакцией В. А. Рабиновича (Л.: Химия, 1983).

В помощь студентам приведены варианты контрольных и экзаменационных работ с решениями, планы семинарских занятий по курсу неорганической химии, который преподается на первом курсе химического факультета МГУ им. В. М. Ломоносова. Даны ответы на расчетные задачи.

Авторы благодарят коллектив кафедры неорганической химии и особенно профессора А. В. Шевелькова, доцента М. Г. Розову и доцента В. И. Путляева за помощь при подготовке учебного пособия.

НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Энергетика химических и фазовых превращений

A_e	— сродство к электрону
a	— активность
C	— концентрация
c	— теплоемкость
E_r°	— стандартный электродный потенциал реакции
G	— энергия Гиббса
I	— потенциал ионизации
K_a	— константа кислотной диссоциации
K_b	— константа основной диссоциации
K_T	— константа гидролиза
K_p	— константа равновесия
$K_{уст}$	— константа устойчивости комплекса
p	— давление
R, r	— радиус
S	— энтропия
T, t	— температура
$T_{кип}$	— температура кипения
$T_{исп}$	— температура испарения
$U_{кр}$	— энергия кристаллической решетки
$\Delta_f H^\circ$	— стандартная энтальпия образования
$\Delta_r H^\circ$	— стандартная энтальпия реакции
$\Delta H_{ат}$	— энтальпия атомизации
$\Delta H_{гидр}$	— энтальпия гидратации
$\Delta H_{дис}$	— энтальпия диссоциации
$\Delta H_{ион}$	— энтальпия ионизации
$\Delta H_{исп}$	— энтальпия испарения
$\Delta H_{пл}$	— энтальпия плавления
$\Delta_r G$	— изменение энергии Гиббса реакции
$\Delta_r S$	— изменение энтропии реакции
ΔU	— изменение внутренней энергии
α	— степень диссоциации
$\mu_{эф}$	— эффективный магнитный момент
ПР	— произведение растворимости
(безв.)	— безводное состояние
(г.)	— газообразное состояние
(ж.)	— жидкое состояние
(изб.)	— избыток
(конц.)	— концентрированный раствор
(кр.)	— кристаллическое состояние
(нед.)	— недостаток
(р.)	— состояние в растворе
(разб.)	— разбавленный раствор

1.1. Охарактеризуйте, что является предметом изучения химической термодинамики?

1.2. Какие вопросы помогает решить исследователю химическая термодинамика?

1.3. Приведите пример системы: а) открытой; б) закрытой; в) изолированной.

1.4. Объясните, почему нельзя определить абсолютную величину внутренней энергии системы?

1.5. Опишите, какие изменения произойдут в системе, представляющей собой замкнутый стеклянный сосуд с невесомым поршнем, в котором находятся кристаллы хлорида аммония, если его нагреть до температуры выше температуры разложения NH_4Cl . Напишите для этого случая выражение первого закона термодинамики.

1.6. Каково изменение внутренней энергии системы, описанной в задании 1.5, если сосуд сначала нагреть, а потом охладить до исходной температуры?

1.7. Сформулируйте закон Гесса. Какие ограничения накладывают на понятие «тепловой эффект реакции»? Дайте объяснения, используя первый закон термодинамики.

1.8. Какие условия в термодинамике называют стандартными? Можно ли сказать, что изменение энтальпии, найденное при давлении 1 атм и температуре 400 К, относится к стандартным условиям?

1.9. Охарактеризуйте понятие «энтальпия образования» на примере бромида фосфора(III). Как изменится значение энтальпии образования, если в качестве «точки отсчета» вместо простых веществ принять атомы? Изменится ли значение стандартной энтальпии реакции, если в качестве «точки отсчета» вместо простых веществ принять атомы? Проиллюстрируйте свой ответ расчетами для реакции бромида фосфора(III) с избытком брома.

1.10. Как экспериментально определить стандартную энтальпию образования оксидов хлора? Учтите, что оксиды хлора нельзя получить прямым взаимодействием простых веществ.

1.11. Изменение энтальпии какого процесса называют энергией кристаллической решетки? Какие данные необходимы для расчета энергии кристаллической решетки по циклу Борна — Габера? Проиллюстрируйте ваше утверждение на примере расчета энергии кристаллической решетки хлорида кальция; нарисуйте энтальпийную диаграмму.

1.12. Дайте определение понятия «теплоемкость». Проанализируйте приведенные данные для молярной теплоемкости при постоянном давлении (c_p) и постоянном объеме (c_V) для некоторых газов:

Вещество	c_p , Дж/(моль · К)	c_V , Дж/(моль · К)
Аргон Ar(г.)	20,79	12,47
Кислород O ₂ (г.)	29,36	20,95
Азот N ₂ (г.)	29,12	20,74
Водород H ₂ (г.)	28,82	20,44
Диоксид углерода CO ₂ (г.)	37,11	28,46

Объясните, почему для молекул водорода, азота, кислорода и аргона разности ($c_p - c_V$) практически одинаковы, но отличаются от данных для молекулы углекислого газа. Докажите, что для идеальных газов выполняется соотношение $c_p - c_V = R$. Как вы думаете, отличаются ли значения c_p и c_V для твердых веществ; приведите объяснения.

1.13. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ гидроксида кальция Ca(OH)₂, используя следующие данные:

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
C ₃ H ₈ (г.) + 5O ₂ (г.) = 3CO ₂ (г.) + 4H ₂ O(ж.)	-2 218,7
2C ₃ H ₈ (г.) + 7O ₂ (г.) = 6CO(г.) + 8H ₂ O(ж.)	-2 739,4
2CO(г.) + Ca(OH) ₂ (тв.) = Ca(HCOO) ₂ (тв.)	-178,7
C(тв.) + O ₂ (г.) = CO ₂ (г.)	-393,5
Ca(HCOO) ₂ (тв.) = Ca(тв.) + CO ₂ (г.) + CO(г.) + H ₂ O(ж.)	595,8
Ca(тв.) + 2H ₂ O(ж.) = Ca(OH) ₂ (тв.) + H ₂ (г.)	-414,6

1.14. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ тионилхлорида SOCl₂(ж.), используя следующие данные:

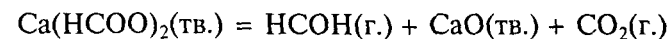
Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
2P(тв.) + 3Cl ₂ (г.) = 2PCl ₃ (ж.)	-642,0
PCl ₃ (ж.) + Cl ₂ (г.) = PCl ₅ (тв.)	-125,0
6PCl ₅ (тв.) + P ₄ O ₁₀ (тв.) = 10POCl ₃ (ж.)	-308,0
4P(тв.) + 5O ₂ (г.) = P ₄ O ₁₀ (тв.)	-2 988,0
S(тв.) + O ₂ (г.) = SO ₂ (г.)	-296,9
PCl ₅ (тв.) + SO ₂ (г.) = POCl ₃ (ж.) + SOCl ₂ (ж.)	-101,1

1.15. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ гептагидрата сульфата магния MgSO₄ · 7H₂O(тв.), используя следующие данные:

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
Mg(тв.) + 2H ⁺ (р.) = Mg ²⁺ (р.) + H ₂ (г.)	-467,0
H ₂ (г.) + S(тв.) + 2O ₂ (г.) = 2H ⁺ (р.) + SO ₄ ²⁻ (р.)	-909,3
MgSO ₄ · 7H ₂ O(тв.) = Mg ²⁺ (р.) + SO ₄ ²⁻ (р.) + 7H ₂ O(ж.)	-1,6
2H ₂ O(г.) = 2H ₂ (г.) + O ₂ (г.)	483,6
H ₂ O(г.) = H ₂ O(ж.)	-44,0

1.16. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ хлорэтана C₂H₅Cl(г.), используя следующие термодинамические данные: $\Delta_f H_{298}^\circ$ (CH₄(г.)) = -77,2 кДж/моль; стандартная энтальпия атомизации $\Delta H_{ат,298}^\circ$ (C(тв.)) = 714,8 кДж/моль; энергия связи E(C—C) = 345,0 кДж/моль; E(Cl—Cl) = 238,0 кДж/моль; E(H—H) = 431,6 кДж/моль; E(C—Cl) = 292,6 кДж/моль.

1.17. Вычислите энергию кристаллической решетки оксида кальция CaO, если известно, что стандартная энтальпия реакции



составляет $\Delta_r H_{298}^\circ = 240,9$ кДж.

При расчетах используйте следующие данные:

Параметр	Значение, кДж/моль	Параметр	Значение, кДж/моль
$\Delta H_{ат,298}^\circ(\text{O}_2)$	493,6	$\Delta_f H_{ат,298}^\circ(\text{CO}_2(\text{г.}))$	-393,5
$\Delta H_{ат,298}^\circ(\text{Ca})$	178,0	$\Delta_f H_{ат,298}^\circ(\text{HCHO}(\text{г.}))$	-115,8
$A_e(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-})$	710,0	$\Delta_f H_{ат,298}^\circ(\text{Ca}(\text{COOH})_2(\text{тв.}))$	-1 385,3
$I(\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+})$	1 735,2		

Определите изменение внутренней энергии ΔU_{298}° при полном разложении 65 г формиата кальция (используйте приближение идеальных газов).

1.18. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ гексагидрата хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$, используя следующие данные:

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
$\text{Mg}(\text{тв.}) + 2\text{H}^+(\text{р.}) = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + \text{H}_2(\text{г.})$	-467,0
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = 2\text{HCl}(\text{г.})$	-184,6
$\text{HCl}(\text{г.}) = \text{H}^+(\text{р.}) + \text{Cl}^-(\text{р.})$	-75,2
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{Cl}^-(\text{р.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-12,2
$2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = 2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$	483,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-44,0

1.19. При сгорании 5 л (н. у.) моносилана $\text{SiH}_4(\text{г.})$ с образованием $\text{SiO}_2(\text{тв.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ выделяется 338,0 кДж теплоты. Оцените среднюю энергию связи Si—H в силане, используя следующие данные:

Параметр	Значение, кДж/моль	Параметр	Значение, кДж/моль
$\Delta H_{\text{дис.}, 298}^\circ (\text{H}_2(\text{г.}))$	432,0	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{SiO}_2(\text{тв.}))$	-911,0
$\Delta H_{\text{ат.}, 298}^\circ (\text{Si}(\text{тв.}))$	445,2	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$	-285,8

1.20. Рассчитайте количество теплоты, которая выделится при сгорании 2 л (н. у.) сероводорода $\text{H}_2\text{S}(\text{г.})$ с образованием $\text{SO}_2(\text{г.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. Используйте следующие данные:

Параметр	Значение, кДж/моль	Параметр	Значение, кДж/моль
$\Delta H_{\text{дис.}, 298}^\circ (\text{H}_2(\text{г.}))$	432,0	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$	-285,8
$\Delta H_{\text{ат.}, 298}^\circ (\text{S}(\text{тв.}))$	273,0	$E(\text{S—H})$	363,1
$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{SO}_2(\text{г.}))$	-296,9		

1.21. Вычислите стандартную энтальпию образования газовой воды. Используйте следующие данные:

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж
$\frac{3}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{г.})$	112,9
$\text{Fe}(\text{тв.}) + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightarrow \frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + \frac{4}{3}\text{H}_2(\text{г.})$	-51,0

Известно также, что $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.})) = -822,0$ кДж/моль.

1.22. Рассчитайте изменение энтальпии реакции разложения карбоната кальция при температуре 298 и 900 К. Каково относительное изменение значения $\Delta_r H^\circ$ при таком увеличении температуры? Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	c_p , Дж/(моль · К)
$\text{CaCO}_3(\text{тв.})$	-1 206,8	83,47
$\text{CaO}(\text{тв.})$	-635,1	42,05
$\text{CO}_2(\text{г.})$	-393,5	26,74 + 0,0426T

1.2. Направление процессов в физико-химических системах

1.23. Каким образом согласно представлениям классической термодинамики энтропия связана с теплотой и температурой?

1.24. Напишите уравнение Больцмана для расчета энтропии. Почему это уравнение удобнее использовать в логарифмической форме?

1.25. Объясните, почему энтропия вещества в кристаллическом состоянии меньше энтропии того же вещества в газообразной форме? При объяснении используйте представления об уровнях колебательной, вращательной и поступательной энергии.

1.26. Как объяснить тот факт, что при плавлении энтропия вещества увеличивается меньше, чем при испарении?

1.27. Почему для энтропии в отличие от энтальпии возможно определение абсолютного значения?

1.28. Назовите, для каких термодинамических систем справедливо следующее утверждение: в результате самопроизвольных процессов происходит увеличение энтропии системы.

1.29. Объясните изменение энтропии при растворении в воде бромоводорода, бромида натрия и метанола, используя следующие данные:

Вещество	S_{298}° , Дж/(моль · К)	
	Стандартное состояние	Состояние в растворе
HBr(г.)	198,6	83,3
NaBr(тв.)	86,8	142,2
CH ₃ OH(ж.)	127,0	132,3

1.30. Как изменяется энтропия при гидратации ионов металлов в растворе? Является ли стандартная энтропия иона в растворе абсолютной величиной? Как объяснить отрицательное значение энтропии, например, иона Cr^{3+} (р.) — $S_{298}^{\circ} = -215,48$ Дж/(моль · К)?

1.31. Предскажите, не проводя вычислений, как изменится энтропия в результате следующих процессов:

- $2\text{P(тв.)} + 3\text{Br}_2(\text{ж.}) = 2\text{PBr}_3(\text{ж.})$
- $\text{PBr}_3(\text{тв.}) = \text{PBr}_3(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.})$
- $\text{SO}_3(\text{ж.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = 2\text{H}^+(\text{р.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р.})$
- $\text{NH}_3(\text{р.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{NH}_4^+(\text{р.}) + \text{OH}^-(\text{р.})$
- $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{р.})$
- $2\text{Fe(тв.)} + 3\text{H}_2\text{O(г.)} = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{H}_2(\text{г.})$
- $\text{MoO}_3(\text{тв.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) = 3\text{H}_2\text{O(г.)} + \text{Mo(тв.)}$
- $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{г.}) = \text{изо-C}_4\text{H}_{10}(\text{г.})$

1.32. Какие факторы следует учитывать, чтобы судить о самопроизвольности процесса в неизолированных системах? Какая термодинамическая функция связывает энтальпию и энтропию системы? Для каких условий справедливо утверждение, что самопроизвольно протекают процессы, для которых $\Delta G < 0$?

1.33. Используя выражения первого и второго законов термодинамики, покажите, что в случае постоянства давления и температуры, величина ΔG характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу.

1.34. На основании диаграммы Эллингема (рис. 1) для стандартных условий определите:

- возможно ли восстановление оксида титана(IV) углеродом при температуре 1 000 К;
- возможно ли восстановление оксида кремния(IV) магнием при температуре 500 К;
- при какой температуре возможно восстановление оксида цинка углеродом;
- при какой температуре возможно термическое разложение оксида серебра(I).

1.35. При каких условиях самопроизвольное протекание процесса завершится? Какое состояние системы называют равновесием?

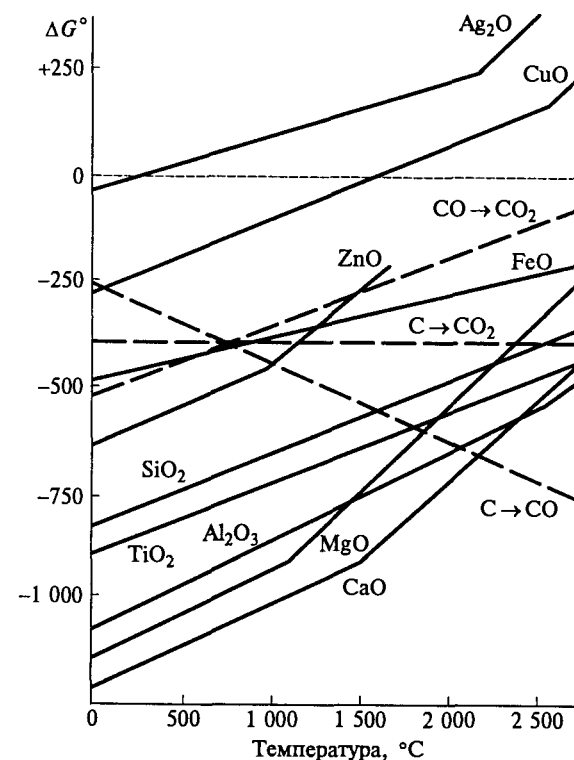


Рис. 1. Диаграммы Эллингема

1.36. Какую информацию можно получить, вычислив ΔG_{298}° ?

1.37. Дайте определение понятия «химический потенциал». Как он связан с энергией Гиббса?

1.38. Как молярная энергия Гиббса зависит от реальных условий: давления и концентрации?

1.39. Выведите уравнение изотермы химической реакции $\Delta_r G_T = f(a)$ синтеза аммиака. Дайте определение понятия «активность» (a) компонентов в этом случае.

1.40. Охарактеризуйте понятие «константа равновесия». Можно ли считать выражение под логарифмом в уравнении изотермы химической реакции константой равновесия?

1.41. Как определить теоретически возможный выход продуктов реакции и степень превращения исходных веществ?

1.42. Какие факторы оказывают влияние на константу равновесия?

1.43. Каким образом можно изменить соотношение компонентов реакции, находящихся в равновесии? Не проводя расчетов, предскажите, как изменится количество исходных веществ в равновесии при осуществлении следующих процессов: 1) при увеличении температуры; 2) при увеличении давления:

- а) $\text{CO(г.)} + \text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{COCl}_2(\text{г.}) + Q$
 б) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв.}) = \text{N}_2\text{O(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)} - Q$
 в) $\text{Ba}^{2+}(\text{р.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р.}) = \text{BaSO}_4(\text{тв.}) + Q$
 г) $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = 2\text{HCl(г.)} + Q$

1.44. Каким образом константа равновесия зависит от температуры? Можно ли определить стандартную энтальпию реакции, не прибегая к непосредственному измерению теплоты? Какие экспериментальные данные необходимы для определения стандартной энтальпии реакции разложения карбоната магния?

1.45. Рассчитайте энтропию кислорода при температуре 500 К, если стандартная энтропия кислорода $S_{298}^\circ = 205,0$ Дж/(моль · К), а температурная зависимость изобарной теплоемкости кислорода описывается уравнением $c_p(\text{O}_2) = 25,48 + 0,0138 T$.

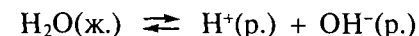
1.46. Переохлажденная вода замерзла при температуре -3°C . Рассчитайте изменение энтропии замерзания 1 моля переохлажденной воды при температуре -3°C , если стандартная энтальпия плавления льда при 0°C составляет 6,01 кДж/моль, а удельные теплоемкости воды равны $c_p(\text{H}_2\text{O(ж.)}) = 75,3$ Дж/(моль · К) и $c_p(\text{H}_2\text{O(тв.)}) = 34,7$ Дж/(моль · К). Объясните, почему этот процесс самопроизвольный.

1.47. Рассчитайте изменение энтропии при сгорании 1 моля метана при температуре 298 и 900 К. Оцените относительное изменение энтропии (%) в этом температурном интервале. При расчете используйте следующие данные:

Вещество	S_{298}° , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)
$\text{CH}_4(\text{г.})$	186,3	$14,30 + 0,0744 T$
$\text{CO}_2(\text{г.})$	213,7	$26,74 + 0,0426 T$
$\text{O}_2(\text{г.})$	205,0	$25,48 + 0,0138 T$
$\text{H}_2\text{O(г.)}$	188,9	$30,05 + 0,0100 T$

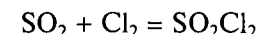
1.48. Для реакции $\text{NO}_2(\text{г.}) = \text{NO(г.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.})$ рассчитайте, используя справочные данные, изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ и значение температуры, при котором $\Delta_r G_T^\circ = 0$. Какой вывод можно сделать на основании результатов проведенных расчетов?

1.49. Для реакции диссоциации воды



рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$, если изменение энергии Гиббса реакции образования $\Delta_f G_{298}^\circ$ веществ $\text{H}_2\text{O(ж.)}$, $\text{H}^+(\text{р.})$ и $\text{OH}^-(\text{р.})$ равно $-237,23$; 0 ; $-157,45$ кДж/моль соответственно. Какой вывод о процессе диссоциации воды можно сделать? Рассчитайте равновесную концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворе.

1.50. Определите среднее значение теплового эффекта реакции

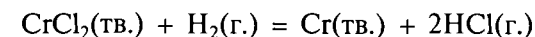


если степень термической диссоциации сульфурилхлорида SO_2Cl_2 при температуре 110°C и общем давлении 1 атм равна 0,85, а при температуре 138°C и общем давлении 1 атм — 0,94.

1.51. Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ при температуре 800°C . В ампулу поместили смесь оксидов меди Cu_2O , CuO и оксид марганца MnO таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца не соприкасаются. Ампулу вакуумировали, запаяли и нагрели до 800°C . Будет ли в данных условиях оксид марганца MnO окисляться до Mn_3O_4 ? Ответ подтвердите расчетом. Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{Cu}_2\text{O(тв.)}$	-173,2	92,9	MnO(тв.)	-385,1	61,5
CuO(тв.)	-162,0	42,6	$\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{тв.})$	-1 387,6	154,8
$\text{O}_2(\text{г.})$	0	205,0			

1.52. В системе



при температуре 1 100 К и общем давлении 121 590 Па не происходит изменений, если газовая смесь содержит 41,28 мас. % H_2 и 58,72 мас. % HCl . Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) вычислите константу равновесия и изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре 1 100 К;

б) дайте обоснованный ответ, как изменяются энтальпия и энтропия в ходе реакции;

в) схематически изобразите зависимость изменения энергии Гиббса этой реакции от температуры.

1.53. При нагревании ICl_3 протекает реакция



Для указанной системы выполните следующие задания:

а) определите температуру, при которой данная система находится в равновесии, если общее давление в системе составляет 1,2 атм;

б) рассчитайте парциальное давление хлора в равновесной газовой смеси при данных условиях;

в) укажите, будет ли данная система находиться в равновесии при температуре 300 К и общем давлении 1,3 атм; ответ подтвердите расчетом.

Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{ICl}_3(\text{тв.})$	-88,3	167,2
$\text{ICl}(\text{г.})$	17,4	247,4
$\text{Cl}_2(\text{г.})$	0	223,0

1.54. При нагревании NOCl протекает реакция



При температуре 450 К и давлении 0,5 атм степень диссоциации составляет 0,53, а при нагревании до 550 К и давлении 0,5 атм степень диссоциации увеличивается до 0,78.

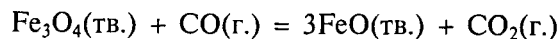
Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) рассчитайте равновесное давление пара хлора при температуре 550 К и общем давлении 0,5 атм;

б) определите среднее значение стандартной энтальпии реакции в интервале температуры 450—550 К;

в) оцените, как изменится степень диссоциации при увеличении общего давления в системе.

1.55. При взаимодействии реагентов $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.})$ и $\text{CO}(\text{г.})$ при температуре 827 °С и общем давлении 101 325 Па в системе устанавливается равновесие:



Содержание оксида углерода(IV) в равновесной газовой смеси составляет 87 об. %. При понижении температуры в системе увеличивается содержание оксида углерода(II). Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры.

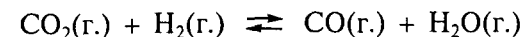
Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) определите константу равновесия и изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре 827 °С;

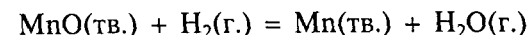
б) дайте обоснованный ответ, как изменяются (увеличиваются или уменьшаются) в ходе этой реакции энтропия и энтальпия;

в) схематически изобразите зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для этой реакции.

1.56. При температуре 1 100 °С и давлении 1 атм в системе установилось равновесие:



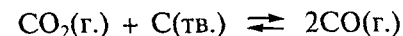
Мольные доли H_2 и CO в равновесной смеси составляют по 0,45. В данную газовую смесь внесли оксид марганца MnO . Определите, будет ли протекать в указанных условиях процесс восстановления оксида марганца водородом в соответствии с реакцией



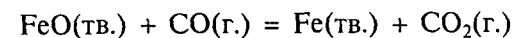
Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры. Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{MnO}(\text{тв.})$	-385,1	61,5	$\text{CO}(\text{г.})$	-110,5	197,6
$\text{Mn}(\text{тв.})$	0	32,0	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	-241,8	188,7
$\text{CO}_2(\text{г.})$	-393,5	213,7	$\text{H}_2(\text{г.})$	0	130,5

1.57. В замкнутом сосуде протекает реакция



При температуре 800 К и общем давлении 1,1 атм в системе установилось равновесие. Затем равновесную смесь газов пропустили при той же температуре над оксидом железа FeO . Определите, будет ли протекать в указанных условиях процесс восстановления оксида железа(II) в соответствии с реакцией



Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры.

Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
FeO(тв.)	-264,8	60,7	CO(г.)	-110,5	197,6
Fe(тв.)	0	27,1	C(тв.)	0	5,7
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7			

1.3. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы

1.58. Какие параметры обычно используют для описания состояния фазы? Сформулируйте условия равновесия фаз. Для решения каких практических задач необходимо знание условий фазовых равновесий?

1.59. Охарактеризуйте понятия «фаза», «независимый компонент», «степень свободы». Могут ли параметры: число фаз, число независимых компонентов, число степеней свободы — быть произвольными в равновесной системе? Как эти параметры связаны между собой?

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

- насыщенный раствор NaCl, кристаллы NaCl и водяной пар над раствором;
- насыщенный раствор K₂Cr₂O₇, лед, кристаллы K₂Cr₂O₇ и водяной пар над раствором;
- смесь твердых кристаллогидратов CaCl₂ · 6H₂O и CaCl₂ · 4H₂O, раствор хлорида кальция и насыщенный водяной пар;
- смесь твердых оксидов CuO и Cu₂O и газообразный кислород;
- карбонат магния и продукты его разложения;
- нитрат серебра и продукты его разложения;
- водный раствор азотной кислоты азеотропного состава и насыщенный пар над ним.

1.61. Система состоит из насыщенного раствора Na₂SO₄ в воде, находящегося в равновесии с кристаллами Na₂SO₄ · 10H₂O и льдом при постоянном давлении. Сколько степеней свободы имеет такая система? Изменится ли число фаз в ней при понижении температуры на один градус?

1.62. Можно ли произвольно менять температуру (не меняя давление пара кислорода) в системе, состоящей из следующих компонентов: FeO(тв.), Fe₃O₄(тв.) и O₂(г.)?

1.63. Изобразите схему фазовой p — T -диаграммы воды и выполните следующие задания:

а) охарактеризуйте понятие «температура кипения»; перечислите факторы, от которых зависит температура кипения; укажите на диаграмме точку, соответствующую температуре кипения воды при давлении 1 атм; рассчитайте указанную температуру, если энтальпия испарения воды составляет 44 кДж/моль, энтропия испарения равна 118,6 Дж/(моль · К);

б) укажите на диаграмме точку, соответствующую давлению 0,5 атм и температуре 100 °С; определите, сколько и каких фаз находится в равновесии в этих условиях, как будет меняться давление и число фаз в этой системе при понижении температуры, если объем системы постоянный (какие дополнительные данные необходимы для точного ответа на этот вопрос);

в) укажите, имеет ли смысл продолжение линии $p = f(T)$ для насыщенного пара над водой ниже температуры тройной точки (в случае положительного ответа объясните, что эта линия характеризует; как вы думаете, почему указанная линия всегда выше линии давления пара над льдом; докажите, что переход переохлажденная жидкость → твердая фаза является самопроизвольным процессом.

1.64. Изобразите T — x -диаграмму системы бензол — толуол, используя следующие данные:

Температура, °С	Содержание бензола, мол. %		Температура, °С	Содержание бензола, мол. %	
	в жидкой фазе	в паровой фазе		в жидкой фазе	в паровой фазе
80	100	100	95	40	62
85	80	91	101	20	37
90	60	79	110	0	0

Выполните следующие задания:

а) определите состав пара, который находится в равновесии с жидкостью состава 30 мол. % C₆H₆, и температуру кипения этого раствора;

б) укажите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии при нагревании раствора, содержащего 50 мол. % C₆H₆, до 94 °С;

в) как вы думаете, можно ли получить чистый бензол из раствора, содержащего 80 мол. % C₆H₆ (в случае положительного ответа объясните, как это сделать);

г) укажите, всегда ли пар над раствором обогащен легкокипящим компонентом; приведите пример.

1.65. Изобразите фрагмент T – x -диаграммы системы иодид калия — вода, используя следующие данные:

Температура, °С	Содержание KI в растворе, мол. %	Состав равновесной твердой фазы	Температура, °С	Содержание KI в растворе, мол. %	Состав равновесной твердой фазы
0	0	H ₂ O	20	13,5	KI
-10,0	5,0	H ₂ O	40	14,7	KI
-15,0	7,3	H ₂ O	60	15,9	KI
-22,2	10,5	H ₂ O + KI	80	17,1	KI
0	12,1	KI			

Как вы думаете, почему эта диаграмма называется диаграммой конденсированного состояния; какие дополнительные условия накладывают на эту систему?

Выполните следующие задания:

а) определите, сколько фаз находится в равновесии при температуре 0 °С и содержании KI 0; 6,0; 12,1; 15,0 мол. % (в случае двухфазных равновесий укажите, какие это фазы и каков их состав);

б) раствор, содержащий 10,5 и 15,0 мол. % KI охладили до -30 °С; определите, сколько фаз находится в равновесии, какие это фазы, чем они отличаются;

в) как вы думаете, может ли выделиться твердый KI из раствора, содержащего 10 мол. % KI, при температуре 50 °С;

г) рассчитайте, сколько граммов KI можно получить, если 100 г раствора, содержащего 16 мол. % KI, охладить до 0 °С.

1.66. Проанализируйте T – x -диаграммы систем NaCl–AlCl₃, CsCl–AlCl₃ (рис. 2) и выполните следующие задания:

а) определите состав соединений в указанных системах; охарактеризуйте устойчивость этих соединений; дайте объяснения;

б) определите число, состав фаз, а также число степеней свободы в точках 1–6 приведенных T – x -диаграмм;

в) укажите на диаграмме б точки, в которых реализуются невариантные равновесия;

г) нарисуйте кривые охлаждения для расплавов, содержащих 5 и 85 мол. % AlCl₃, для обеих систем.

1.67. Проанализируйте T – x -диаграмму системы H₂O–HCl (рис. 3) и выполните следующие задания:

а) укажите фазовый состав для каждой области диаграммы; объясните, какую зависимость представляет линия, соединяющая точки А, В, С; какое дополнительное условие выполняется в точке В; чем отличается азеотроп от химического соединения;

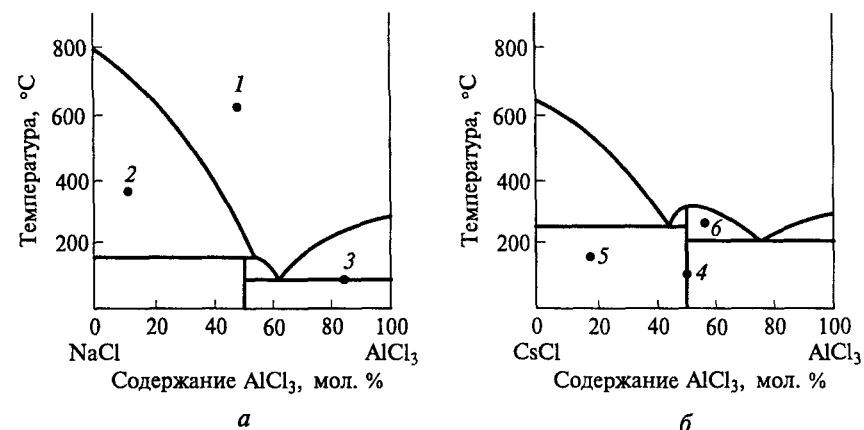


Рис. 2. T – x -диаграммы систем NaCl–AlCl₃ (а) и CsCl–AlCl₃ (б)

б) определите, какой предельной концентрации раствор HCl можно получить при температуре 0, 20, 60 °С;

в) объясните, можно ли получить азеотропную смесь из раствора, содержащего 8 мол. % HCl, путем перегонки; как будет меняться состав отгоняемой жидкости, состав раствора и температура кипения.

1.68. Проанализируйте T – x -диаграмму системы Ag–Cu (рис. 4) и выполните следующие задания:

а) для каждой области диаграммы укажите фазовый состав; объясните, какую зависимость представляют линии АВ, CD, AC, CE;

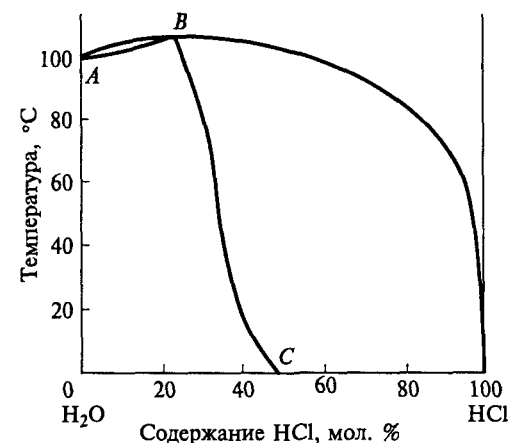


Рис. 3. T – x -диаграмма системы H₂O–HCl

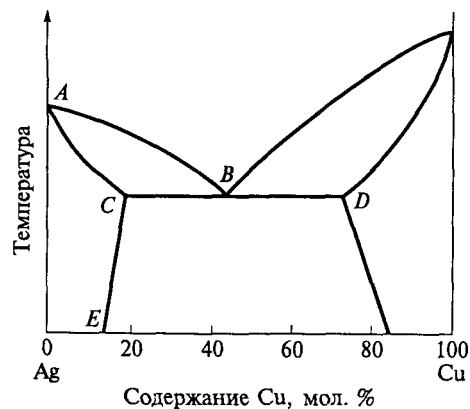


Рис. 4. T - x -диаграмма системы Ag—Cu

- б) определите максимальную растворимость серебра в меди;
 в) нарисуйте кривые охлаждения для расплавов, содержащих 30 и 90 мол. % меди; для каждого излома кривой укажите, как меняется число степеней свободы системы при соответствующей температуре.

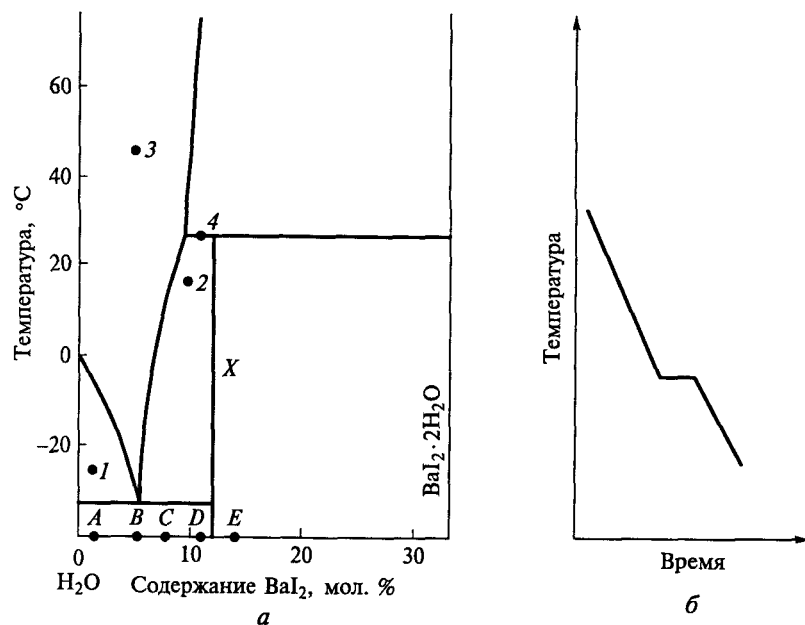
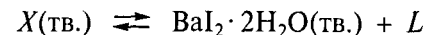
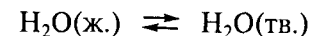


Рис. 5. Фрагмент T - x -диаграммы системы H_2O — BaI_2 (а); кривая охлаждения (б)

1.69. Проанализируйте фрагмент T - x -диаграммы системы H_2O — BaI_2 (рис. 5) и выполните следующие задания:

- а) определите состав кристаллогидрата X , образующегося в данной системе;
 б) укажите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии в условиях, соответствующих точкам 1—4;
 в) отметьте на диаграмме точки, для которых выполняются равновесия:



где L — жидкая фаза;

г) укажите, каким из составов A , B , C , D , E соответствует кривая охлаждения, приведенная на рис. 5, б;

д) используя диаграмму, предложите лабораторный способ получения кристаллогидратов X и $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора, содержащего 6 мол. % BaI_2 .

1.70. Изобразите схематично T - x -диаграмму ($p = \text{const}$) системы A — B , если известно, что при добавлении как вещества A к B , так и вещества B к A температура плавления смеси уменьшается. В системе нет твердых растворов и соединений. В жидкой фазе системы A — B существует неограниченная взаимная растворимость. Укажите на этой диаграмме области, где система имеет: а) две степени свободы; б) нуль степеней свободы. Ответ поясните.

1.71. Изобразите схематично p - T -диаграмму брома, если давление (атм) насыщенного пара над жидким бромом определяется уравнением $\lg p = -1629/T + 4,9$, а над твердым бромом — $\lg p = -2351/T + 7,6$. Определите координаты тройной точки, температуру кипения брома при атмосферном давлении и давление насыщенного пара брома при температуре 298 К.

1.72. Определите координаты тройной точки на p - T -диаграмме нитрозилхлорида NOCl , если известно, что давление (мм рт. ст.) насыщенного пара над твердым NOCl описывается уравнением $\lg p = -1347/T + 7,92$, а над жидким NOCl — $\lg p = -1660/T + 9,37$. Изобразите схематически эту диаграмму и обозначьте фазовые поля.

Оцените равновесное парциальное давление пара NO (реакция $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$) при значениях температуры и давления NOCl , соответствующих тройной точке. Можно ли эту систему считать однокомпонентной? Ответ поясните. Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
NOCl(г.)	52,5	261,5
NO(г.)	90,2	210,6
Cl ₂ (г.)	0	223,0

1.73. В замкнутый сосуд объемом 2 л (предварительно вакуумированный) впрыснули $2 \cdot 10^{-2}$ молей вещества *A* при температуре 350 °С. Для вещества *A* известны следующие термодинамические параметры:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
<i>A</i> (тв.)	-292	48
<i>A</i> (ж.)	-286	70
<i>A</i> (г.)	-242	189

Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) определите координаты тройной точки и схематически нарисуйте *p*—*T*-диаграмму для вещества *A* (считайте, что энтальпии и энтропии фазовых переходов не зависят от температуры в некотором диапазоне температур);

б) определите, будет пар в сосуде насыщенным или ненасыщенным;

в) объясните, как будет изменяться давление в системе при понижении температуры; в какую — жидкую или твердую — фазу начнет конденсироваться пар; какие допущения надо принять, чтобы ответить на этот вопрос.

1.4. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях

1.74. Какой процесс называют окислением? Возможно ли окисление без восстановления? Можно ли эти два процесса разделить в пространстве?

1.75. Какие процессы происходят при помещении пластинки цинка: а) в воду; б) в раствор сульфата цинка? Можно ли измерить потенциал, возникший на границе раздела металл — раствор? Какие факторы определяют этот потенциал?

1.76. Охарактеризуйте понятие «стандартный электродный потенциал» (дайте объяснения на примере стандартного электродного потенциала пары Fe²⁺/Fe).

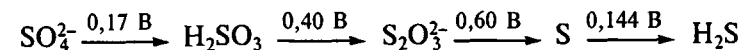
1.77. Как определить электродвижущую силу (ЭДС) окислительно-восстановительного процесса? Какова связь между ЭДС и изменением энергии Гиббса реакции? Каково условие термодинамической возможности такого процесса?

1.78. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронно-ионного баланса:

- $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$
- $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

Используя справочные данные, рассчитайте значения E° этих реакций для pH 0 и pH 14. Нужно ли для расчета E° знать стехиометрические коэффициенты?

1.79. На основании диаграммы Латимера для серы (pH 0):



постройте диаграмму Фроста.

Не проводя расчетов, определите:

а) какие формы неустойчивы к диспропорционированию и каковы наиболее вероятные продукты этих реакций с точки зрения термодинамики;

б) каковы наиболее вероятные продукты взаимодействия H₂S и SO₂;

в) какое соединение серы: H₂SO₃ или H₂SO₄ является более сильным окислителем;

г) почему факт диспропорционирования ионов S₂O₃²⁻ в растворе на S и SO₂ указывает на большую окислительную способность ионов S₂O₃²⁻ по сравнению с SO₂.

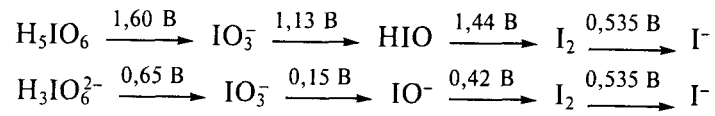
1.80. Используя приведенную на рис. 6 диаграмму степень окисления — вольт-эквивалент (диаграмму Фроста) для хрома, молибдена и вольфрама, не проводя расчетов, определите:

а) какой из этих элементов в высшей степени окисления обладает наиболее сильными окислительными свойствами;

б) какова наиболее устойчивая степень окисления этих элементов;

в) какой из металлов может взаимодействовать с кислотами с выделением водорода.

1.81. Постройте диаграмму Фроста на основании диаграммы Латимера для иода (pH 0 и pH 14):



Укажите, в какой среде (кислой или щелочной) ион IO_3^- и молекулярная форма I_2 являются более сильными окислителями; объясните, почему. К каким последствиям по отношению к устойчивости различных форм иода это приводит? В какой среде выгоднее получать периодат-ион?

1.82. На основании уравнения изотермы химической реакции и связи величин E_r и $\Delta_r G$ выведите зависимость электродного потенциала реакции от реальных условий (уравнение Нернста). Изменение каких параметров наиболее эффективно влияет на электродный потенциал?

1.83. Постройте графики зависимости $E = f(\text{pH})$ для сопряженных пар:

а) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, если при $\text{pH} 0$ имеем $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$, при $\text{pH} 14$ — $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$;

б) HNO_2/NO , если при $\text{pH} 0$ имеем $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1,00 \text{ В}$, при $\text{pH} 14$ — $E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = -0,46 \text{ В}$.

Проанализируйте графики и выполните следующие задания:

• объясните, почему в области pH от 0 до 14 для первой пары график представляет собой монотонную прямую, а для второй — на графике существует излом;

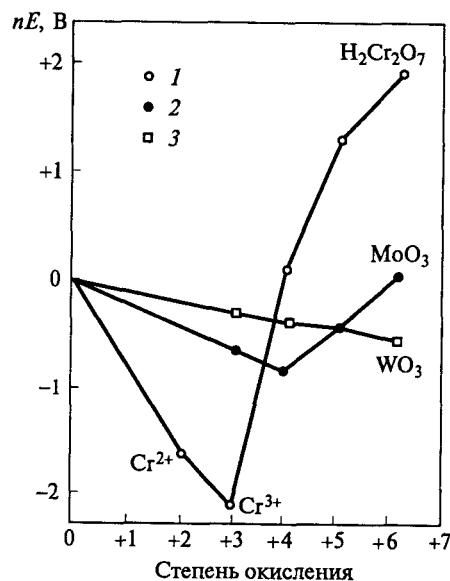


Рис. 6. Диаграмма Фроста для хрома (1), молибдена (2) и вольфрама (3)

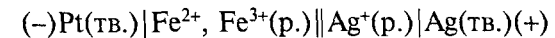
• определите, при каком значении pH этот излом наблюдается; какому значению E он соответствует;

• укажите, сколько изломов будет иметь график зависимости $E(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P})$ от pH ?

1.84. Возникнет ли электрический ток, если соединить два полуэлемента, один из которых состоит из медной пластинки, опущенной в 0,1 М раствор CuSO_4 , а другой — в 0,01 М раствор CuSO_4 ? Какова будет ЭДС такого гальванического элемента?

1.85. Какие процессы происходят на катоде, какие — на аноде? Отличается ли заряд анода в электролитической ячейке от заряда анода в гальваническом элементе?

1.86. Какая химическая реакция протекает в источнике тока, схематично записанном в виде:



Какое влияние (увеличение, уменьшение либо отсутствие эффекта) должны оказывать на напряжение источника тока следующие факторы:

а) увеличение концентрации ионов Fe^{3+} ;

б) одновременное увеличение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в одинаковое число раз;

в) добавление твердого серебра;

г) добавление некоторого количества хлорида калия в раствор, содержащий ионы Ag^+ ;

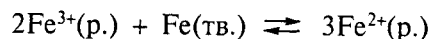
д) добавление избытка цианида калия в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

1.87. Объясните, почему для увеличения активности выделения водорода при получении его взаимодействием цинка с серной кислотой в реакционную смесь добавляют раствор сульфата меди? Можно ли для этой цели использовать соль железа(II)?

1.88. В подкисленный серной кислотой раствор, содержащий 11,7 г ванадата аммония NH_4VO_3 , добавили цинк. После того как раствор приобрел зеленую окраску, цинк отделили. Для определения степени окисления ванадия полученный раствор оттитровали 0,1 М раствором KMnO_4 . На титрование десятой части исходного раствора пошло 40 мл 0,1 М раствора перманганата калия. Определите степень окисления ванадия в зеленом растворе и напишите все упомянутые окислительно-восстановительные реакции.

1.89. Возможно ли восстановление ионов Fe^{3+} медью? Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом значений E° и $\Delta_r G^\circ$, учитывая, что $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$.

1.90. Почему для предотвращения окисления ионов Fe^{2+} в раствор помещают пластинку железа? Для ответа на этот вопрос рассчитайте константу равновесия реакции

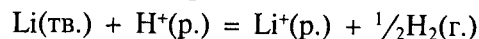


Для расчета используйте данные задания 1.89.

1.91. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары Li^+/Li , используя следующие термодинамические данные:

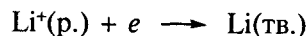
Параметр	Значение, кДж/моль	Параметр	Значение, кДж/моль
$\Delta H_{\text{ат},298}^{\circ}(\text{H}_2)$	436,0	$I_1(\text{Li})$	520,2
$\Delta H_{\text{ат},298}^{\circ}(\text{Li})$	160,5	$\Delta H_{\text{гидр},298}^{\circ}(\text{H}^+)$	-1 108,6
$I_1(\text{H})$	1 312,0	$\Delta H_{\text{гидр},298}^{\circ}(\text{Li}^+)$	-531,4

Известно также, что для реакции



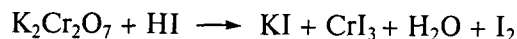
изменение стандартной энтропии составляет $\Delta S_{298}^{\circ} = 51,0$ Дж/К.

Почему нельзя рассчитать ΔG° полуреакции



по известному значению $E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li})$?

1.92. Используя метод электронно-ионных полуреакций, расставьте коэффициенты в уравнении реакции

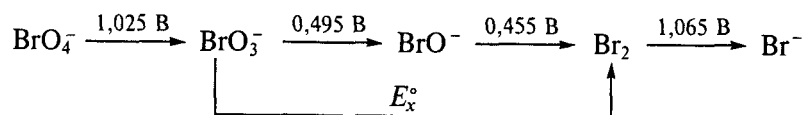


Рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ на основе следующих данных:

Соединение	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Соединение	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p.})$	-1 491,9	270,6	$\text{I}^-(\text{p.})$	-56,9	109,4
$\text{Cr}^{3+}(\text{p.})$	-236,1	-215,6	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-286,0	70,0
$\text{I}_2(\text{тв.})$	0	116,15			

Рассчитайте значение $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$, учитывая, что $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536$ В.

1.93. На основании диаграммы Латимера для брома (рН 14):



Рассчитайте значение E_x° . Определите, будет ли диспропорционировать бром при рН 14. В случае положительного ответа укажите, какие продукты наиболее термодинамически вероятны. Ответ подтвердите расчетом значений E_r° и $\Delta_r G^{\circ}$.

1.94. Используя представленную на рис. 7 диаграмму Фроста для хрома и кислорода при рН 0, определите, будет ли ион Cr^{3+} окисляться пероксидом водорода до дихромат-иона; будет ли дихромат-ион устойчив по отношению к растворителю (т.е. будет ли он окислять воду). Ответ подтвердите расчетом значения E_r° .

1.95. При растворении 4,583 г PCl_3 в воде получили 1 л раствора. Определите, можно ли селективно (не окисляя хлорид-ион) окислить фосфористую кислоту перманганатом калия? Считайте, что рН среды определяется только хлороводородной кислотой; $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$ В; $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36$ В; $E^{\circ}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0,276$ В.

1.96. Определите область значений рН, при которых нитрит-ион NO_2^- может окислить ион Fe^{2+} до Fe^{3+} при условии, что активности всех других ионов равны единице ($E^{\circ}(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1,0$ В; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ В).

1.97. Проанализируйте диаграмму Фроста для золота в солянокислом растворе (рис. 8) и выполните следующие задания:

а) определите, устойчив ли комплексный ион AuCl_2^- к диспропорционированию (ответ обоснуйте);

б) укажите, устойчив ли комплексный ион AuCl_2^- к окислению кислородом воздуха ($p(\text{O}_2) = 0,2$ атм) при рН 3; ответ подтвердите расчетом E_r ;

в) рассчитайте константу устойчивости ($K_{\text{уст}}$) комплекса $[\text{AuCl}_2^-]$, учитывая, что $E^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69$ В.

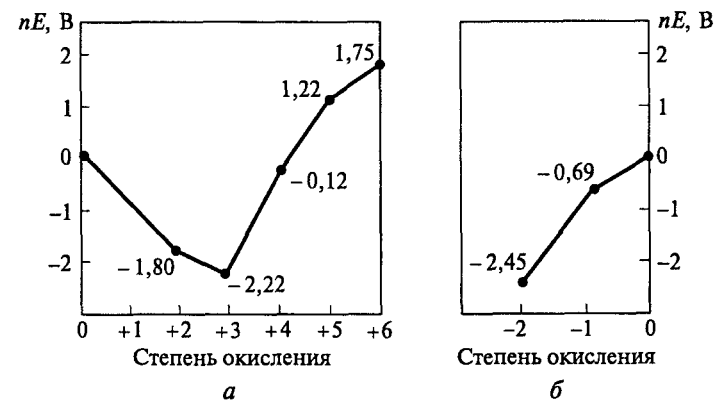


Рис. 7. Диаграмма Фроста для хрома (а) и кислорода (б) при рН 0 (указаны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

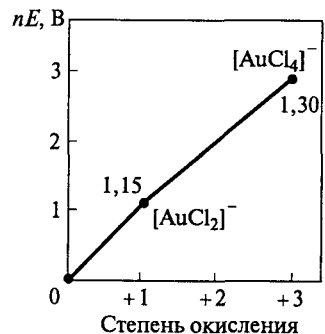


Рис. 8. Диаграмма Фроста для золота при $a(\text{Cl}^-) = 1$ (указаны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

1.98. Известно, что ион Cu^+ диспропорционирует в водном растворе



Рассчитайте константу равновесия процесса. Во сколько раз изменится константа равновесия, если этот процесс проводить в среде 1 М раствора хлорида натрия; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$; произведение растворимости CuCl равно $1,2 \cdot 10^{-6}$.

1.99. Известно, что в стандартных условиях в среде, содержащей галогенид-ионы (активности $a_i = 1$ для всех частиц кроме ионов H^+), термодинамически вероятна реакция окисления металлического золота кислородом до $[\text{AuBr}_4]^-$ при $\text{pH} \leq 6$ и до $[\text{AuCl}_4]^-$ при $\text{pH} \leq 3$. Определите значения $E^\circ(\text{AuBr}_4^-/\text{Au})$ и $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au})$, если $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ при $\text{pH} 0$. Константа устойчивости какого иона больше и во сколько раз?

1.100. Между хлорсеребряным ($E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,23 \text{ В}$) и медным электродами, помещенными в раствор, содержащий 0,1 моля $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и 0,1 моля NH_3 , возникает ЭДС равная $-0,21 \text{ В}$. Рассчитайте значение потенциала $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, если известно, что $K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4,6 \cdot 10^{13}$.

1.101. Электролиз 500 г 10%-го раствора CuSO_4 проводили в течение 15 ч при силе тока 2 А. Определите, какие вещества и в каком количестве выделились на инертных электродах; каков качественный и количественный состав оставшегося в электролизере раствора.

1.5. Равновесия в растворах

1.102. Назовите признаки классификации растворов. Охарактеризуйте понятия «истинные растворы», «идеальные растворы».

1.103. Какие фазовые равновесия описывают систему, представляющую собой водный раствор NaCl , кристаллы NaCl и насыщенный водяной пар над раствором?

1.104. Как на фазовой диаграмме изображают состав насыщенного раствора, ненасыщенного раствора? Есть ли на фазовых диаграммах области пересыщенных растворов?

1.105. Какие факторы определяют растворимость солей в воде? Как объяснить, что сульфат бария менее растворим, чем сульфат кальция, а фторид бария, наоборот, более растворим, чем фторид кальция?

1.106. Как вы думаете, почему для очистки соединений хрома(VI) методом перекристаллизации обычно используют дихромат калия?

1.107. Как по координатам линии ликвидуса на $T-x$ -диаграмме системы соль—вода определить теплоту растворения соли в воде? Какие допущения надо ввести? В каких случаях такой расчет правомочен?

1.108. Какие свойства растворов называют коллигативными? Для каких растворов справедливы законы Рауля?

1.109. Нарисуйте схематически фазовую $p-T$ -диаграмму воды и нанесите на нее линии давления насыщенного пара воды: над 0,01 М раствором глюкозы; 0,01 М раствором NaCl ; 0,01 М раствором BaI_2 . Проанализируйте диаграмму и выполните задания:

а) покажите на графике температуру кипения и температуру замерзания растворов; объясните, почему понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора есть следствие понижения давления пара растворителя;

б) укажите, для какого из растворов температура замерзания ниже; как вы думаете, почему;

в) объясните, для каких областей $T-x$ -диаграмм справедливо следствие закона Рауля о понижении температуры замерзания; для объяснения используйте диаграмму системы $\text{H}_2\text{O}-\text{BaI}_2$ (см. рис. 5, а).

1.110. Для определения молекулярной массы неизвестного вещества можно использовать коллигативные свойства растворов. По каким критериям вы будете выбирать метод (криоскопия или эбулиоскопия) и растворитель?

1.111. Какие способы выражения концентрации вы знаете? Какие из них используют при расчете осмотического давления, понижения давления пара над раствором (закон Рауля), изменения температуры кипения и температуры замерзания?

1.112. Не проводя расчетов, определите, температура замерзания какого раствора выше:

а) 0,1%-го водного раствора глюкозы или 0,1%-го раствора мочевины;

б) 0,01%-го раствора глюкозы или 0,01%-го раствора фруктозы;

в) 0,1 М раствора глицерина или 0,1 М раствора этиленгликоля.

Всегда ли осмотическое давление двух растворов равно, если равны их температуры кипения?

1.113. Охарактеризуйте понятие «изотонический коэффициент». Может ли изотонический коэффициент быть меньше единицы (см. задание 1.126)?

1.114. В вашем распоряжении два раствора с одинаковой молярной концентрацией: один — сильного электролита, другой — слабого электролита. Предложите несколько вариантов эксперимента, позволяющего определить, где какой электролит находится.

1.115. Какие факторы определяют степень диссоциации электролитов? Расставьте в порядке возрастания степени диссоциации следующие растворы: 0,1 М водный раствор KOH, 0,1 М спиртовой раствор KOH, 1 М водный раствор KOH, 0,1 М водный раствор NH₃, 0,01 М водный раствор NH₃, 0,1 М водный раствор NH₂CH₃.

1.116. Покажите на примере азотистой кислоты, что понятие кислот и оснований в теории Аррениуса есть частный случай теории Бренстеда—Лоури.

1.117. В чем заключается общий подход к описанию кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов?

1.118. Какие частицы являются сопряженными основаниями для следующих кислот: HCl, HSO₄⁻, NH₃, H₃PO₄, [Al(H₂O)₆]³⁺, Be(OH)₃, H₂O, HCO₃⁻?

1.119. Какие частицы являются сопряженными кислотами для следующих оснований: I⁻, HSO₄⁻, NH₃, HPO₄²⁻, [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺, Be(OH)₂, H₂O, HCO₃⁻?

1.120. Какой эксперимент необходимо провести, чтобы показать, какая из кислот более сильная: HCl или HI?

1.121. Охарактеризуйте понятие «амфотерное соединение». Приведите примеры реакций, в которых следующие соединения: H₂O, NH₃, CH₃COOH, HCO₃⁻ — являются кислотами, а также реакций, в которых эти соединения являются основаниями.

1.122. Как изменится значение pH раствора, если:

а) к раствору NaHS добавить ацетат цинка;

б) к раствору Na₂S добавить стехиометрическое количество хлорида алюминия;

в) раствор NaHCO₃ прокипятить?

1.123. Определите значение pH растворов следующих солей: NaHCO₃, NaHSO₃, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄. Покажите, что для кислых солей выполняется соотношение $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$. Какие допущения при этом необходимо сделать?

1.124. Сколько граммов очищенной соли можно получить из 200 г 40%-го раствора KNO₃, если раствор охладить до 10 °С (растворимость 21,2 г в 100 г воды). Будет ли соль содержать примесь KCl, если исходный раствор содержал 12 г хлорида калия, а растворимость последнего при температуре 10 °С равна 31,2 г в 100 г воды. Почему методом перекристаллизации можно очистить вещества от растворимых примесей?

1.125. Сколько граммов кристаллогидрата KAl(SO₄)₂ · 12H₂O и воды надо взять, чтобы получить при перекристаллизации 0,2 моля чистой соли, если насыщение вести при температуре 60 °С, а охлаждение проводить до 10 °С? (Растворимость безводной соли при 60 °С равна 24,75 г, а при 10 °С — 4,0 г в 100 г воды.)

1.126. Температура замерзания раствора, содержащего 2,44 г бензойной кислоты C₇H₆O₂ в 100 г бензола, равна 4,834 °С. (Температура плавления бензола 5,5 °С, криоскопическая постоянная бензола 5,12.) Объясните эти экспериментальные данные.

1.127. Температура замерзания водного раствора, содержащего 1,15 г кислоты в 100 г воды, равна -0,20 °С; pH этого раствора при 25 °С составляет 1,77. Определите молекулярную массу кислоты и константу кислотной диссоциации по первой ступени. Считайте, что кислота диссоциирует только по первой ступени; плотность раствора 1,0 г/мл; криоскопическая постоянная воды 1,86.

1.128. Сколько граммов кристаллогидрата LiNO₂ · H₂O нужно взять, чтобы приготовить 70 г 1,06%-го водного раствора нитрита лития? Определите значение pH этого раствора при температуре 25 °С (плотность раствора 1,01 г/мл; константа кислотной диссоциации HNO₂ 5,1 · 10⁻⁴). Напишите в ионной форме уравнение реакции, протекающей в растворе; укажите сопряженные пары кислот и оснований.

1.129. Определите температуру кипения 0,98%-го раствора NH₄Br при давлении 1 атм и значение pH раствора при температуре 25 °С, если известно, что соль диссоциирует полностью (плотность раствора 1 г/мл; эбулиоскопическая постоянная воды 0,52; кон-

станта основной диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет $1,76 \cdot 10^{-5}$). Во сколько раз изменится рН этого раствора при десятикратном разбавлении?

1.130. Рассчитайте энтальпию процесса диссоциации воды, используя следующие данные:

$T, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
рН	7,47	7,08	6,77	6,52	6,30	6,13

Постройте график зависимости $\ln K = f(1/T)$. Можно ли считать, что во всем диапазоне температур энтальпия диссоциации — величина постоянная?

1.131. Рассчитайте энтальпию процесса растворения иодида свинца(II) в воде и произведение растворимости PbI_2 при температуре 25°C , используя следующие данные:

$T, ^\circ\text{C}$	0	15	25	30	50
Растворимость PbI_2 , г/100 H_2O	0,044	0,061	0,076	0,090	0,170

Постройте график зависимости $\ln K = f(1/T)$. Можно ли считать, что во всем диапазоне температур энтальпия растворения — величина постоянная?

1.132. Сколько миллилитров воды надо добавить к 0,2 л 5%-го раствора муравьиной кислоты (плотность раствора 1,012 г/мл; $K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$), чтобы рН полученного раствора стал равен 2,5? При какой температуре замерзнет этот раствор?

1.133. Каково значение рН насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ПР $5,5 \cdot 10^{-6}$)? Сколько миллилитров воды потребуется для растворения 1 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Каково будет давление пара воды над этим раствором при температуре 100°C ?

1.134. В одинаковом объеме воды растворили 0,5 моля мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 0,25 моля хлорида кальция. Оказалось, что оба раствора кипят при одной и той же температуре. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция.

1.135. Какова масса кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимого для приготовления 40 г 2%-го водного раствора сульфата железа(II)? Определите значение $K_b([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+)$, если при температуре 25°C рН этого раствора равен 4,1 (плотность раствора 1,1 г/мл). Напишите в ионной форме уравнение реакции, протекающей в растворе; укажите сопряженные пары кислот и оснований.

1.136. Постройте фрагмент T — x -диаграммы системы BaCl_2 — H_2O в области состава 0—25 мас. % BaCl_2 , используя следующие данные:

$T, ^\circ\text{C}$	Растворимость BaCl_2 , г/100 г H_2O	Состав твердой фазы	$T, ^\circ\text{C}$	Растворимость BaCl_2 , г/100 г H_2O	Состав твердой фазы
0	0	Лед	-7,7	28,4	Лед + $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-1,2	5,3	Лед	-5,0	29,4	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-2,5	11,1	Лед	0	31,6	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-4,3	17,6	Лед	10	33,7	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-6,5	25,0	Лед	15	35,0	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Определите по диаграмме температуру начала кристаллизации раствора, содержащего 6 мас. % BaCl_2 . Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации BaCl_2 в этом растворе. Как меняется кажущаяся степень диссоциации при увеличении концентрации BaCl_2 ; как вы думаете, с чем это связано? Рассчитайте давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6 мас. % BaCl_2 , при температуре 100°C .

1.137. Какие растворы называют изотоничными? Известно, что плазме крови изотоничным является 0,85%-й раствор NaCl . Рассчитайте процентную концентрацию раствора глюкозы, изотоничного плазме крови.

1.138. Определите значение рН 0,69%-го раствора NaNO_2 (плотность раствора 1 г/мл). Рассчитайте, как изменится значение рН, если к 100 мл этого раствора добавить 100 мл 0,1 М раствора HNO_2 . Уравнение гидролиза напишите в полной ионной и сокращенной ионной формах; укажите сопряженные пары кислот и оснований. Охарактеризуйте понятие «буферные растворы». С какой целью их используют?

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. Какие условия должны быть выполнены, чтобы произошел элементарный акт химической реакции?

2.2. Охарактеризуйте понятия «мгновенная скорость реакции», «средняя скорость реакции». Проиллюстрируйте ответ, используя график изменения концентрации реагирующих веществ во времени (кинетическую кривую).

2.3. Какие факторы определяют скорость химической реакции?

2.4. Сформулируйте основной закон химической кинетики. Охарактеризуйте понятия «порядок реакции», «молекулярность реакции». Как их можно определить?

2.5. Дайте определение понятия «константа скорости реакции». От каких факторов она зависит? Каким образом ее можно определить?

2.6. В чем основное различие в подходах к описанию химических реакций в химической термодинамике и химической кинетике? Почему вывод выражения для расчета константы равновесия реакции из кинетических данных на основании равенства скоростей прямой и обратной реакций не верен?

2.7. Как объяснить, что в некоторых случаях скорость реакции может не зависеть от концентрации реагента? Какой вид имеет кинетическая кривая для реакции нулевого порядка?

2.8. Как объяснить увеличение скорости реакции при повышении температуры? Возможно ли увеличение скорости реакции при понижении температуры?

2.9. Охарактеризуйте понятие «энергия активации». Существует ли связь между энергией активации и изменением энтальпии реакции? Как экспериментально определить энергию активации?

2.10. Какие значения энергий активации должны иметь химические реакции, чтобы для них выполнялось правило Вант-Гоффа об увеличении скорости реакции в 2—4 раза при увеличении температуры на 10 градусов? Укажите интервалы температуры, в которых коэффициент Вант-Гоффа постоянен.

2.11. Охарактеризуйте понятие «катализатор». Почему при применении катализатора скорость реакции увеличивается? Поясни-

те ваш ответ, используя энергетическую диаграмму процесса для гомогенного и гетерогенного катализа. Каковы особенности реакций гетерогенного катализа?

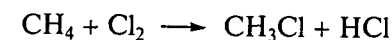
2.12. Реакцию разложения пероксида водорода можно катализировать:

- раствором дихромата калия (гомогенный катализ);
- с помощью диоксида марганца (гетерогенный катализ).

На рис. 9 представлены графики зависимости объема выделившегося кислорода в единицу времени ($\Delta V/\Delta\tau$) от времени (τ) для обоих процессов. Дайте обоснованный ответ, какой график соответствует гомогенному, какой — гетерогенному катализу.

2.13. Каков порядок реакций радиоактивного распада? Как соотносятся константы скоростей реакций распада ${}^{238}_{92}\text{U}$ и ${}^{232}_{90}\text{Th}$, если периоды полураспада равны $4,5 \cdot 10^9$ и $1,4 \cdot 10^{10}$ лет соответственно.

2.14. Назовите характерный признак цепной реакции. Чем отличаются разветвленные и неразветвленные цепные реакции? Дана цепная реакция



Укажите, какая из стадий не является стадией обрыва цепи приведенной цепной реакции:

- $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\cdot + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot$
- $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
- $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$

2.15. Какая стадия часто является лимитирующей в твердофазных реакциях? Как увеличить скорость таких реакций? Предложите оптимальный метод синтеза римановой зелени — твердого раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ — из сульфата кобальта и сульфата цинка.

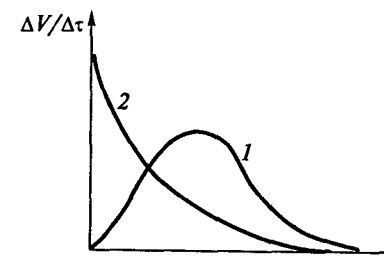
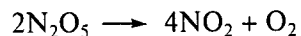


Рис. 9. Зависимость объема кислорода, выделившегося в единицу времени ($\Delta V/\Delta\tau$), от времени (τ) при каталитическом разложении пероксида водорода (линии 1, 2 отвечают разным механизмам катализа)

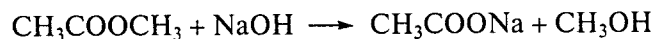
2.16. Для реакции разложения



получены следующие кинетические данные:

Время, мин	0	1	2	3	4	5
$C(\text{N}_2\text{O}_5)$, моль/л	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

Для реакции щелочного гидролиза эфира



получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
$C(\text{NaOH}) \cdot 10^3$, моль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,64	2,54

Вычислите среднюю скорость указанных реакций:

а) для реакции разложения в интервале времени $\tau = 0 - 1$ мин и $\tau = 3 - 4$ мин;

б) для реакции гидролиза в интервале времени $\tau = 5 - 7$ мин и $\tau = 15 - 25$ мин.

Как изменяется средняя скорость реакции со временем; почему?

Для каждой реакции по данным эксперимента постройте графики зависимостей $\ln C = f(\tau)$, $C^{-1} = f(\tau)$; определите порядок реакций и рассчитайте константы скоростей реакций.

2.17. Энергия активации реакции разложения иодметана CH_3I при температуре 285 К равна 180 кДж/моль. Вычислите относительное увеличение (в процентах) доли молекул с энергией, превышающей энергию активации, при повышении температуры до 300 К.

2.18. Реакция разложения вещества А описывается кинетическим уравнением первого порядка с константой скорости, равной $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при температуре 320 К. Какая доля исходного количества вещества А разложится при этой температуре за 90 мин.

2.19. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой зависит от температуры следующим образом:

T , К	295	298	305	310	320
k , с^{-1}	$4,93 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$

Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при температуре 298 К, если использовать катализатор, который снижает энергию активации втрое?

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

3.1. Приведите несколько экспериментальных фактов, подтверждающих волновую природу электрона.

3.2. В каких условиях орбитали с одинаковым магнитным квантовым числом являются вырожденными? Каким образом можно снять вырождение?

3.3. На примере электронной конфигурации атома марганца проиллюстрируйте принципы заполнения орбиталей электронами. Почему при ионизации вначале отрываются $4s$ -электроны?

3.4. Какой из наборов квантовых чисел корректно определяет состояние электрона в атоме:

а)	n	l	m_l	m_s	б)	n	l	m_l	m_s
1)	2	1	-1	$1/2$	1)	1	1	-1	$1/2$
2)	1	0	0	$-1/2$	2)	3	0	0	$-1/2$
3)	2	2	0	$1/2$	3)	2	1	0	$1/2$
в)	n	l	m_l	m_s	г)	n	l	m_l	m_s
1)	3	1	-2	$1/2$	1)	2	0	1	$1/2$
2)	2	0	0	$1/2$	2)	3	1	-1	$1/2$
3)	3	2	1	$1/2$	3)	2	1	0	$1/2$

Для корректных вариантов приведите пример атома, имеющего единственный электрон на данном подуровне (состояние невозбужденное).

3.5. Напишите электронные конфигурации следующих атомов и ионов в невозбужденном состоянии:

- Sn и Sn^{2+} ;
- Na и Na^+ ;
- V и V^{2+} ;
- Au и Au^{3+} ;
- O и O^{2-} ;
- Fe и Fe^{3+} .

Укажите все квантовые числа валентных электронов атома.

3.6. Напишите электронные конфигурации атомов кислорода, азота, углерода. Для валентных электронов атома кислорода укажите все квантовые числа. Объясните изменение первого потенциала ионизации и радиуса атома в ряду углерод — азот — кислород. Каковы магнитные свойства этих атомов?

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1. Химическая связь

3.7. Как меняются энергии орбиталей E_{2s} и E_{2p} , а также разность энергий $E_{2s} - E_{2p}$ для атомов элементов 2-го периода? Объясните эти изменения.

3.8. Для удаления электрона с $3s$ -орбитали возбужденного атома водорода требуется энергия 146 кДж/моль, а для удаления электрона с $3s$ -орбитали атома натрия — 498 кДж/моль. Объясните, почему в случае натрия электрон связан прочнее.

3.9. Перечислите важнейшие характеристики атома. Как они меняются у элементов в пределах одной группы и одного периода Периодической системы?

3.10. В каждой из приведенных пар выберите:

а) частицу, имеющую больший радиус: $\text{Cu} - \text{Cu}^{2+}$; $\text{P} - \text{As}$; $\text{B} - \text{C}$; $\text{Zr} - \text{Hf}$; $\text{V}^{2+} - \text{V}^{3+}$; $\text{S} - \text{S}^{2-}$;

б) частицу, имеющую больший первый потенциал ионизации: $\text{He} - \text{Li}$; $\text{Be} - \text{B}$; $\text{V} - \text{Nb}$; $\text{Mo} - \text{W}$; $\text{I} - \text{I}^-$; $\text{P} - \text{S}$.

3.11. Рассчитайте магнитный момент для следующих ионов: Cu^+ , Fe^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Li^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Укажите, какие из ионов являются парамагнитными, какие — диамагнитными.

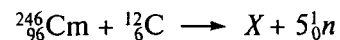
3.12. Пользуясь справочными данными, постройте график зависимости первого потенциала ионизации атома от порядкового номера для элементов 3-го периода. Объясните немонотонность изменения первого потенциала ионизации.

3.13. Почему в периоде свойства переходных (d) элементов меняются в меньшей степени, чем непериодических (p) элементов?

3.14. В разное время предлагали два варианта расположения элементов в 3-й группе: а) Sc, Y, La, Ac; б) Sc, Y, Lu, Lr. На основании анализа радиусов атомов покажите, какой из вариантов предпочтительнее.

3.15. Какие виды радиоактивного распада существуют? Известно, что единственным устойчивым изотопом фтора является ^{19}F . Напишите уравнения возможных реакций радиоактивного распада изотопов ^{17}F , ^{18}F , ^{21}F .

3.16. Как получают ядра сверхтяжелых (заряд ядра $Z > 92$) элементов? Определите изотоп X , образующийся по реакции



3.17. Какие факторы определяют распространенность элементов в природе? Объясните, почему близко расположенные в Периодической таблице элементы по распространенности отличаются на несколько порядков; например, атомные кларки элементов Mn, Fe, Co равны $3,2 \cdot 10^{-2}$, 2,0 и $1,5 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

4.1. Какова природа химической связи? Охарактеризуйте понятие «энергия связи». Существует ли общая модель описания химической связи? Почему принято различать ионный, ковалентный и металлический тип связи?

4.2. Укажите, чем отличаются межмолекулярные и межатомные связи?

4.3. Перечислите важнейшие характеристики связи. Как их можно определить экспериментально?

4.4. Какие существуют модели описания ковалентной связи? В чем их принципиальное различие?

4.5. Каким образом метод валентных связей (ВС) объясняет геометрию молекул, прочность связи? Используя метод ВС, объясните строение молекул N_2O и O_3 . В чем заключается основное ограничение метода ВС?

4.6. Каково геометрическое строение частиц BF_3 и BF_4^- ? Объясните, почему межатомное расстояние $\text{B}-\text{F}$ в молекуле BF_3 меньше, чем в ионе BF_4^- . Приведите пример четырехатомной и пятиатомной частиц, имеющих другое геометрическое строение.

4.7. Каковы основные положения метода Гиллеспи? Для определения геометрического строения каких частиц целесообразно использовать этот метод? Каковы его основные ограничения?

4.8. Изобразите геометрическое строение частицы ICl_4^- . Приведите пример: а) изоэлектронной молекулы, имеющей такое же строение; б) пятиатомной частицы, имеющей другое строение.

4.9. Для молекулы AB_2 , имеющей угловое строение, валентные углы BAB могут быть близкими к 120° , 109° или 90° . Приведите примеры; дайте объяснение.

4.10. Какие значения могут принимать валентные углы BAB в частицах состава AB_3 ? Приведите примеры; дайте объяснение.

4.11. Объясните различие в геометрическом строении следующих молекул и ионов:

- BCl_3 , NCl_3 , BrF_3 ;
- SnCl_4^{2-} , ICl_4^- , BeF_4^{2-} ;
- I_3^- , ICl_3 , ICl_4^- .

4.12. В чем заключается основное отличие метода молекулярных орбиталей (МО) от метода ВС?

4.13. Как метод МО определяет прочность связи, геометрию, потенциал ионизации частиц?

4.14. Объясните, используя метод МО, почему первый потенциал ионизации частицы CN (14,2 эВ) меньше, чем N₂ (15,58 эВ).

4.15. Предскажите, используя метод МО:

а) для какой частицы межатомное расстояние будет больше: O₂ или O₂⁺; CN или CN⁻;

б) для какой частицы энергия связи будет больше: NO, NO⁻ или NO⁺;

в) для какой частицы первый потенциал ионизации будет больше: N₂, N или NO; N₂, N₂⁺ или N₂⁻.

4.16. Нарисуйте энергетические диаграммы МО приведенных частиц и объясните закономерности изменения важнейших характеристик связи следующих частиц:

а) B₂, C₂, N₂, N₂⁺, N₂⁻;

б) Li₂, Na₂, K₂, F₂;

в) CN, NO, N₂.

Используйте для этого следующие данные:

Частица	Межатомное расстояние <i>r</i> , нм	Энергия связи <i>E</i> , кДж/моль	Первый потенциал ионизации <i>I</i> ₁ , эВ
B ₂	0,159	279	—
C ₂	0,124	601	—
N ₂	0,109	945	15,6
N ₂ ⁺	0,111	843	—
N ₂ ⁻	0,125	745	—
Li ₂	0,267	99	5,0
Na ₂	0,308	71	4,9
K ₂	0,392	54	4,0
F ₂	0,141	159	15,69
CN	0,117	801	14,2
NO	0,115	632	<i>x</i>

Расположите частицы CN, NO, N₂ в ряд по увеличению значения *I*₁.

4.17. Охарактеризуйте понятие «полярная связь». Объясните с точки зрения метода МО изменение эффективного заряда ато-

ма водорода на примере частиц LiH, HF, H₂, если известно, что *E*_{1s}(H) = -13,6 эВ; *E*_{2s}(Li) = -5,3 эВ; *E*_{2s}(F) = -40 эВ; *E*_{2p}(F) = -17,4 эВ.

4.18. Рассчитайте степень диссоциации молекул галогенов на атомы при давлении 1 атм и температуре 900 К, используя приведенные данные:

Частица	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Частица	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
F ₂ (г.)	0	202	Br ₂ (г.)	31	245
F(г.)	79	158	Br(г.)	112	175
Cl ₂ (г.)	0	223	I ₂ (г.)	62	261
Cl(г.)	121	165	I(г.)	107	181

Как объяснить изменение прочности молекул в ряду F₂—Cl₂—Br₂—I₂?

4.19. Чем отличаются ионные, металлические, ковалентные, ван-дер-ваальсовы радиусы? Как экспериментально определить ионные радиусы Li⁺ и Cl⁻?

4.20. Объясните с точки зрения метода МО образование химической связи в молекуле Li₂ и кристалле Li.

4.21. Приведите пример бинарных и простых веществ, обладающих свойствами металла, полупроводника и диэлектрика соответственно.

4.22. Постройте график зависимости температуры кипения (*T*_{кип}) от межатомного расстояния (*r*) для водородных соединений элементов 14-й и 17-й групп, используя приведенные данные:

Соединение	<i>T</i> _{кип} , °С	<i>r</i> , нм	Соединение	<i>T</i> _{кип} , °С	<i>r</i> , нм
HF	20	0,092	CH ₄	-162	0,109
HCl	-85	0,128	SiH ₄	-112	0,148
HBr	-67	0,141	GeH ₄	-88	0,153
HI	-35	0,161	SnH ₄	-52	0,170

Каким образом осуществляется связь между молекулами? Какие факторы влияют на ее прочность? Объясните ход полученных кривых (излом на графике, увеличение температуры кипения с ростом радиуса, меньшие значения температуры кипения водородных соединений элементов 14-й группы по сравнению с 17-й).

4.2. Основные представления о строении твёрдого тела

4.23. Чем отличаются аморфные твёрдые вещества от кристаллических? Как экспериментально определить, аморфным или кристаллическим является данное вещество?

4.24. Какие типы кристаллических структур характерны для металлов? Какие из этих структур являются плотнейшими шаровыми упаковками? В чем различие кубической и гексагональной плотнейших упаковок?

4.25. Рассчитайте энергию кристаллической решетки NaF (структурный тип NaCl) по циклу Борна — Габера и по уравнению Борна — Ланде. Какой вывод можно сделать на основе полученных результатов? Для расчета используйте справочные данные.

4.26. Какие факторы оказывают влияние на прочность кристаллической решетки? Почему кристаллы KBr имеют структуру NaCl, а кристаллы CsBr имеют структуру CsCl? Для какого кристалла: NaBr или RbBr энергия кристаллической решетки больше; почему? Для какого ряда: LiCl — NaCl — KCl — RbCl или LiH — NaH — KH — RbH прочность кристаллической решетки изменяется заметнее при увеличении радиуса катиона?

4.27. Укажите, прочность кристаллической решетки каких соединений щелочноземельных металлов: оксидов или карбонатов изменяется заметнее при увеличении радиуса катиона ($r(O^{2-}) = 0,140$ нм, $r(CO_3^{2-}) = 0,185$ нм)? Объясните, почему температура разложения карбонатов щелочноземельных металлов увеличивается с ростом заряда катиона.

4.28. Проанализируйте элементарную ячейку Na_2O (структурный тип антифлюорита; рис. 10) и выполните следующие задания:

а) определите, атомы какого вида обозначены *A* и *B* (на основании расчета соотношений атомов);

б) рассчитайте число формульных единиц в элементарной ячейке;

в) определите координационное число и координационный полиэдр атомов натрия и кислорода.

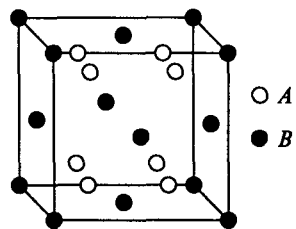


Рис. 10. Элементарная ячейка Na_2O

4.29. На рис. 11 представлены элементарные ячейки кристаллов WO_3 , CdS и $BaCl_2$. Определите, какой тип структуры: *a*, *b* или *в* характерен для каждого из этих соединений. Ответ подтвердите расчетом соотношения атомов в элементарной ячейке.

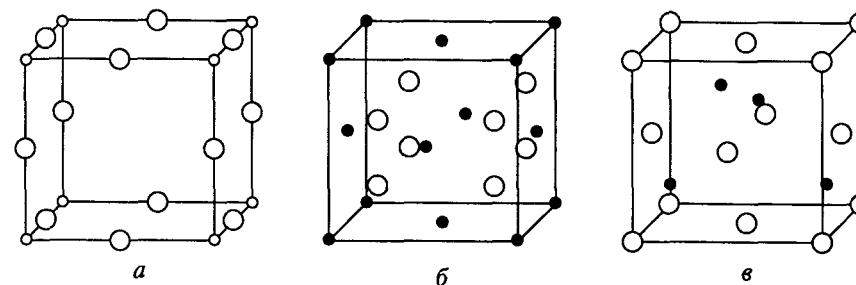


Рис. 11. Элементарные ячейки кристаллов WO_3 , CdS, $BaCl_2$

4.30. Известно, что иодид серебра обладает ионной проводимостью. Объясните это явление, используя понятия дефектообразования, если известно, что в галогенидах серебра происходит разупорядочение по Френкелю.

4.31. Проанализируйте фазовую диаграмму конденсированной системы Be—Co (рис. 12, *a*), в которой существует твердый раствор на основе кобальта, и выполните следующие задания:

а) определите, каким металлам соответствуют обозначения *A* и *B* на диаграмме;

б) рассчитайте состав соединений *C* и *D*, образующихся в системе, и укажите характер их плавления;

в) укажите, какое из соединений: *C* или *D* имеет структуру, изображенную на рис. 12, *б*; определите координационные числа и полиэдры атомов кобальта и бериллия в этой структуре;

г) объясните, в чем принципиальное отличие строения твердого раствора на основе кобальта и интерметаллического соединения *D*?

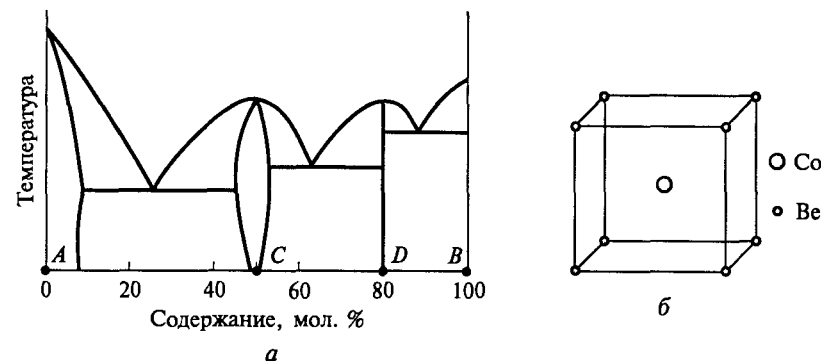


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы Be—Co (*a*); кристаллическая структура соединения в системе Be—Co (*б*)

4.3. Комплексные соединения

4.32. Напишите химическую формулу, укажите центральный атом и его координационное число, лиганды и их дентатность, геометрические и оптические изомеры (если такие возможны) для следующих комплексных соединений:

- хлорид аквагексаминдихлорокобальта(III);
- нитрозилпентацианоферрат(III) калия;
- трис*-(оксалато)хромат(III) калия;
- нитрат диаминдихлоро(этилендиамин)хрома(III);
- бромид тетраамминдихлороплатины(IV);
- тетрахлорокобальтат(II) аммония;
- диаамминдихлороплатина(II);
- тетракарбонилникель;
- сульфат дихлоро-*бис*-(этилендиамин)кобальта(III);
- гексанитрокобальтат(III) натрия.

4.33. Сколько пространственных изомеров можно ожидать для октаэдрических комплексных частиц состава MA_2B_4 , MA_3B_3 , MA_4L , MA_2L_2 , ML_3 , если А, В — монодентатные лиганды, L — бидентатный лиганд, М — центральный атом?

4.34. Объясните с точки зрения теории кристаллического поля (ТКП), как снимается вырождение *d*-орбиталей центрального атома:

- в октаэдрическом комплексе;
- тетраэдрическом комплексе;
- октаэдрическом с тетрагональным искажением (растяжение вдоль оси *z*) комплексе;
- плоскоквадратном комплексе.

Изобразите энергетические диаграммы расщепленных *d*-орбиталей для перечисленных комплексов. Покажите, как заселены *d*-орбитали в следующих случаях:

- d^4 , октаэдрическое поле, низкоспиновый комплекс;
- d^6 , тетраэдрическое поле, высокоспиновый комплекс;
- d^9 , квадратно-плоское поле, высоко- и низкоспиновый комплексы;
- d^7 , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс;
- d^2 , кубическое поле, высоко- и низкоспиновый комплексы;
- d^8 , октаэдрическое поле с тетрагональным искажением, высоко- и низкоспиновый комплексы.

4.35. От каких факторов зависит энергия расщепления кристаллическим полем (Δ). Почему энергия расщепления тетраэдрическим полем меньше энергии расщепления октаэдрическим полем?

4.36. Охарактеризуйте понятие «энергия спаривания» (*P*)? Каким должно быть соотношение энергий Δ и *P*, чтобы комплекс был: а) низкоспиновым; б) высокоспиновым?

4.37. Охарактеризуйте понятие «энергия стабилизации кристаллическим полем» (ЭСКП). С каким свойством комплексного иона она коррелирует?

4.38. Энергии расщепления кристаллическим полем, определенные спектроскопически, для ряда комплексов переходных металлов имеют следующие значения:

Комплекс	Δ , см ⁻¹	Комплекс	Δ , см ⁻¹	Комплекс	Δ , см ⁻¹
$[CoBr_4]^{2-}$	2 900	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17 400	$[Mn(CN)_6]^{4-}$	25 800
$[CoCl_4]^{2-}$	3 700	$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	17 800	$[NiBr_6]^{4-}$	7 000
$[CoI_4]^{2-}$	2 800	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21 600	$[NiCl_6]^{4-}$	7 200
$[CrCl_6]^{3-}$	13 800	$[MnCl_6]^{4-}$	7 500	$[NiF_6]^{4-}$	7 300
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26 700	$[MnF_6]^{4-}$	8 400	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8 500
$[CrF_6]^{3-}$	15 200	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	8 500	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10 800

Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

- расположите лиганды в порядке возрастания способности к расщеплению энергетических *d*-уровней;
- объясните, какие из комплексов будут высокоспиновыми, если энергия спаривания электронов для комплексных ионов марганца(II) и кобальта(II) равна примерно 25 000 см⁻¹.

4.39. Объясните с точки зрения теории кристаллического поля различия в термодинамической устойчивости, магнитных свойствах, окраске, геометрическом строении следующих пар комплексных ионов:

- $[V(H_2O)_6]^{2+}$ и $[V(H_2O)_6]^{3+}$;
- $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Mn(CN)_6]^{3-}$;
- $[Co(CN)_6]^{3-}$ и $[Rh(CN)_6]^{3-}$;
- $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и $[TiCl_6]^{3-}$;
- $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(CN)_4]^{2-}$;
- $[CoCl_4]^{2-}$ и $[CoCl_6]^{4-}$;
- $[TiCl_6]^{3-}$ и $[TiCl_6]^{4-}$;
- $[NiCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$;
- $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$;
- $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Zr(H_2O)_6]^{3+}$.

4.40. При пропускании сернистого газа через водный раствор дихромата калия, содержащий избыток кислого фторида калия KHF_2 , образуется гексафторохромат(III) калия. Напишите уравнение реакции получения этого комплекса. Какая комплексная частица образуется в подобной реакции в отсутствие фторид-ионов?

Аналогичные по составу фторидные комплексы образуют железо(III) и кобальт(III). Изобразите распределение электронов на $3d$ -орбиталях центральных ионов с позиции ТКП и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем. На основании этих данных оцените изменение термодинамической устойчивости в ряду фторидных комплексов ионов Cr(III) , Fe(III) и Co(III) , учитывая, что энергии расщепления октаэдрическим полем этих комплексов равны 181, 141 и 155 кДж/моль соответственно.

Проанализируйте полученные результаты и ответьте на следующие вопросы:

- как изменяются магнитные моменты в ряду фторидных комплексов Cr(III) , Fe(III) и Co(III) (ответ подтвердите расчетом);
- как изменится параметр расщепления кристаллическим полем в ряду октаэдрических фторо-, аква- и цианокомплексов Cr(III) (ответ поясните).

4.41. Объясните, почему изомеры комплексных соединений хрома(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ получить достаточно легко, в то время как синтезировать аналогичные гидратные комплексы Ti(III) практически невозможно?

4.42. Принимая во внимание факт инертности комплексных соединений хрома(III) и лабильности комплексных соединений железа(III), предложите способ синтеза комплексов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

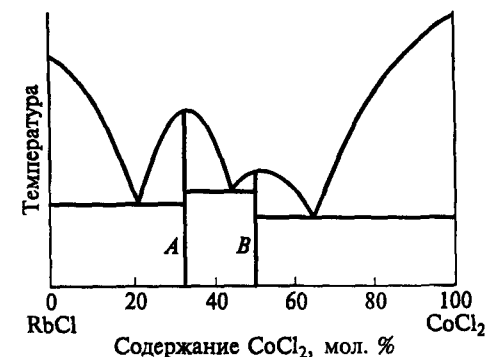
4.43. Предложите способ экспериментального доказательства того, что константа устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ больше константы устойчивости $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

4.44. Известно, что $\Delta_r G^\circ$ реакции окисления 1 моля Fe до Fe(II) в среде ионов CN^- на 117 кДж меньше, чем $\Delta_r G^\circ$ реакции окисления Fe до Fe(II) в среде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

- напишите уравнения реакций окисления;
- объясните, почему отличаются значения $\Delta_r G^\circ$ этих реакций;
- оцените, во сколько раз константа устойчивости оксалатного комплекса меньше, чем цианидного;
- объясните разницу в термодинамической устойчивости этих комплексов с точки зрения ТКП.

4.45. Для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ энергия расщепления и энергия спаривания электронов равны 161 и 357 кДж/моль

Рис. 13. T - x -диаграмма системы $\text{RbCl}-\text{CoCl}_2$



соответственно. Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

- укажите полную электронную конфигурацию центрального иона; определите, каким — высоко- или низкоспиновым является этот комплекс; изобразите распределение электронов на d -орбиталях центрального иона с позиции ТКП и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем;
- рассчитайте эффективный магнитный момент комплекса;
- укажите, какой тип изомерии возможен для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; приведите формулы возможных изомеров;
- укажите, энергия расщепления какого из комплексных ионов: $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ больше; объясните, почему.

4.46. Термодинамически возможно растворение серебра в растворе цианида калия с выделением водорода при $\text{pH} \leq 5$. Напишите уравнение реакции и найдите константу устойчивости цианидного комплекса серебра, если $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ В}$, а активности ионов CN^- и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равны единице.

4.47. На рис. 13 представлена T - x -диаграмма бинарной системы $\text{RbCl}-\text{CoCl}_2$, в которой образуются два соединения А и В. Соединение В имеет структуру перовскита. Проанализируйте диаграмму и выполните следующие задания:

- определите состав соединений А и В;
- укажите, в каком окружении находятся ионы кобальта в соединении В; каково их координационное число;
- используя положения ТКП, определите во сколько раз ЭСКП для соединения В отличается от ЭСКП для соединения А; в каком соединении (А или В) катион кобальта находится в тетраэдрическом окружении?

4.48. Для каких электронных конфигураций центрального атома можно ожидать проявления тетрагонального искажения (эффекта Яна — Теллера)? Приведите примеры.

Глава 5 ВОДОРОД*

5.1. Какие степени окисления характерны для водорода? Изобразите схематично электронное строение нейтрального атома водорода и заряженных ионов (в соответствии с проявляемыми степенями окисления). Приведите примеры соответствующих соединений. В каких областях эти вещества используют?

5.2. В чем причина двойственного положения водорода в Периодической системе элементов?

5.3. Объясните, чем отличается характер химической связи в следующих гидридах: NaN , AlH_3 , NH_3 и TiH_2 . Как это влияет на их физические и химические свойства?

5.4. Приведите примеры различных соединений водорода. В каких из этих соединений реализуется водородная связь? Каковы особенности физических свойств веществ с водородной связью?

5.5. Перечислите способы получения водорода в лаборатории и промышленности. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

5.6. Приведите примеры окислительных и восстановительных свойств водорода. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

5.7. Предложите способы осушения газообразного водорода.

5.8. Объясните, почему в ряду стандартных электродных потенциалов, используемых для сравнения окислительно-восстановительных свойств металлов, присутствует водород. Дайте определение понятия «стандартный электродный потенциал».

5.9. Рассчитайте потенциал (E°) полуреакции $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ при рН 0, 3, 7, 14 (температура 25°C ; давление водорода 1 атм). Всегда ли значение этого потенциала при рН 0 равно нулю? Постройте график зависимости $E^\circ = f(\text{pH})$. Как правильно записать эту полуреакцию при значениях рН > 7 ?

5.10. Опишите геометрию молекулы воды и объясните, используя метод Гиллеспи и метод валентных связей, почему угол НОН равен $104,5^\circ$.

5.11. Объясните, почему при температуре 4°C плотность воды максимальна? Чем отличаются структуры льда и жидкой воды? Как изменяется плотность воды при переходе от жидкого состояния к твердому?

5.12. Охарактеризуйте, как различаются температуры плавления, температуры кипения, плотности H_2O и D_2O ; объясните, почему.

5.13. На фазовой диаграмме воды (рис. 14) укажите фазовые поля. Каким равновесиям соответствуют кривые, проходящие через точки 3 и 6, 4 и 6, 6 и 7? Сколько фаз и степеней свободы имеет система в точках 1–8? Каковы особенности фазовой диаграммы воды по сравнению с фазовыми диаграммами других веществ? Объясните, почему лед не тонет.

5.14. Можно ли сварить «вкрутую» яйцо на вершине Эльбруса? Приведите схему расчета, если известны температура сворачиваемости белка (T_1) и давление на вершине Эльбруса (p_1).

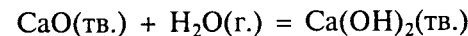
5.15. Определите температуру кипения воды в скороварке при давлении $2,4 \cdot 10^5$ Па, воспользовавшись следующими данными:

Соединение	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-237,2	-285,8	70,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	-228,6	-241,8	188,7

Считайте, что значения $\Delta_f H^\circ$ и ΔS° практически не зависят от температуры.

5.16. Рассчитайте, будут ли устойчивы в водных растворах при рН 7 ионы Ti^{2+} , Cr^{2+} , ViO_3^- , MnO_4^- ? Для каких из перечисленных ионов вода выступает в роли окислителя, для каких — восстановителя? Используйте для расчетов справочные термодинамические данные.

5.17. Стандартные энтальпии образования $\text{CaO}(\text{тв.})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ равны $-634,9$; $-285,5$; $-985,6$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды, если изменение стандартной энтальпии реакции ($\Delta_r H^\circ$):



составляет $-109,1$ кДж.

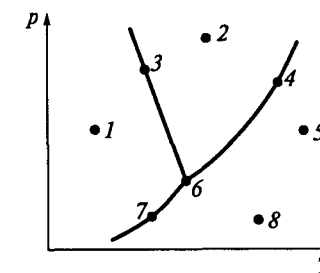


Рис. 14. Схема фазовой диаграммы воды

* Задачи по теме «Пероксид водорода» приведены в гл. 11.

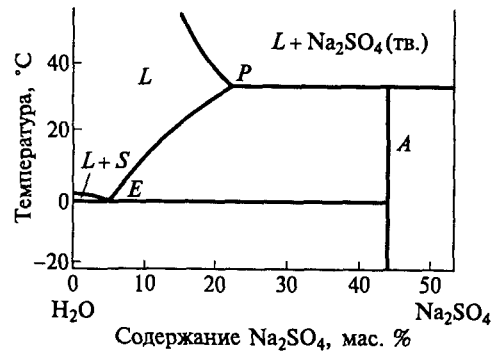


Рис. 15. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (L — жидкая фаза; S — H_2O (тв.))

5.18. Для процесса растворения безводного нитрата аммония в воде, не проводя расчетов, предскажите:

- как меняется энтропия;
- положительное или отрицательное значение имеет энтальпия растворения NH_4NO_3 , если известно, что при повышении температуры растворимость NH_4NO_3 возрастает;
- при каких температурах (низких, высоких, любых) для этой реакции справедливо утверждение $\Delta_r G_T^\circ < 0$; ответ поясните.

5.19. Сколько литров воды требуется для растворения 1 г Ag_3PO_4 , если произведение растворимости Ag_3PO_4 составляет $1,77 \cdot 10^{-18}$?

5.20. Приведите примеры клатратных соединений, образующихся в системах вода — галоген. Почему клатраты хлора и брома имеют разный состав?

5.21. Определите состав кристаллогидрата A , образующегося в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 15). Обозначьте не указанные фазовые поля. Пользуясь правилом фаз Гиббса, рассчитайте число степеней свободы в точках P , E .

6.1. Приведите примеры соединений лития, свойства которых отличаются от свойств аналогичных соединений щелочных металлов. Дайте объяснение этим отличиям.

6.2. Как объяснить, что соли лития в отличие от солей других щелочных металлов хорошо растворяются в органических растворителях? Почему фторид лития почти не растворим в воде, а хлорид лития растворим не только в воде, но и в ацетоне? Приведите примеры того, как влияет характер химической связи в соединениях на их физические свойства

6.3. Объясните, почему растворимость галогенидов калия меняется довольно существенно: от гигроскопичного, «расплывающегося» на воздухе фторида до растворимого, но устойчивого на воздухе иодида. Почему в ряду фторидов щелочных металлов LiF почти не растворим в воде, NaF хорошо растворим, но не гигроскопичен, а фториды калия, рубидия и цезия очень гигроскопичны? Приведите примеры малорастворимых солей щелочных металлов.

6.4. Какой из щелочных металлов образует наиболее прочную двухатомную молекулу. Ответ поясните. Нарисуйте схему энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы лития.

6.5. Нарисуйте схему энергетических уровней молекулярных орбиталей гидрида лития. Какова природа связи в молекуле LiH ? Как можно получить LiH ? Почему он более устойчив, чем NaNH ? Каков тип кристаллической решетки LiH , NaNH ?

6.6. Перечислите способы получения оксидов состава M_2O для всех щелочных металлов. Напишите уравнения реакций; укажите условия их проведения.

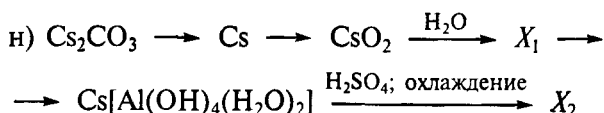
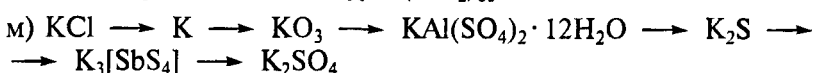
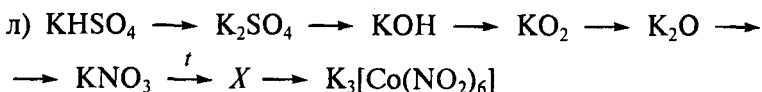
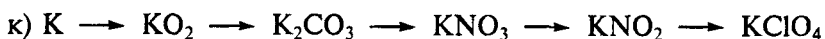
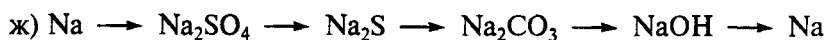
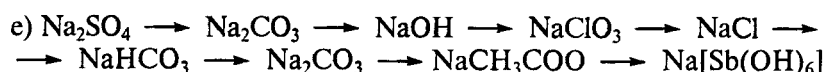
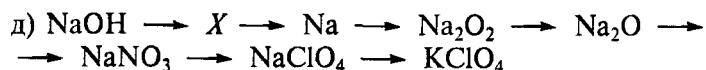
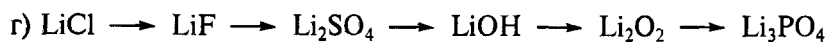
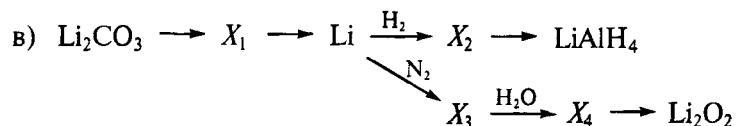
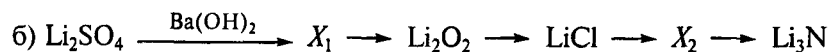
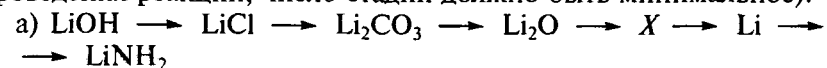
6.7. Напишите уравнения реакций получения поташа. Укажите, какую из этих реакций используют в промышленности для получения K_2CO_3 ?

6.8. Как меняется термическая устойчивость в рядах изоструктурных карбонатов щелочных металлов: а) $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ (монокл.); б) K_2CO_3 (гекс.)— $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{—Cs}_2\text{CO}_3$? Объясняется ли это устойчивостью соответствующих оксидов?

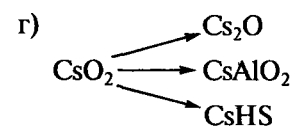
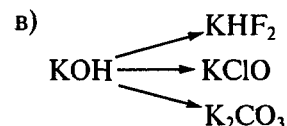
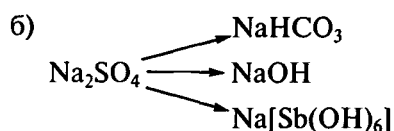
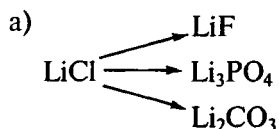
6.9. Каков состав соды каустической, соды кальцинированной, соды кристаллической, соды питьевой, натронной извести?

6.10. Какие щелочные металлы образуют нитриды при непосредственном взаимодействии с азотом?

6.11. Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):



6.12. Напишите уравнения реакций всех стадий процессов получения конечных продуктов из начальных:



6.13. Какие из следующих солей щелочных металлов будут подвергаться гидролизу: LiCH_3COO , LiCl , NaNO_2 , NaClO , NaClO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KBr , K_2CO_3 ? Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих соединений. Рассчитайте pH 0,1 М раствора NaClO ($K_a(\text{HClO}) = 10^{-8}$).

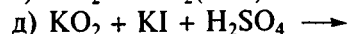
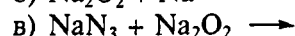
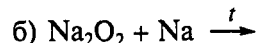
6.14. Рассчитайте pH 0,1 М растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 ($K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_a(\text{HCO}_3^-) = 5,0 \cdot 10^{-11}$). Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих соединений. Почему гидролиз среднего карбоната натрия по второй ступени практически не осуществляется? Для объяснения воспользуйтесь рассчитанными константами равновесия соответствующих реакций.

6.15. Определите значение pH буферного раствора, содержащего 0,2 моль/л CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) и 0,2 моль/л NaCH_3COO .

6.16. При электролизе водного раствора хлорида натрия получено 70 л 10,6%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,12 г/см³). Какое количество NaCl превратилось в NaOH ?

6.17. При взаимодействии нитрида лития с водой было получено 45 л раствора. Найдите pH этого раствора, если для реакции было взято 0,03 моля нитрида лития.

6.18. Напишите уравнения следующих реакций:



6.19. При сжигании металлического натрия в кислороде его масса увеличилась на 66,8%. Определите количество иода, выделившегося при осторожном растворении 1 г образовавшегося продукта в подкисленном растворе иодида калия.

6.20. Схематично изобразите фазовую диаграмму системы рубидий—цезий, если известно, что эти металлы образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов с минимумом температуры плавления при содержании цезия 60%. Обозначьте все фазовые поля.

6.21. Схематично изобразите фазовую диаграмму системы натрий—калий, если известно, что в системе образуется соединение, содержащее 33,3 ат. % калия (температура его инконгруэнтного разложения на натрий и расплав ниже температур плавления натрия и калия). Определите состав соединения. Обозначьте все фазовые поля.

6.22. Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной системы $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ и расположение атомов в кубической гранецентрированной ячейке LiCl (рис. 16) и выполните следующие задания:

- расшифруйте обозначения *A* и *B*, сопоставив температуры плавления компонентов системы (дайте объяснения);
- укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1—4;
- постройте кривую охлаждения расплава, соответствующего точке 5, от температуры T_1 до температуры T_2 ($T_1 > T_2$);
- определите координационные числа атомов лития и хлора по их расположению в ячейке LiCl .

6.23. К 1 л раствора K_2CO_3 , pH которого равен 12,0 ($K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_a(\text{HCO}_3^-) = 5,0 \cdot 10^{-11}$), добавили раствор HCl до полного удаления CO_2 . Раствор выпарили, остаток прокалили. Полученную соль растворили в 220 мл H_2O и подвергли электролизу без диафрагмы при температуре выше 80°C . Электролиз прекратили после выделения 25 л (н. у.) водорода. Раствор охладили до температуры 10°C . Растворимость KClO_3 при температуре 10°C составляет 5,2 г в 100 г H_2O , $\text{KCl} - 31,2$ г в 100 г H_2O (считаем, что на указанную растворимость не влияет наличие других солей в растворе). Напишите уравнения всех реакций. Определите, какое количество KClO_3 получено и загрязнен ли продукт хлоридом калия.

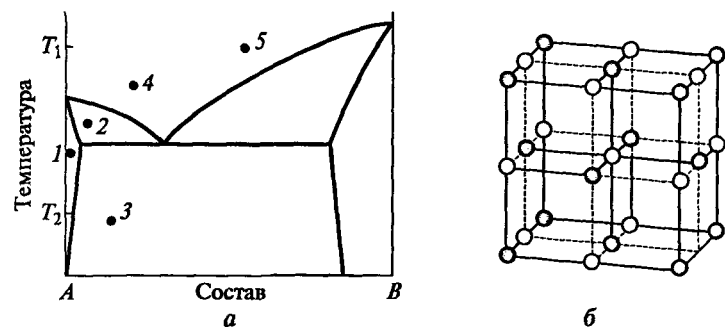


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ (а); расположение атомов в кубической гранецентрированной ячейке LiCl (б)

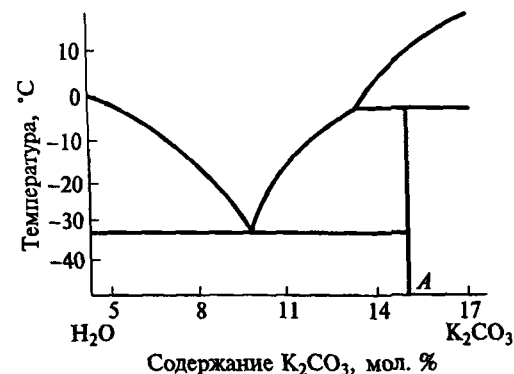


Рис. 17. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Используя фазовую диаграмму системы $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 17), определите:

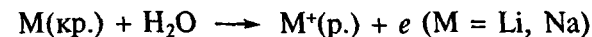
- состав кристаллогидрата *A*;
- фазовый состав системы в точке с координатами $T = -20^\circ\text{C}$, $x = 12$ мол. % K_2CO_3 ;
- возможность получения кристаллогидрата *A* из раствора при температуре 5°C (ответ поясните).

6.24. Рассчитайте минимальную температуру, при которой карбонат лития разлагается на $\text{Li}_2\text{O}(\text{тв.})$ и $\text{CO}_2(\text{г.})$ при давлении CO_2 0,27 атм, используя следующие данные:

Параметр	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{тв.})$	$\text{Li}_2\text{O}(\text{тв.})$
S_{298}° , Дж/(моль · К)	213,6	90,2	37,9
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-393,5	-1 216,0	-595,8

Можно принять, что величины $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ не зависят от температуры.

6.25. Рассчитайте изменение энтальпии реакции



используя следующие данные:

M	$\Delta_f H_{\text{ат.},298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_{\text{ион.},298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_{\text{гидр.},298}^\circ$, кДж/моль
Li	160	520	-531
Na	108	496	-423

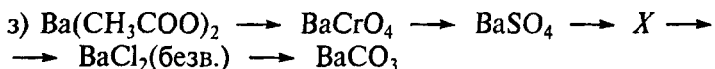
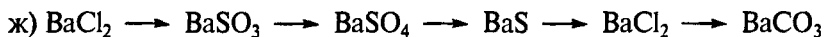
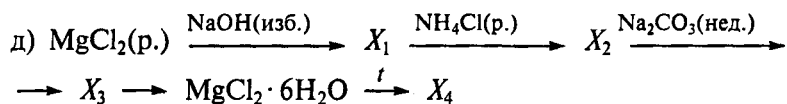
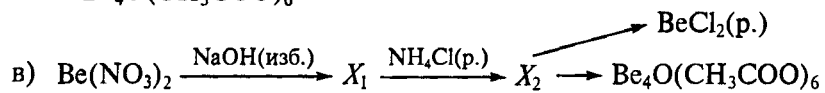
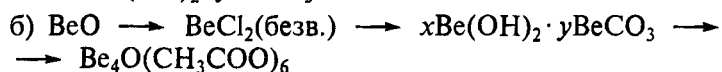
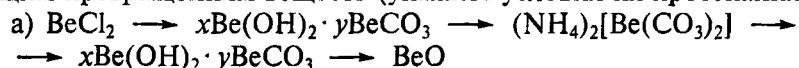
6.26. Вычислите стандартную энтальпию образования оксидов Na_2O , Li_2O , используя следующие данные:

7.11. Хлориды каких металлов 2-й группы можно получить в безводном виде из растворов? Какими способами получают остальные безводные хлориды?

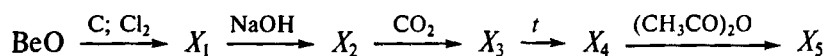
7.12. Приведите примеры комплексных соединений элементов 2-й группы. Как меняется устойчивость комплексных соединений в группе от бериллия к барию? Сопоставьте устойчивость фторидных комплексов бериллия и магния, а также комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой в ряду Ca—Sr—Ba. Как используют комплексные соединения элементов 2-й группы?

7.13. Какие вещества можно использовать для разделения смеси гидроксидов бериллия и магния? Предложите несколько способов перевода оксидов BeO, MgO и Al₂O₃ в растворимые соединения.

7.14. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям веществ (укажите условия их протекания):



7.15. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения:



Можно ли использовать какую-либо стадию для разделения алюминия и бериллия?

7.16. Рассчитайте значение pH насыщенного раствора сульфата магния, если известно, что произведение растворимости MgSO₄ $8 \cdot 10^{-3}$, константа кислотной диссоциации H₂SO₃ по второй ступени $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

7.17. Рассчитайте значение pH, при котором осаждается гидроксид Mg(OH)₂ из 0,1 М раствора хлорида магния (произведение растворимости Mg(OH)₂ $6,8 \cdot 10^{-12}$).

7.18. Рассчитайте, будет ли осажаться гидроксид Mg(OH)₂, если к 0,1 М раствору MgCl₂ добавить равный по объему 0,01 М раствор NH₃·H₂O (произведение растворимости Mg(OH)₂ $6,8 \cdot 10^{-12}$; $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

7.19. Установлено, что pH осаждения гидроксида Be(OH)₂ из 0,1 М раствора хлорида бериллия равен 4. Изменится ли pH осаждения Be(OH)₂, если исходный раствор будет дополнительно содержать фторид натрия ($K_{\text{уст}}([\text{BeF}_4]^{2-}) = 9,3 \cdot 10^{14}$). Ответ поясните.

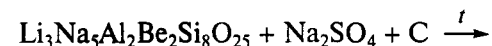
7.20. Смесь, состоящую из оксидов магния, бериллия и алюминия, сплавляли с карбонатом натрия, а затем обрабатывали водным раствором щелочи. Напишите уравнения реакций. Предложите дальнейший путь разделения соединений магния, бериллия, алюминия, основанный на различии свойств гидроксидов.

7.21. К раствору, состоящему из смеси хлоридов бария, магния и бериллия, добавили раствор (NH₄)₂CO₃ до полного выпадения осадков. Предложите дальнейший путь разделения соединений магния, бария, бериллия и получения металлических бария и бериллия. Напишите уравнения всех реакций; укажите, на основании каких свойств происходит разделение.

7.22. Смесь, состоящую из гидроксидов стронция, алюминия и бериллия, обработали избытком ледяной уксусной кислоты. Предложите дальнейший путь разделения соединений стронция, алюминия, бериллия и получения металлического стронция. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций; укажите, на основании каких свойств происходит разделение.

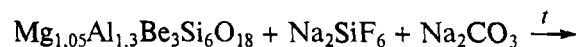
7.23. Используя представления зонной теории, объясните металлический характер проводимости магния и бериллия, а также изменение электропроводности магния с увеличением температуры.

7.24. Предложите способ выделения лития в форме фторида, бериллия в форме оксоацетата, алюминия в форме металла из минерала состава Li₃Na₅Al₂Be₂Si₈O₂₅, если начальную стадию его обработки можно представить следующим образом:



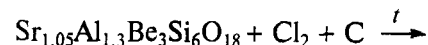
Предложите другой способ перевода этого минерала в растворимое состояние. Напишите уравнения химических реакций; укажите условия их проведения.

7.25. Предложите способ выделения магния в форме металла, алюминия в форме безводного хлорида, бериллия в форме основного карбоната из минерала состава $Mg_{1,05}Al_{1,3}Be_3Si_6O_{18}$, если начальную стадию его обработки можно представить следующим образом:



Предложите другой способ перевода этого минерала в растворимое состояние. Напишите уравнения химических реакций; укажите условия их проведения.

7.26. Предложите способ выделения бериллия в форме оксоацетата, алюминия в форме алюмокалиевых квасцов, стронция в форме сульфата из минерала состава $Sr_{1,05}Al_{1,3}Be_3Si_6O_{18}$, если начальную стадию его обработки можно представить следующим образом:



7.27. Проанализируйте фазовую диаграмму системы $A-B$, показанную на рис. 18, *a*, и выполните следующие задания:

а) определите состав соединения, образующегося в системе $A-B$ (см. рис. 18, *a*), укажите тип его плавления;

б) по расположению атомов кальция и магния в гранцентрированной ячейке этого соединения (рис. 18, *б*) определите, как (A или B) они обозначены на фазовой диаграмме (см. рис. 18, *a*) системы;

в) определите координационные числа атомов Ca и Mg ; назовите соответствующие координационные полиэдры;

г) укажите число фаз, находящихся в равновесии в точках 1–4; перечислите их;

д) нарисуйте кривую охлаждения расплава (точка 5) от температуры T_1 до температуры T_2 ($T_1 > T_2$).

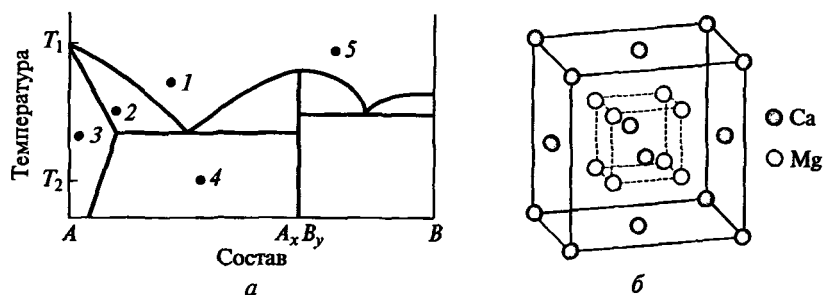


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы $A-B$ (*a*); гранцентрированная ячейка, образованная атомами кальция и магния (*б*)

7.28. Как распознать (используя минимальное число реагентов) содержимое трех пробирок, если в каждой из них находится одна из бесцветных солей: KF , $MgCl_2$, $Be_4O(CH_3COO)_6$?

7.29. Как распознать (используя минимальное число реагентов) содержимое четырех пробирок, если в каждой из них находится одна из бесцветных солей: LiF , $BeCl_2$, $Ba(CH_3COO)_2$, $Sr(NO_3)_2$?

7.30. Как распознать (используя минимальное число реагентов) содержимое пяти пробирок, если в каждой из них находится бесцветный раствор одной из солей: $LiCl$, $NaCl$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$?

7.31. В замкнутый вакуумированный сосуд поместили тигель, содержащий эквимолярную смесь карбонатов $SrCO_3$ и $BaCO_3$, и нагрели до $1200^\circ C$. Для указанной ситуации выполните следующие задания:

а) определите, какой из карбонатов разложится до оксида; напишите уравнение реакции; ответ подтвердите расчетом;

б) рассчитайте давление углекислого газа в равновесной системе $SrCO_3 \rightleftharpoons SrO + CO_2$ при температуре $1200^\circ C$;

в) укажите, как меняется термическая устойчивость в ряду карбонатов щелочноземельных металлов.

При расчетах используйте следующие данные (считайте, что значения $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры):

Соединение	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Соединение	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$BaCO_3$ (тв.)	-1 216,3	112,1	$SrCO_3$ (тв.)	-1 220,1	97,1
BaO (тв.)	-553,6	70,4	SrO (тв.)	-592,0	54,4
CO_2 (г.)	-393,5	213,6			

7.32. Вычислите стандартную энтальпию образования оксида MgO , если известны следующие термодинамические характеристики:

Характеристика	Значение, кДж/моль
$U_{кр}(MgO)$	3 784,8
$\Delta H_{дис,298}^\circ(O_2(г.))$	493,6
$\Delta H_{ион,298}^\circ(O(г.) \rightarrow O^{2-}(г.))$	587,8
$\Delta H_{ат,298}^\circ(Mg(тв.))$	146,4
$\Delta H_{ион,298}^\circ(Mg(г.) \rightarrow Mg^{2+}(г.))$	2 202,1

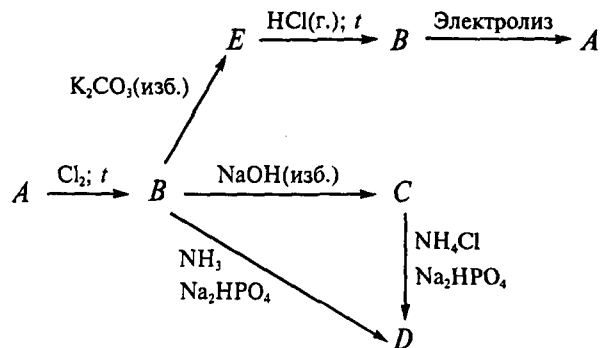
Рассчитайте минимальную температуру, при которой гидроксид $Mg(OH)_2$ разлагается на MgO (тв.) и H_2O (г.), если $p(H_2O) =$

= 8,1 атм, в предположении, что $\Delta_r H^\circ \neq f(T)$ и $\Delta_r S^\circ \neq f(T)$. При расчете используйте следующие данные:

Соединение	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
H ₂ O(г.)	-241,8	188,7
Mg(OH) ₂ (тв.)	-924,5	63,2
MgO(тв.)	?	26,9

7.33. При хлорировании металла *A* образуется нелетучий хлорид *B*, содержащий 74,5 мас. % хлора (подтвердите расчетом). При действии на хлорид *B* избытком раствора NaOH выпадает белый осадок *C*, а при действии на хлорид *B* избытком раствора K₂CO₃ выпадает белый осадок *E*. Взаимодействие раствора *B* с растворами аммиака и гидрофосфата натрия приводит к образованию белого осадка *D*, который также можно получить из вещества *C* добавлением растворов хлорида аммония и гидрофосфата натрия. Нагревание вещества *E* в токе хлороводорода приводит к образованию хлорида *B* — исходного вещества для электролитического получения металла *A*.

Определите вещества *A—E*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:

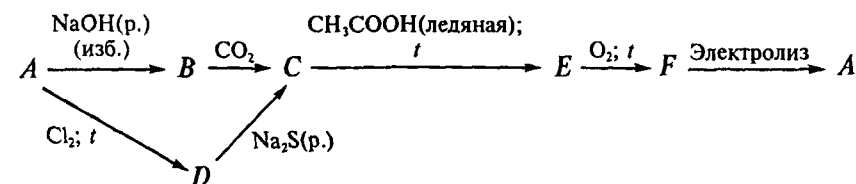


Что будет происходить при нагревании вещества *B* в парах воды? Приведите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

7.34. Металл *A* растворяется в избытке раствора NaOH с образованием раствора *B*, при пропускании CO₂ через который выпадает белый осадок *C*. Этот же осадок можно получить при добавлении раствора сульфида натрия к веществу *D*, содержащему 79,8 мас. % хлора (подтвердите расчетом), — легколетучему продукту хлорирования металла *A*. Нагревание вещества *C* с ледяной уксусной кислотой приводит к образованию вещества *E*, прокаливанием которого в токе кислорода можно получить *F* — веще-

ство, которое обычно используют для электролитического получения металла *A*.

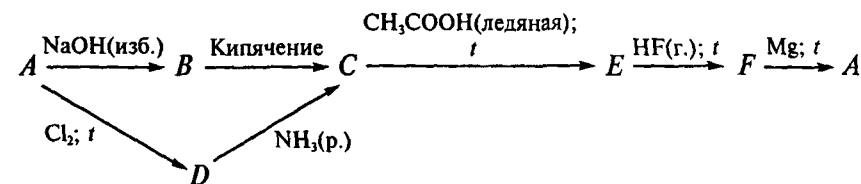
Определите вещества *A—F*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



Как получить вещество *D* из оксида металла *A*; приведите уравнение реакции, укажите условия ее проведения.

7.35. Металл *A* растворяется в избытке раствора NaOH с образованием раствора *B*, при кипячении которого выпадает белый осадок *C*. Этот же осадок можно получить при добавлении раствора аммиака к веществу *D*, содержащему 88,8 мас. % хлора (подтвердите расчетом), — легколетучему продукту хлорирования металла *A*. Нагревание вещества *C* с ледяной уксусной кислотой приводит к образованию легколетучего вещества *E*, при нагревании которого в токе фтороводорода можно получить *F* — вещество, которое обычно используют для магнийтермического получения металла *A*.

Определите вещества *A—F*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



Что будет происходить при добавлении избытка раствора карбоната аммония к веществу *D*? Приведите уравнение реакции, укажите условия ее протекания.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ

8.1. Перечислите способы получения безводных трихлоридов AlCl_3 , GaCl_3 . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

8.2. Какие частицы (с какими координационными числами) присутствуют в твердом, жидком и газообразном трихлориде алюминия?

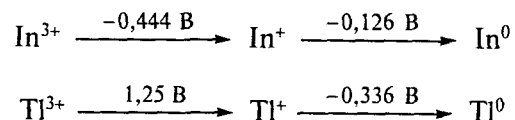
8.3. Напишите формулу цезиевых квасцов с In(III) и Tl(III) . Напишите формулу таллиевых квасцов с Cr(III) . Какие продукты образуются при их гидролизе, какой становится среда? Каким способом можно усилить гидролиз? Как можно подавить гидролиз? Будут ли устойчивы в водных растворах аналогичные соединения Cr(III) , In(III) и Tl(III) с катионом натрия? Ответ поясните.

8.4. Приведите примеры уравнений реакций, демонстрирующих высокую окислительную активность соединений Tl(III) .

8.5. Приведите состав, строение и свойства оксоацетата алюминия. Каково координационное число центрального атома кислорода? Атомы каких элементов в степени окисления +3 образуют аналогичные по составу оксоацетаты?

8.6. Объясните, что произойдет при взаимодействии растворов трихлоридов алюминия, галлия, индия, таллия с раствором сульфида натрия? Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

8.7. Сопоставьте две диаграммы Латимера ($\text{pH } 0$):



Будут ли в стандартных условиях в водных растворах устойчивы к диспропорционированию ионы In^+ и Tl^+ ? Будут ли эти ионы в стандартных условиях устойчивы по отношению к растворителю (будут ли восстанавливать воду)? Будут ли эти ионы в стандартных условиях устойчивы по отношению к кислородной газовой среде ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$). Ответ подтвердите расчетом значений E° , воспользовавшись справочными термодинамическими данными. Как меняются восстановительные свойства в ряду Ga^+ , In^+ , Tl^+ ?

8.8. Как и почему меняются кислотно-основные свойства гидроксидов M(OH)_3 в ряду B—Al—Ga—In—Tl ? Приведите примеры, подтверждающие ваш ответ.

8.9. Можно ли растворить алюминий или галлий в избытке раствора NaOH ? Напишите уравнения реакций.

8.10. Можно ли для амальгамирования поверхности металлического галлия (получения сплава с ртутью) провести обработку поверхности раствором $\text{Hg(NO}_3)_2$? Пригоден ли этот способ для восстановления ртути? Ответ подтвердите уравнением реакции и расчетом стандартного электродного потенциала реакции. Что происходит при удалении защитной оксидной пленки с поверхности металлического галлия? С какими веществами взаимодействует очищенный галлий при комнатной температуре? Используйте для расчетов справочные термодинамические данные.

8.11. Будет ли взаимодействовать металлический таллий с уксусной кислотой, соляной кислотой, царской водкой? Напишите уравнения реакций. Растворимы ли продукты реакций, содержащие таллий? Какую степень окисления проявляет в этих соединениях таллий?

8.12. Напишите (по аналогии с минералом благородная шпинель) состав шпинелей: а) цинка и алюминия; б) никеля и алюминия. Предложите методы их получения.

8.13. Приведите химическую формулу гексафторалюмината натрия. Укажите состав и заряд комплексной частицы, координационное число центрального атома.

8.14. Какие координационные числа характерны для комплексных соединений бора, алюминия? Приведите примеры.

8.15. Сопоставьте строение фторидов BF_3 , SiF_4 , CF_4 , используя модели Гиллеспи. Укажите координационный полиэдр центрального иона и сравните валентные углы в молекулах указанных фторидов с углами в правильных полиэдрах (180° , 120° , 109° , 90°). Сопоставьте их химические свойства. Приведите уравнения реакций.

8.16. Сопоставьте строение (используя метод валентных связей) и химические свойства хлоридов BCl_3 , SiCl_4 , CCl_4 . Приведите уравнения реакций.

8.17. Сопоставьте строение и химические свойства соединений BF_3 , BCl_3 , B_2H_6 . Приведите уравнения реакций.

8.18. Каким способом получают алюминий в промышленности, из какого природного сырья? Напишите уравнения реакций.

8.19. Предложите несколько способов разделения смеси прокаленных оксидов алюминия, бериллия и кремния. Напишите уравнения реакций.

8.20. Предложите способ выделения соединений бора из смеси $MgSi_2$ и MgB_2 . Напишите уравнения реакций.

8.21. Предложите несколько способов получения безводного хлорида алюминия. Укажите продукты взаимодействия водных растворов $AlCl_3$ и $(NH_4)_2S$.

8.22. Какие металлы можно получать методом алюминотермии? Приведите уравнения реакций. Почему молибден и вольфрам этим методом не получают?

8.23. Рассчитайте изменение энтальпии процесса алюминотермического восстановления 1 моля железа из оксида Fe_2O_3 при температуре $500^\circ C$, используя следующие данные:

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	c_p , Дж/(моль · К)
Fe_2O_3 (тв.)	-824,5	104,2
Al(тв.)	0	24,4
Al_2O_3 (тв.)	-1 681,7	79,4
Fe(тв.)	0	25,2

Рассчитайте тепловой эффект реакции при температуре $25^\circ C$. Как изменится тепловой эффект реакции (на сколько процентов) при изменении температуры от 25 до $500^\circ C$?

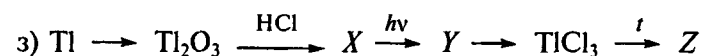
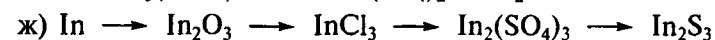
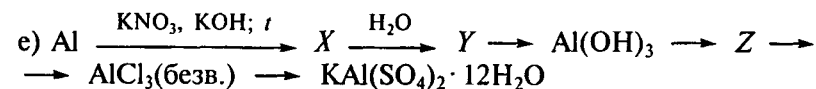
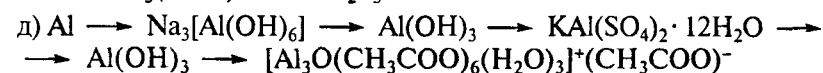
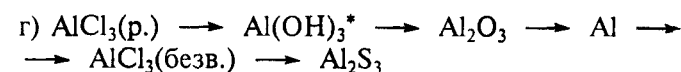
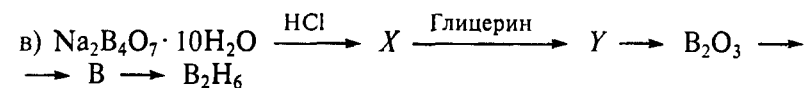
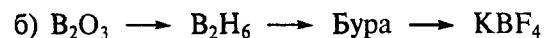
8.24. В четырех пробирках без этикеток находятся растворы, полученные в результате гидролиза хлоридов BCl_3 , PCl_3 , SO_2Cl_2 , $AlCl_3$. Выполните следующие задания:

а) предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки; напишите последовательно уравнения всех предложенных вами реакций; укажите, на основании каких свойств вы распознали каждое вещество;

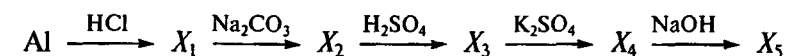
б) укажите, каково геометрическое строение хлоридов BCl_3 и PCl_3 ;

в) сравните окислительно-восстановительную активность хлоридов BCl_3 и PCl_3 ; ответ подтвердите уравнениями реакций.

8.25. Осуществите следующие химические превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):



8.26. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения:



Можно ли использовать какую-либо стадию для разделения алюминия и бериллия?

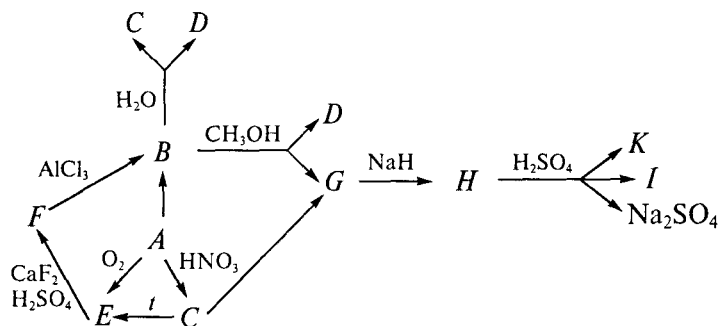
8.27. Установлено, что значение рН осаждения гидроксида $Al(OH)_3$ из 0,1 М раствора хлорида алюминия равно 6. Изменится ли рН осаждения $Al(OH)_3$, если исходный раствор будет дополнительно содержать трилон Б (динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — $Na_2H_2ЭДТК$). Известно, что константа устойчивости комплекса состава $[Al(ЭДТК)]^-$ равна $1,35 \cdot 10^{16}$. Ответ поясните.

8.28. В трех пробирках находятся продукты взаимодействия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, NaN_2PO_4 , $NaNO_2$ с водой. Какие процессы протекают при растворении этих веществ в воде? Напишите уравнения реакций. Используя характерные реакции для соединений элементов 13-й и 15-й групп Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

8.29. В трех пробирках находятся продукты взаимодействия соединений BCl_3 , $SbCl_5$, Na_2CO_3 с водой. Какие процессы протекают при растворении этих веществ в воде? Напишите уравнения реакций. Используя характерные реакции для соединений элементов 13, 14 и 15-й групп Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

* Гидроксид алюминия получите двумя способами.

8.30. Изучите следующую схему:



где *A* — простое вещество коричневого цвета; *B* — легкосжижающийся газ ($T_{\text{кип}} = 12,5^\circ\text{C}$); *C* — белое кристаллическое вещество, мало растворимое в воде; *D* — хорошо растворимый в воде газ; *E* — бесцветное стеклообразное вещество; *F* — бесцветный газ ($T_{\text{кип}} = -100^\circ\text{C}$); *G* — легкокипящая горючая жидкость, окрашивающая пламя в зеленый цвет; *H* — белое кристаллическое вещество; *I*, *K* — газы, стехиометрическая смесь которых имеет плотность по водороду 5,26.

Дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

- какие вещества обозначены буквами *A–K*?
- напишите уравнения реакций;
- укажите строение (геометрическое) веществ *I* и *F*;
- напишите уравнение реакции вещества *C* с избытком водного раствора щелочи и уравнение диссоциации вещества *C* в воде.

8.31. Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной конденсированной системы алюминий—платина, в которой существует твердый раствор на основе платины (рис. 19, *a*), и выполните следующие задания:

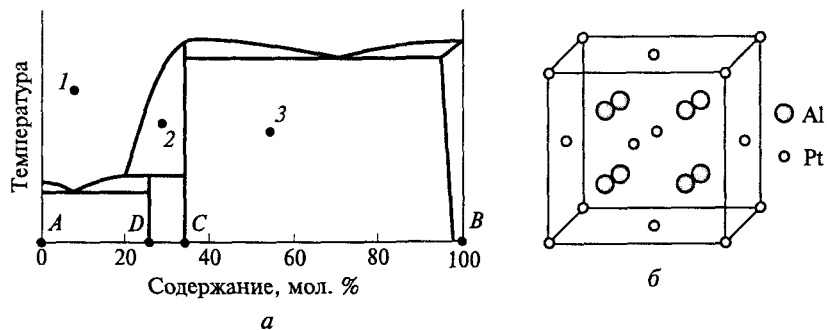


Рис. 19. Фазовая диаграмма системы Al—Pt (*a*); расположение атомов Al и Pt в структуре соединения в системе Al—Pt (*б*)

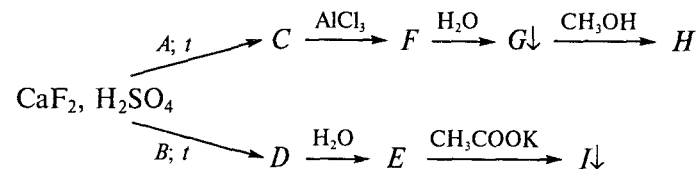
- определите, какие элементы обозначены буквами *A*, *B*;
- рассчитайте состав соединений *C* и *D*, образующихся в системе; укажите характер их плавления;

в) укажите, какое из соединений (*C* или *D*) имеет структуру, изображенную на рис. 19, *б*; определите координационные числа и полиэдры атомов алюминия и платины в этой структуре;

- определите, сколько фаз находится в равновесии в точках 1—3; назовите эти фазы.

8.32. При нагревании смеси CaF_2 , H_2SO_4 и белого кристаллического вещества *A* образуется газ *C*. Аналогично идет реакция и с белым кристаллическим веществом *B*, в результате чего образуется газ *D*, который в 1,53 раза тяжелее газа *C*. При взаимодействии газа *D* с избытком воды образуется белый осадок и раствор вещества *E*, pH среды при этом меньше 7. При добавлении к раствору вещества *E* ацетата калия выпадает белый осадок *I*. Газ *C* при взаимодействии с безводным AlCl_3 образует легколетучую жидкость *F* ($T_{\text{кип}} = 12,5^\circ\text{C}$), которая полностью разлагается водой с образованием малорастворимого белого кристаллического вещества *G*. С метиловым спиртом вещество *G* образует соединение *H*, горящее зеленым пламенем.

Определите вещества *A–I*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



Ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции вещества *G* с водой.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

9.1. Опишите, что происходит при пропускании через раствор силиката натрия избытка углекислого газа? Как взаимодействуют карбонат натрия с диоксидом кремния при прокаливании? Напишите уравнения реакций. Сопоставьте кислотные свойства угольной и кремниевой кислот.

9.2. Предложите несколько способов перевода в раствор диоксида кремния. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

9.3. Напишите уравнения реакций всех стадий процессов получения конечных продуктов из исходных реагентов; укажите условия проведения реакций:

- а) $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}$
- б) $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiHCl}_3$
- в) $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{SnCl}_2$
- г) $\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnS}_2$
- д) $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

9.4. В трех пробирках находятся продукты взаимодействия соединений SiCl_4 , PBr_3 , NaHCO_3 с водой. Какие процессы протекают при растворении этих веществ в воде? Напишите уравнения реакций. Используя характерные реакции для соединений элементов 14-й и 15-й групп Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

9.5. В трех пробирках находятся водные растворы кислот $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, H_3PO_3 , H_2SeO_3 . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества), укажите условия их проведения. Используя в качестве единственного источника олова кислоту $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, предложите схему синтеза соединения SnCl_4 .

9.6. В четырех бюксах находятся твердые кристаллические вещества Na_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_3 , SnO_2 . Используя характерные реакции для соединений элементов 14-й и 16-й групп Перио-

дической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

9.7. Для водородных соединений SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl сравните: а) геометрическое строение молекул; б) характер взаимодействия с водой (ответ поясните); в) восстановительные свойства.

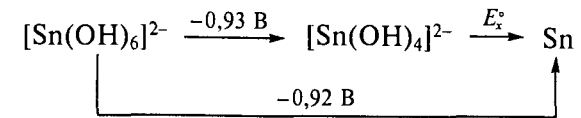
9.8. Для кислот $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 сравните: а) геометрическое строение анионов; б) силу кислот (ответ поясните); в) окислительные свойства.

9.9. Степень гидролиза 0,1 М раствора цианида калия при температуре 18 °С составляет 1,2 %. Вычислите константу гидролиза этой соли. Используйте для расчетов справочные термодинамические данные.

9.10. Возможно ли взаимодействие кварца SiO_2 с раствором HCl и раствором HF при стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетами, воспользовавшись справочными термодинамическими данными.

9.11. Равновесное давление кислорода $p(\text{O}_2)$ над смесью сурика Pb_3O_4 и оксида свинца(II) PbO при температуре 600 К составляет $8,32 \cdot 10^{-3}$ атм. Определите значения $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ для реакции разложения 1 моля сурика до оксида свинца(II), если известно, что на воздухе эта реакция протекает самопроизвольно при температуре выше 411 °С. Напишите уравнение данной реакции. Считайте, что значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.

9.12. Проанализируйте диаграмму Латимера для олова (рН 14):

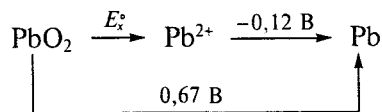


и выполните следующие задания:

а) определите неизвестное значение E_x^0 ;
 б) объясните, будут ли устойчивы к диспропорционированию соединения $\text{Sn}(\text{II})$ при рН 14; ответ подтвердите расчетом стандартного электродного потенциала реакции;

в) укажите, будут ли соединения олова(II) восстанавливать гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при рН 14, если известно, что $E^\circ(\text{Bi}(\text{OH})_3/\text{Bi}) = -0,45 \text{ В}$; ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_{298}^\circ$; напишите уравнение реакции.

9.13. Проанализируйте диаграмму Латимера для свинца (рН 0):



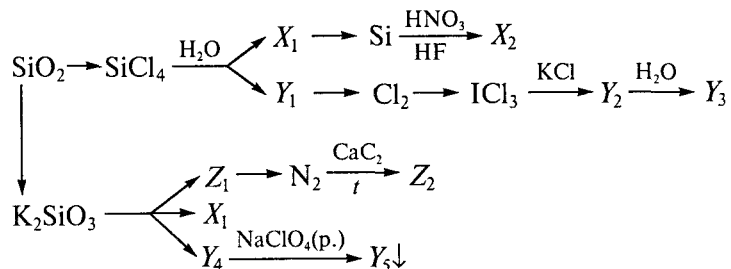
и выполните следующие задания:

- определите неизвестное значение E_x^* ;
- объясните, будут ли устойчивы к диспропорционированию соединения Pb^{2+} при рН 0; ответ поясните;
- рассчитайте, можно ли окислить ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} соединениями свинца(IV) при рН 0, если известно, что $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_{298}^\circ$; напишите уравнение реакции.

9.14. Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):

- $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{HCN}$
- $\text{CaC}_2 \rightarrow (\text{CN})_2$
- $\text{CaC}_2 \rightarrow [\text{Cu}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2] \rightarrow \text{CO}$
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}$
- $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 \rightarrow \text{NH}_3$

9.15. Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):



где X_i — вещества, содержащие кремний; Y_i — вещества, содержащие хлор; Z_i — вещества, содержащие азот.

9.16. К 110 мл раствора NaNO_2 (рН 8,55; $K_a(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$) добавили избыток хлорида аммония. Смесь осторожно нагрели до полного удаления газа, а затем упарили и прокалили при 400°C . Оставшуюся соль растворили в 50 мл воды при температуре 20°C и подвергли электролизу с диафрагмой. Электролиз прекратили после выделения 0,4 л Cl_2 (н.у.). Оставшийся раствор упарили до 13 г, охладили до 10°C и пропустили через него избыток CO_2 ;

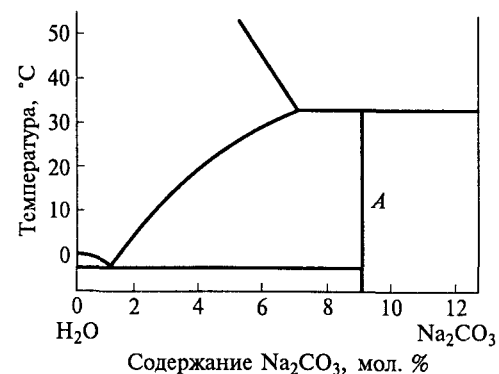


Рис. 20. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

осадок отфильтровали, высушили и прокалили при 500°C^* . Считайте, что все реакции проходят количественно, а на растворимость не влияет наличие других солей в растворе.

Напишите уравнения всех реакций. Определите количество полученного карбоната натрия. Установите, загрязнен ли полученный препарат хлоридом натрия.

По фазовой диаграмме системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 20) определите:

- состав кристаллогидрата A ;
- фазовый состав в точке с координатами $x = 7,5 \text{ мол. \% Na}_2\text{CO}_3$, $T = 10^\circ\text{C}$;
- можно ли получить кристаллогидрат A кристаллизацией из раствора при температуре 20°C (ответ поясните).

9.17. Напишите уравнения следующих реакций:

- $\text{GeCl}_4 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$
- $\text{Ge} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
- $\text{Sn} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t}$
- $\text{SnCl}_2 \xrightarrow{t}$
- $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$
- $\text{H}_2\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
- $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- $\text{PbO}_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- $\text{PbO} + \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$

* Растворимость NaHCO_3 при температуре 10°C равна 8,17 г в 100 г воды, $\text{NaCl} - 35,7 \text{ г в } 100 \text{ г воды}$.

9.18. Известно, что в ряду элементов Si, Ge, Sn, Pb устойчивость соединений в низшей положительной степени окисления увеличивается. Укажите, какие, на ваш взгляд, причины, обуславливают такую закономерность. Приведите пример другой группы Периодической системы, в которой наблюдается такая же закономерность. Подтвердите ее уравнениями не менее трех реакций.

9.19. Используя представления зонной теории, объясните металлические свойства белого олова (β -Sn) и полупроводниковые свойства германия. Как меняется электропроводность германия при снижении температуры?

9.20. Определите интервалы температуры, в которых возможно протекание реакции



где $M = \text{Ge, Sn, Pb}$.

Объясните полученные результаты. Для расчета используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
Ge	0	31	PbCl ₂	-174	316
Sn	0	52	GeCl ₄	-495	348
Pb	0	65	SnCl ₄	-471	366
GeCl ₂	-177	295	PbCl ₄	-314	385
SnCl ₂	-159	312			

9.21. При взаимодействии раствора соляной кислоты с оксидом свинца(IV) происходит выделение хлора. Напишите уравнение реакции и выполните следующие задания:

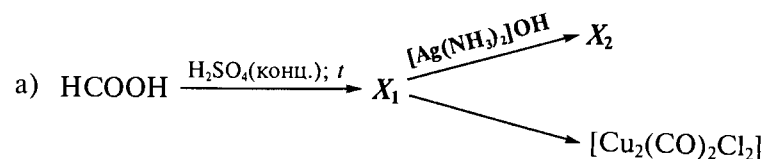
а) рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции и ее константу равновесия, используя следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
PbO ₂ (тв.)	-276,6	74,9	Cl ₂ (г.)	0	223,0
Cl ⁻ (р.)	-167,0	57,0	H ₂ O(ж.)	-286,0	70,0
PbCl ₂ (тв.)	-360,0	134,0			

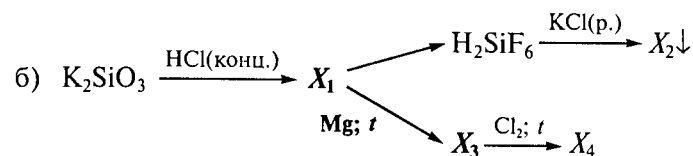
б) оцените, используя результаты предыдущих расчетов, значение $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbCl}_2)$, если известно, что $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,359 \text{ В}$;

в) рассчитайте, в каком диапазоне pH данная реакция термодинамически возможна (активности всех частиц в растворе, кроме ионов H^+ , считайте равными единице).

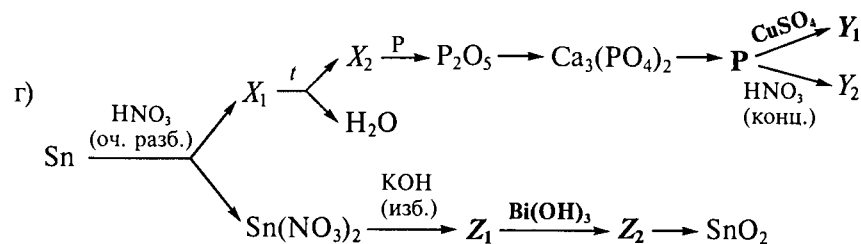
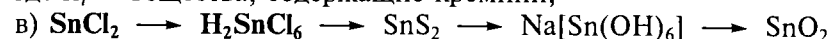
9.22. Осуществите следующие превращения* (число стадий должно быть минимальное):



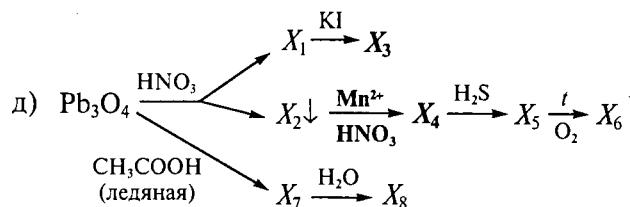
где X_i — вещества, содержащие углерод;



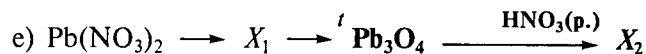
где X_i — вещества, содержащие кремний;



где X_i — вещества, содержащие азот; Y_i — вещества, содержащие фосфор; Z_i — вещества, содержащие олово;

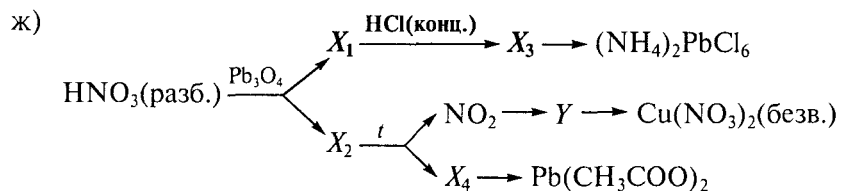


где X_i — вещества, содержащие свинец;



где X_i — вещества, содержащие свинец;

* Для стадии, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

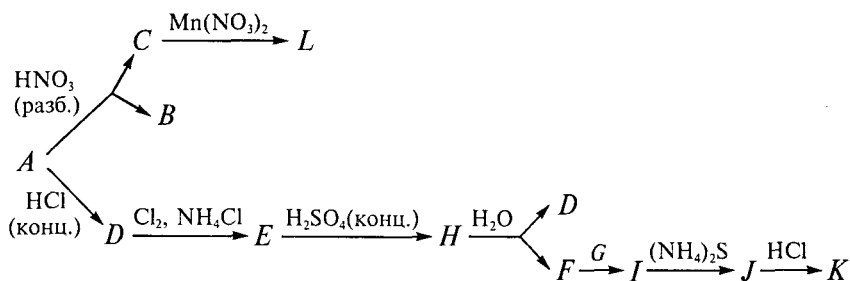


где X_i — вещества, содержащие свинец; Y — вещество, содержащее азот.

9.23. Оранжевое вещество A при обработке разбавленным раствором HNO_3 разлагается с образованием осадка C коричнево-бордового цвета и раствора соли B . Осадок C окисляет соль $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ с образованием раствора соединения L малинового цвета.

При обработке вещества A концентрированной соляной кислотой образуется малорастворимое белое вещество D , которое реагирует с избытком хлора в присутствии хлорида аммония с образованием желтого осадка E . Тяжелую маслянистую жидкость H можно получить, обрабатывая на холоду осадок E концентрированной серной кислотой. При взаимодействии с водой вещество H разлагается на вещество D и желто-зеленый газ F . При сжигании в атмосфере газа F избытка простого вещества G получается твердое вещество I , образующее с избытком раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ желтый раствор вещества J . При добавлении к раствору J раствора HCl , выделяется осадок K оранжевого цвета.

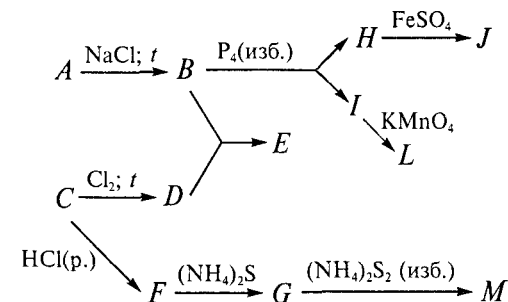
Напишите уравнения реакций согласно схеме:



9.24. Крайне неустойчивое белое кристаллическое вещество A (промежуточный продукт синтеза серной кислоты нитрозным способом) реагирует с твердым NaCl при нагревании с образованием легкокипящей жидкости B красно-бурого цвета. При хлорировании простого вещества серого цвета C образуется жидкость D , которая реагирует с веществом B (в среде тетрахлорметана CCl_4) с образованием вещества E желтого цвета, а при растворении вещества C в соляной кислоте образуется раствор соли F . При добавлении к этому раствору сульфида аммония выпадает осадок G коричневого цвета, растворимый в избытке дисульфида аммония

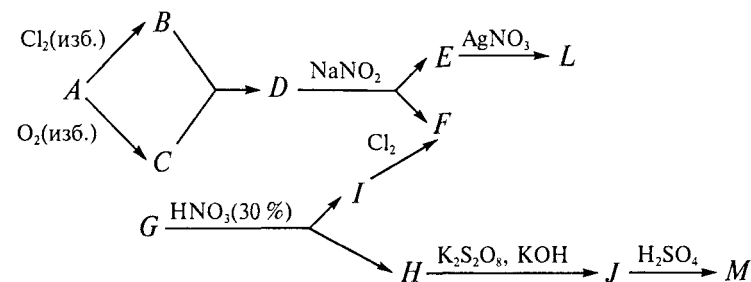
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Вещество B также взаимодействует с избытком белого фосфора с образованием бесцветного газа H и бесцветной жидкости I . При пропускании газа H через раствор сульфата железа(II) окраска раствора становится бурой из-за образования вещества J . Жидкость I обесцвечивает раствор перманганата калия, при этом среди продуктов реакции газообразных веществ и осадков нет.

Напишите уравнения реакций согласно схеме:



9.25. Продукты хлорирования B и окисления C простого вещества темно-красного цвета A реагируют друг с другом с образованием бесцветной жидкости D , которая взаимодействует с твердым NaNO_2 при нагревании. Одним из продуктов этой реакции является соль E , образующая желтый осадок L с нитратом серебра. Другой продукт реакции — легкокипящая жидкость F красно-бурого цвета. При растворении металла G в 30%-й азотной кислоте образуется раствор соли H и выделяется газ I , который реагирует с хлором в присутствии катализатора с образованием вещества F . Соль H окисляется $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии KOH с образованием буро-красного вещества J , при воздействии на которое раствором серной кислоты выделяется бесцветный газ M .

Напишите уравнения реакций согласно схеме:



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

10.1. Какими способами получают соединения азота с водородом: аммиак, гидразин, гидросиламин, азидоводород? Охарактеризуйте их восстановительные свойства. Какие из этих веществ проявляют окислительную активность? Приведите примеры реакций.

10.2. Напишите уравнения реакций цинка и меди с азотной кислотой различной концентрации: 2, 10, 60, 100 %.

10.3. Известно, что в ряду элементов P, As, Sb, Bi устойчивость соединений в высшей степени окисления уменьшается. Укажите, каковы, на ваш взгляд, причины, обуславливающие такую закономерность. Приведите пример другой группы Периодической системы, для соединений элементов которой выполняется такая же закономерность. Подтвердите ее уравнениями не менее трех химических реакций.

10.4. Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса:

- а) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 б) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$
 в) $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 г) $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 д) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
 е) $\text{KBiO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

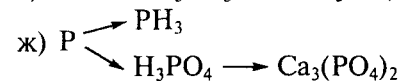
10.5. Осуществите следующие превращения:

- а) $\text{Bi} \rightarrow \text{KBiO}_3$
 б) $\text{SbCl}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$
 в) $\text{NaAsO}_2 \rightarrow \text{As}$
 г) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{BiCl}_3$

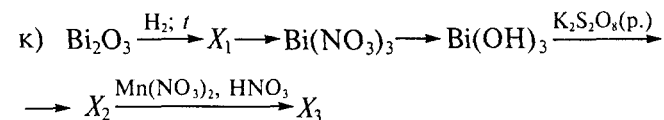
10.6. Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):

- а) $\text{N}_2 \begin{cases} \rightarrow \text{NH}_3 \\ \rightarrow \text{HNO}_3 \end{cases}$
 б) $\text{NH}_2\text{OH} \begin{cases} \rightarrow \text{N}_2 \\ \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{cases} \rightarrow \text{CrN}$
 в) $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaN}_3$

- г) $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$
 д) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}$
 е) $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$



- з) $\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$
 и) $\text{SbCl}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$



10.7. Раствор NH_4Br в жидком аммиаке проявляет кислотные свойства. Напишите уравнения реакций такого раствора с соединениями: а) K_3As ; б) Mg_2Si .

10.8. В трех закрытых сосудах находятся продукты взаимодействия соединений NOCl , PCl_3 , BiCl_3 с водой. Выполните следующие задания:

а) объясните, какова реакция среды (щелочная, нейтральная или кислая) получившихся растворов; напишите уравнения реакций указанных веществ с водой;

б) укажите, какие процессы протекают при взаимодействии этих веществ с раствором NaOH ; напишите уравнения реакций;

в) объясните, как меняется кислотно-основный характер гидратов оксидов элементов в ряду $\text{N}(\text{III})\text{—P}(\text{III})\text{—Bi}(\text{III})$;

г) приведите примеры реакций, в которых соединения NaNO_2 , Na_2HPO_3 , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ проявляют окислительные свойства; напишите уравнения реакций.

10.9. В трех бюксах находятся оксиды P_4O_6 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 . Выполните следующие задания:

а) напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии этих соединений с раствором NaOH ;

б) укажите, как меняется кислотно-основный характер оксидов в этом ряду; приведите примеры реакций, в которых оксиды P_4O_6 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 проявляют окислительные свойства; напишите уравнения реакций.

10.10. В трех сосудах находятся соли KPO_3 , KSbO_3 , KBiO_3 . Выполните следующие задания:

а) напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии этих веществ с раствором HNO_3 ;

б) объясните, как меняется устойчивость гидратов оксидов элементов $\text{P}(\text{V})\text{—Sb}(\text{V})\text{—Bi}(\text{V})$ в водном растворе;

в) приведите примеры реакций, в которых соединения KPO_3 , $KSbO_3$, $KBiO_3$ проявляют окислительные свойства; напишите уравнения реакций.

10.11. В четырех пробирках без этикеток находятся растворы солей NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 , $Na_2H_2P_2O_7$, Na_2CO_3 . Для данной ситуации выполните следующие задания:

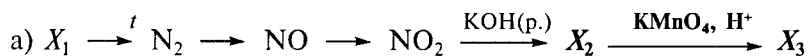
а) предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки;

б) напишите последовательно уравнения всех предложенных вами реакций и укажите, на основании каких свойств вы распознали каждую из солей;

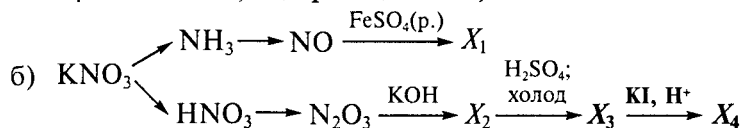
в) укажите, как меняются окислительно-восстановительные свойства в ряду $H_3PO_4 - H_3PO_3 - H_3PO_2$;

г) изобразите графические формулы анионов этих кислот.

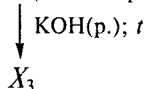
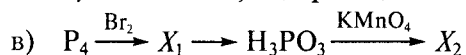
10.12. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



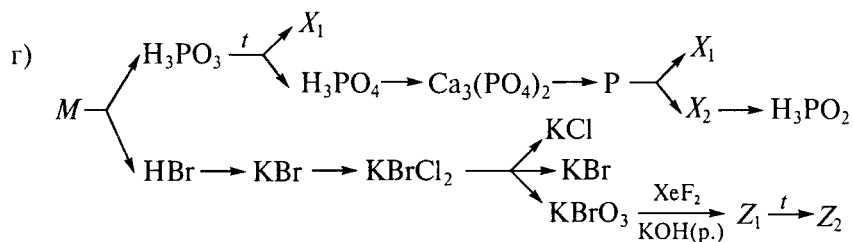
где X_i — вещества, содержащие азот;



где X_i — вещества, содержащие азот;

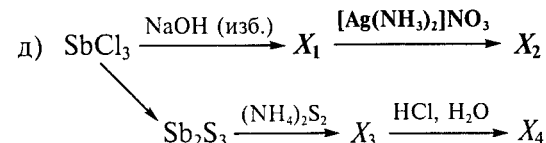


где X_i — вещества, содержащие фосфор;

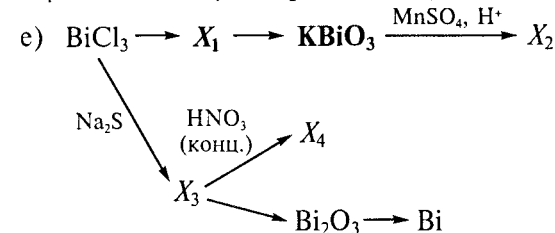


где X_i — вещества, содержащие фосфор; Z_i — вещества, содержащие бром; M — вещество, содержащее фосфор и бром;

* Для реакций, выделенных жирным шрифтом, напишите электронно-ионные полуреакции.

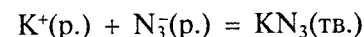
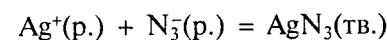


где X_i — вещества, содержащие сурьму;



где X_i — вещества, содержащие висмут.

10.13. Определите направление протекания химических реакций:

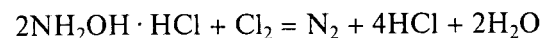


используя следующие данные:

Вещество	$Ag^+(p.)$	$N_3^-(p.)$	$K^+(p.)$	$AgN_3(тв.)$	$KN_3(тв.)$
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	77	348	283	378	77

Вычислите произведение растворимости труднорастворимой соли.

10.14. При пропускании избытка хлора через водный раствор хлорида гидросиламмония возможно протекание следующей реакции:



Определите значение $\Delta_f G_{298}^\circ$, используя следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$N_2(г.)$	0	200	$Cl_2(г.)$	0	223
$Cl^-(p.)$	-167	57	$H_2O(ж.)$	-286	70
$NH_3OH^+(p.)$	-98	167			

Зная, что $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ В, оцените значение $E^\circ(N_2/NH_3OH^+)$. Используя данные предыдущего расчета и значение $E^\circ(N_2/NH_4^+) = 0,275$ В, определите $E^\circ(NH_3OH^+/NH_4^+)$.

10.15. При взаимодействии подкисленного раствора перманганата калия с раствором нитрита калия интенсивная малиновая окраска раствора исчезает. Напишите уравнение реакции и выполните следующие задания:

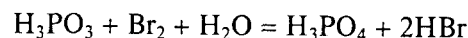
а) рассчитайте $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции и константу ее равновесия (считайте, что в растворе существует HNO_2), используя следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{HNO}_2(\text{р.})$	-119,2	152,7	$\text{Mn}^{2+}(\text{р.})$	-223,0	-75,0
$\text{MnO}_4^- (\text{р.})$	-543,0	191,0	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-286,0	70,0
$\text{NO}_3^- (\text{р.})$	-207,5	147,3			

б) оцените значение $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, используя результаты предыдущего расчета и учитывая, что $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ В}$;

в) рассчитайте, будет ли эта реакция термодинамически возможна при рН 4 (активности всех частиц в растворе, кроме ионов H^+ , примите равными 1).

10.16. При добавлении жидкого брома к раствору фосфористой кислоты возможно протекание реакции



Рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции и константу ее равновесия, используя следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р.})$	-1 308	-108	$\text{Br}_2(\text{р.})$	0	152
$\text{Br}^-(\text{р.})$	-141	83	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-286	70
$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{р.})$	-965	167			

Зная, что $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087 \text{ В}$, оцените значение потенциала $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3)$. Используя данные предыдущего расчета и значение $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0,39 \text{ В}$, определите $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2)$.

10.17. Проанализируйте приведенный на рис. 21 фрагмент диаграммы Фроста для фосфора при рН 0 и выполните следующие задания:

а) определите, устойчив ли фосфор к диспропорционированию на PH_3 и H_3PO_3 в стандартных условиях; напишите уравнение реакции; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции;

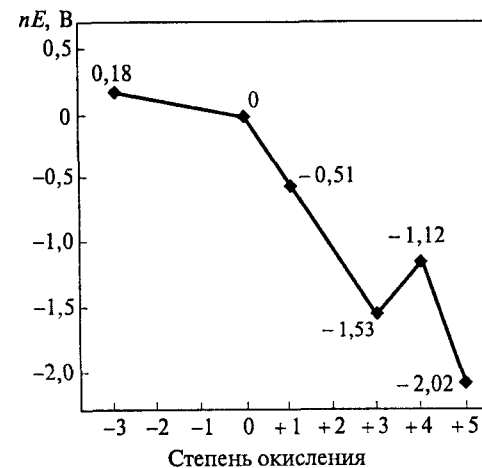


Рис. 21. Фрагмент диаграммы Фроста для фосфора при рН 0 (указаны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

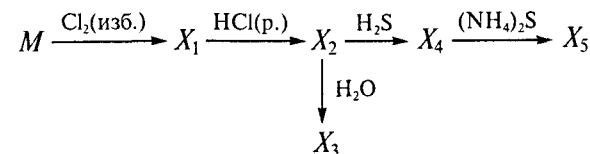
б) определите термодинамическую возможность взаимодействия фосфорноватистой кислоты с хлоридом никеля(II) при стандартных условиях, если $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,27 \text{ В}$; напишите уравнение реакции; расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции;

в) используя уравнение Нернста, определите, как изменится значение ЭДС реакции при повышении рН на две единицы; ответ подтвердите расчетом; активности всех ионов в растворе, кроме ионов H^+ , считайте равными 1;

г) оцените значения $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2)$, $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_2/\text{P})$;

д) определите, устойчива ли в стандартных условиях фосфорноватистая кислота к диспропорционированию (укажите продукты диспропорционирования); рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ возможной реакции.

10.18. Осуществите следующие превращения:



где $M = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$.

Как вы думаете, можно ли по этим реакциям различить мышьяк, сурьму, висмут?

10.19. В препарате нитрата калия содержится изоморфная примесь. При прокаливании на газовой горелке 5,10 г этого препарата

выделилось 616 мл (н.у.) бесцветного газа *A*. При подкислении уксусной кислотой водного раствора остатка от прокалывания выделилось 112 мл (н.у.) бесцветного газа *B*, а раствор приобрел окраску. Для обесцвечивания образовавшегося раствора добавили щелочной раствор гидроксиламина. При этом выделилось 56 мл (н.у.) бесцветного газа *C*. При смешивании газов *A* и *B* произошло уменьшение объема смеси, и образовавшееся в ней окрашенное вещество при понижении температуры до 0 °С сконденсировалось в бесцветную жидкость. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

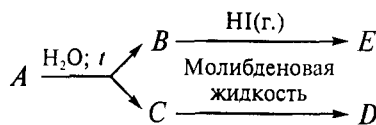
- напишите уравнения всех реакций;
- укажите примесь, содержащуюся в нитрате калия;
- определите процентное (по массе) содержание примеси в исходном препарате;
- используя метод молекулярных орбиталей, укажите, каковы магнитные (пара- или диамагнитные) свойства молекулы вещества *C*.

Считайте, что все реакции проходят количественно; растворимостью газов в воде можно пренебречь.

10.20. При растворении 3,0 г индивидуального оксида фосфора *A* в горячей воде выделился газ *B* и образовался раствор *C*. При добавлении к раствору *C* молибденовой жидкости выделилось 78,18 г желтого осадка *D* в расчете на безводную соль. Газ *B* при смешивании с газообразным иодоводородом образует 0,96 г бесцветных кристаллов *E*, разлагающихся водой.

Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

- определите состав оксида *A* и веществ *B—E*; изобразите структурную формулу оксида *A*;
- напишите уравнения всех реакций, протекающих по схеме:

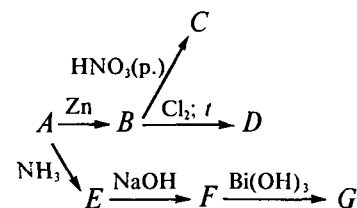


- подтвердите ваши выводы расчетом; вычислите объем (н.у.) выделившегося газа *B*.

10.21. При введении пластины металлического цинка в бесцветный раствор хлорида металла *A* выпадает темно-серое вещество *B*, растворяющееся в очень разбавленной азотной кислоте с образованием раствора соли *C*. При хлорировании вещества *B* газообразным хлором при нагревании образуется жидкость *D*. Если к раствору *A* добавить раствор аммиака, выпадает белый осадок *E*, растворяющийся в избытке раствора NaOH с образованием бесцветного раствора соединения *F*. При добавлении к последнему

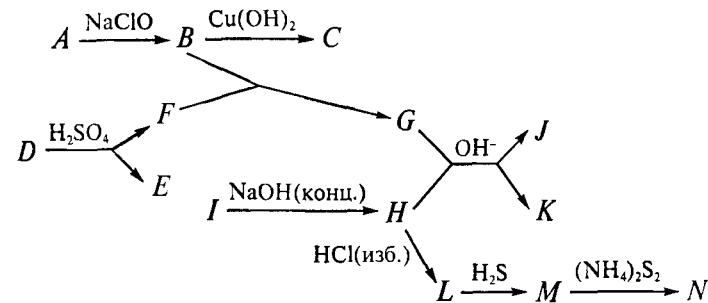
свежеосажденного гидроксида $Bi(OH)_3$ выпадает темно-серый осадок *G*.

Определите вещества *A—G*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



10.22. Газ *A* с резким запахом реагирует с раствором NaClO (в присутствии желатина) с образованием бесцветной жидкости *B* (элементный состав соединений *A* и *B* совпадает). При взаимодействии вещества *B* с $Cu(OH)_2$ в щелочной среде выпадает красно-оранжевый осадок *C*. При обработке раствором H_2SO_4 соли калия *D* бурно-красного цвета (сильнейшего окислителя) выделяется бесцветный газ *E* и образуется раствор соли *F*. Если к полученному раствору соли *F* прибавить вещество *B*, то выпадает белый осадок *G*, который легко восстанавливается в щелочной среде раствором соединения *H*, полученного при растворении металла *I* в концентрированном растворе NaOH. При этом образуется осадок черного цвета *J* и раствор соединения *K*. При действии избытка соляной кислоты на раствор *H* образуется раствор *L*, при пропускании через который сероводорода выпадает осадок *M* коричневого цвета, растворимый в избытке дисульфида аммония.

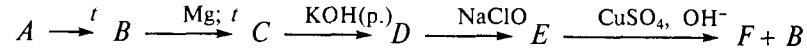
Определите вещества *A—N*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



10.23. При нагревании бесцветной аммонийной соли *A* выделяется бесцветный газ *B*, не поддерживающий горение. При пропускании газа *B* над магнием при температуре 600 °С образуется желто-зеленое вещество *C*, содержащее 72,26 мас. % магния. Вещество *C* реагирует с раствором KOH с выделением газа *D*. При

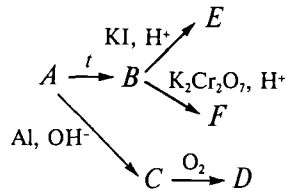
взаимодействии газа D с раствором NaClO в присутствии желатина можно выделить вещество E . При взаимодействии вещества E с сульфатом меди(II) в щелочной среде образуется красный осадок F и выделяется газ B .

Определите вещества A – F . Напишите уравнения реакций согласно схеме:



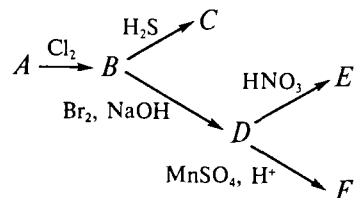
10.24. При термическом разложении натриевой соли A получена натриевая соль B . Подкисленный водный раствор соли B взаимодействует с иодидом калия. При добавлении крахмала к полученному раствору наблюдается синее окрашивание. Прибавление раствора B к подкисленному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вызывает изменение окраски раствора. При взаимодействии раствора соли A с алюминием в щелочной среде выделяется газ C , содержащий 17,65 мас. % водорода. Газ C реагирует с кислородом с образованием бесцветного газа D , не поддерживающего горения.

Определите вещества A – F . Напишите уравнения реакций согласно схеме:



10.25. При взаимодействии простого вещества A с газообразным хлором образуется белое вещество B . При пропускании сероводорода через раствор вещества B в воде образуется темно-коричневый осадок C , содержащий 18,71 мас. % серы. При взаимодействии вещества B с бромом в щелочной среде образуется вещество D . Вещество D реагирует с раствором HNO_3 с выделением газа E , поддерживающего горение лучинки. При взаимодействии вещества D с подкисленным раствором MnSO_4 цвет раствора меняется на малиново-розовый.

Определите вещества A – F . Напишите уравнения реакций согласно схеме:



11.1. Дайте определение понятия «аллотропия». Какие аллотропные модификации кислорода и серы вы знаете? Как их получают?

11.2. Укажите, сколько тройных точек содержится на фазовой диаграмме серы (рис. 22)? Равновесному сосуществованию каких фаз они соответствуют?

11.3. Как меняются физические и химические свойства простых веществ в ряду элементов O—S—Se—Te ? Приведите примеры.

11.4. Изобразите геометрическое строение пероксида водорода и энергетическую схему молекулярных орбиталей пероксидной группировки. Приведите примеры соединений, содержащих пероксидную группировку. Приведите примеры реакций, характеризующих их окислительные и восстановительные свойства в кислой и щелочной средах.

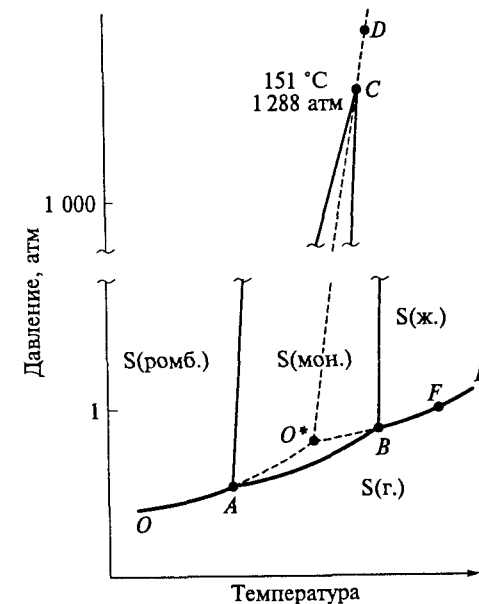
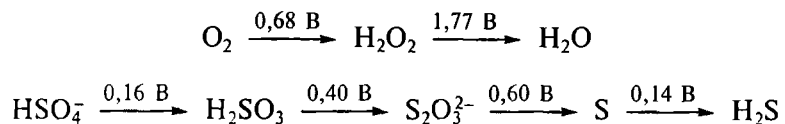
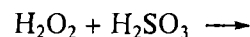


Рис. 22. Фазовая диаграмма серы

11.5. Используя диаграммы Латимера (рН 0):



определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции



Ответ подтвердите расчетом соответствующих потенциалов E° реакций. Напишите уравнение приведенной реакции и рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$.

11.6. Постройте схему молекулярных орбиталей иона O_2^+ и выполните следующие задания:

- вычислите кратность связи для частиц O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} ;
- расположите указанные частицы в порядке увеличения межъядерного расстояния;
- сравните значения первого потенциала ионизации частиц O_2 и O_2^+ ; ответ обоснуйте;
- укажите, какие из данных частиц парамагнитны;
- приведите пример гетероатомной частицы, состоящей из атомов элементов второго периода, изоэлектронной иону O_2^+ .

11.7. Вычислите значение рН, при котором начинается осаждение сульфида FeS ($\text{PP}(\text{FeS}) = 3,4 \cdot 10^{-17}$) сероводородом из кислого 0,001 М раствора FeSO_4 , если степень диссоциации соли равна 0,8; $K_a(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$; $K_a(\text{HS}^-) = 10^{-13}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1$ моль/л.

11.8. Определите значение рН, при котором осадок ZnS ($\text{PP}(\text{ZnS}) = 7,9 \cdot 10^{-24}$) начнет растворяться (концентрация ионов Zn^{2+} в растворе превысит 10^{-6} моль/л) при добавлении соляной кислоты ($K_a(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$; $K_a(\text{HS}^-) = 10^{-13}$; максимальная растворимость H_2S в воде 0,1 моль/л).

11.9. Укажите геометрические формы следующих ионов и молекул: S_2O , SF_2 , SOF_2 , SeCl_4 , TeCl_6^{2-} , SO_2 , SO_3 .

11.10. Определите типы следующих частиц в терминах модели Гиллеспи: SCl_4 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SF_4 . Укажите координационный полиэдр центрального иона. Сравните валентные углы в этих частицах с углами в правильных полиэдрах.

11.11. Приведите примеры галогенидов серы, при гидролизе которых образуется сера. Напишите уравнения реакций. Предложите способы их синтеза. Как можно очистить химическую посуду после синтеза галогенидов серы?

11.12. Предложите способ получения газообразного диоксида серы, используя в качестве единственного источника серы сульфат натрия. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения и ответьте на следующие вопросы:

- какое вещество образуется при взаимодействии газообразных диоксида серы и хлора в присутствии катализатора (камфоры);
- каково геометрическое строение молекулы этого вещества; сравните валентный угол с углом в правильном полиэдре; ответ поясните с точки зрения теории отталкивания электронных пар Гиллеспи.

11.13. Используя в качестве единственного источника серы сероводород, получите $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения. Напишите уравнение реакции избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с MnSO_4 в кислом водном растворе.

11.14. Используя в качестве единственного источника серы сульфид меди, получите NOHSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения. Напишите уравнения реакций NOHSO_4 с водой и щелочью.

11.15. В четырех пробирках без этикеток находятся разбавленные растворы, содержащие нитраты свинца, кадмия, марганца, серебра. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки, используя минимальное число реагентов. Напишите уравнения реакций.

11.16. В трех бюксах без этикеток находятся в виде порошков следующие химические соединения: TeO_2 , KClO_3 , Na_2SO_4 . Используя характерные реакции для каждого аниона, определите содержимое бюксов. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций; укажите условия их проведения. Предложите способ получения SO_2Cl_2 , используя в качестве единственного источника серы и хлора содержимое бюксов.

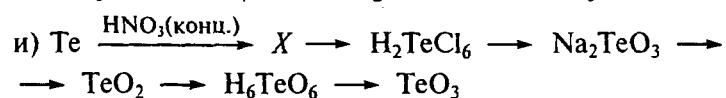
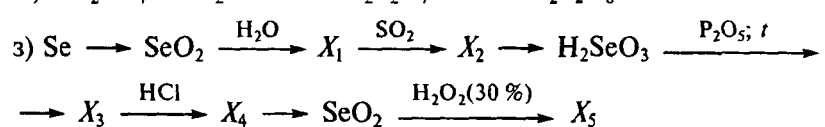
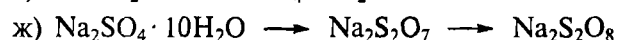
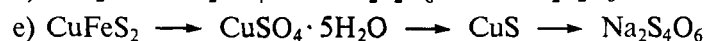
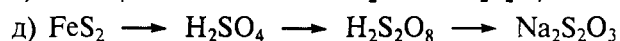
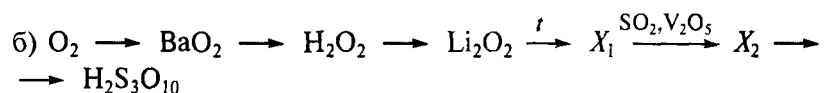
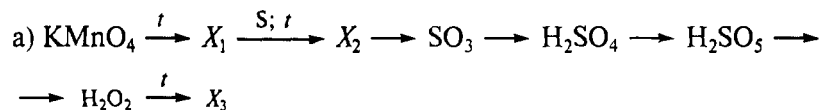
11.17. В четырех пробирках без этикеток находятся растворы, полученные в результате гидролиза соединений POCl_3 , NOCl , SOCl_2 и SO_2Cl_2 . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите последовательно уравнения всех предложенных вами реакций. Укажите, на основании каких свойств вы распознаете каждое из веществ. Изобразите геометрическое строение молекул POCl_3 и SO_2Cl_2 ; сравните окислительные свойства этих соединений.

11.18. В трех пробирках находятся водные растворы кислот $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, H_3PO_3 , H_2SeO_3 . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций (не менее одной реак-

ции для идентификации каждого вещества); укажите условия их проведения.

11.19. В четырех бюксах находятся твердые кристаллические вещества Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 . Используя характерные реакции для соединений элементов 14-й и 16-й групп Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

11.20. Осуществите следующие химические превращения (число стадий должно быть минимальное):



11.21. Осадок, выпавший при поглощении 1 л 0,01 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,0336 л (н.у.) оксида серы(IV), был отфильтрован и тщательно промыт водой. Напишите уравнение реакции и выполните следующие задания:

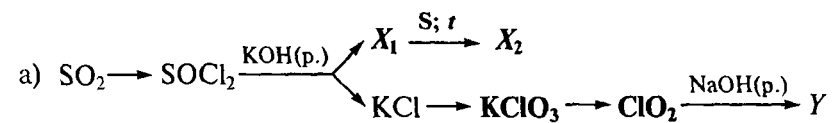
а) определите массу выпавшего в осадок BaSO_3 ($\text{PP}(\text{BaSO}_3) = 8 \cdot 10^{-7}$);

б) рассчитайте значение pH насыщенного раствора BaSO_3 ($K_a(\text{HSO}_3^-) = 6,3 \cdot 10^{-8}$; $\text{p}K_a = 7,2$).

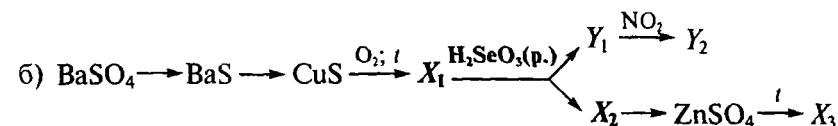
11.22. Напишите уравнения всех кислотно-основных равновесий, существующих в водном растворе KHSe ; укажите для них соответствующие пары кислот и оснований. Объясните, используя приведенные данные, в какую сторону смещены равновесия; оцените значение pH этого раствора: $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{Se}) = 3,77$; $\text{p}K_w = 14,0$; $\text{p}K_a(\text{HSe}^-) = 11,0$.

11.23. К 100 мл 0,01 М раствора NaOH добавили 0,111 г SeO_2 . Определите значение pH полученного раствора, если известно, что $K_a(\text{H}_2\text{SeO}_3) = 2,4 \cdot 10^{-3}$ ($\text{p}K_a = 2,62$); $K_a(\text{HSeO}_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_a = 8,32$). Напишите уравнения реакций для всех кислотно-основных равновесий в полученном растворе; укажите сопряженные пары кислот и оснований.

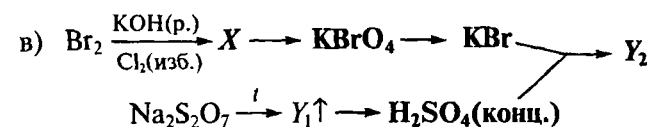
11.24. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



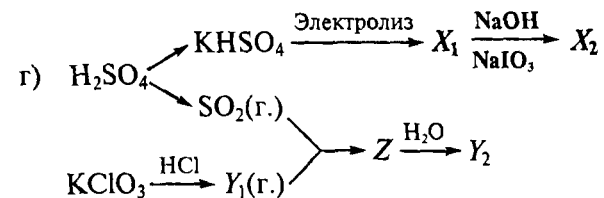
где X_i — вещества, содержащие серу; Y — вещество, содержащее хлор;



где X_i — вещества, содержащие серу; Y_i — вещества, содержащие селен;

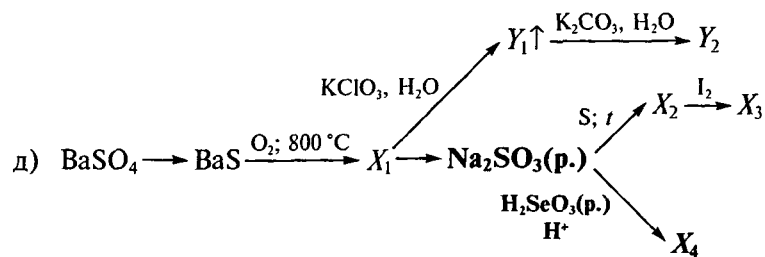


где X_i — вещество, содержащее бром; Y_i — вещества, содержащие серу;

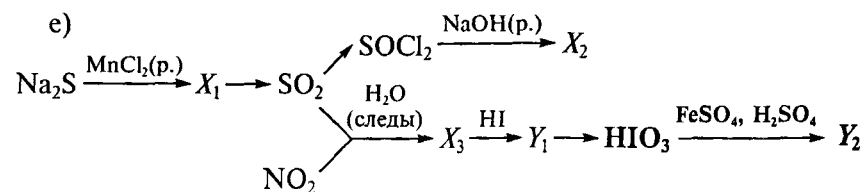


где X_i — вещества, содержащие серу; Y_i — вещества, содержащие хлор; Z — вещество, содержащее хлор и серу;

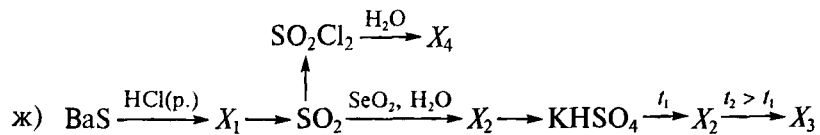
* Для стадии, показанной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.



где X_i — вещества, содержащие серу; Y_i — вещества, содержащие хлор;



где X_i — вещества, содержащие серу; Y_i — вещества, содержащие иод;



где X_i — вещества, содержащие серу.

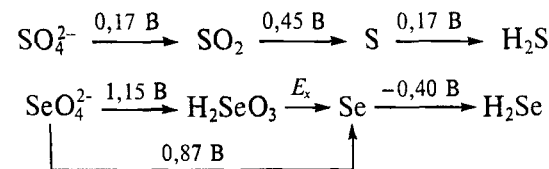
11.25. Какая из кислот: серная или сернистая является более сильным окислителем? Воспользуйтесь справочными термодинамическими данными. Ответ подтвердите примерами уравнений реакций.

11.26. Будет ли сера диспропорционировать с образованием H_2S и H_2SO_3 при pH 3 и температуре 40°C ? Считайте активности всех остальных веществ, участвующих в реакции, равными 1. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции, используя справочные термодинамические данные. Как меняется окислительная активность в ряду $\text{S} - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ в реакциях восстановления до H_2S ? Воспользуйтесь справочными термодинамическими данными. Ответ подтвердите примерами уравнений реакций.

11.27. Используя следующие данные: $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,40 \text{ В}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = 0,45 \text{ В}$, определите устойчива ли тиосульфатная кислота к диспропорционированию в стандартных условиях (pH 0) на H_2SO_3 и S . Напишите уравнение реакции диспропорционирования тиосульфатной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и выполните задания:

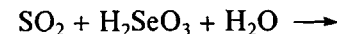
- рассчитайте константу равновесия этой реакции;
- определите область значений pH, в которой ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ устойчивы к диспропорционированию;
- объясните, почему тиосульфат натрия устойчив в растворе, образующемся при растворении кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде;
- рассчитайте равновесную концентрацию сернистой кислоты H_2SO_3 в растворе, полученном при подкислении 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до pH 1,5.

11.28. Проанализируйте следующие данные (pH 0):



и выполните задания:

- рассчитайте неизвестное значение E_x ;
- определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции



ответ подтвердите расчетом значений E° реакций;

- напишите уравнение реакции и рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$;
- укажите, как меняется окислительная активность в ряду $\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2$.

11.29. Используя приведенную на рис. 23 диаграмму Фроста для серы и теллура (pH 0), дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

- устойчивы ли дитионат-ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ к диспропорционированию до $\text{S}(\text{IV})$ и $\text{S}(\text{VI})$ в стандартных условиях; напишите уравнение возможной реакции;
- какой из халькогеноводородов: сероводород или теллуридоводород является более сильным восстановителем; ответ подтвердите уравнениями реакций;
- возможно ли взаимодействие иода в водном растворе (концентрация иода 0,015 моль/л) с газообразным SO_2 ($p = 1 \text{ атм}$) при температуре 0°C , если $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}$; считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции; почему для получения HI не используют концентрированную серную кислоту.

11.30. При кипячении раствора соли A с избытком серы образуется раствор соединения B . После перекристаллизации удалось выделить 20,5 г пентагидрата B . Оказалось, что водный раствор

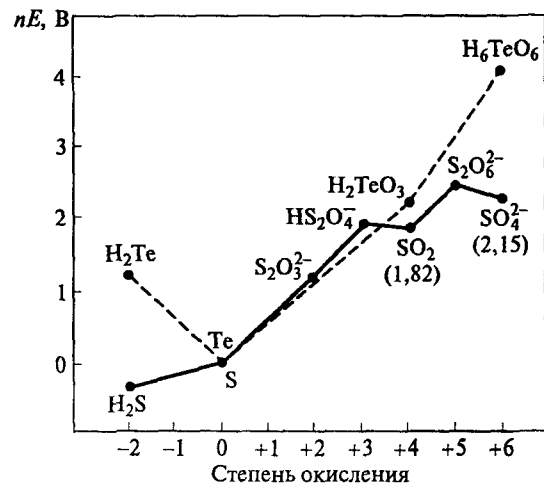
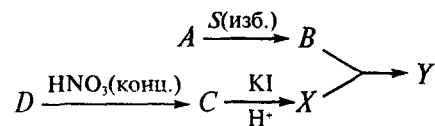


Рис. 23. Фрагмент диаграммы Фроста для серы и теллура рН 0 (в скобках указаны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

этого количества *B* может полностью прореагировать с продуктом *X* реакции 2,42 г некоторого вещества *C* с избытком подкисленного раствора *KI*. Известно, что вещество *C* можно получить при взаимодействии галогена *D* с концентрированной азотной кислотой (ответ подтвердите расчетом).

Определите вещества *A*, *B*, *C*, *D*, *X*, *Y*. Напишите уравнения всех реакций согласно схеме:

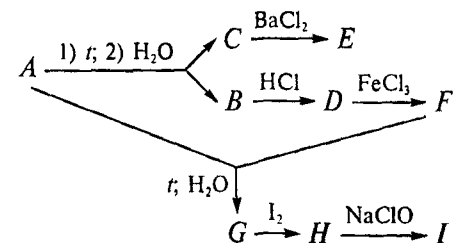


Объясните с точки зрения модели Гиллеспи геометрическое строение анионов *A*, *B*, *C* в водном растворе: определите координационный полиэдр, сравните углы между связями и длины связей в этих частицах.

11.31. При нагревании 12,6 г соли *A* происходит диспропорционирование с образованием солей *B* и *C*. Продукты диспропорционирования растворяют в воде. При подкислении полученного раствора соляной кислотой выделяется газ *D* с характерным запахом, а при добавлении избытка раствора $BaCl_2$ выпадает 17,5 г белого осадка *E*, не растворимого в кислотах. Газ *D* взаимодействует с раствором $FeCl_3$ с образованием слабоокрашенного осад-

ка *F*. При кипячении вещества *F* в растворе соли *A* образуется соединение *G*, обесцвечивающее иодную воду с образованием вещества *H*, содержащего иод. Соединение *H* взаимодействует с раствором $NaClO$.

Определите вещества *A–I* (ответ подтвердите расчетами). Напишите уравнения всех реакций согласно схеме:



Сколько граммов кристаллогидрата $NaClO \cdot 2,5H_2O$ необходимо взять для приготовления 100 мл 0,5 М раствора? Сколько миллилитров этого раствора потребуется для взаимодействия с веществом *F*?

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 17-Й ГРУППЫ

12.1. Объясните, почему фтороводородная кислота образует два ряда солей, например состава KF и KHF₂? Сопоставьте силу кислот HF и HCl. Назовите факторы, определяющие силу кислот (кислородсодержащих и безкислородных). Приведите примеры.

12.2. Как вы думаете, почему состав иодной кислоты отличается от состава хлорной и бромной кислот. Влияет ли это на свойства кислоты? Приведите подобные примеры для других групп. Сопоставьте кислотные и окислительные свойства в ряду HClO₄—HBrO₄—H₅IO₆.

12.3. Напишите уравнения реакций:

- а) $KBr + Cl_2 \xrightarrow{t}$
 б) $HCl + KMnO_4 \rightarrow$
 в) $Br_2(p.) + AgNO_3 \rightarrow$
 г) $KBr + H_2SO_4(конц.) \rightarrow$
 д) $KI + I_2(p.) \rightarrow$
 е) $I_2 + H_2S \rightarrow$
 ж) $HI + FeCl_3 \rightarrow$
 з) $F_2 + H_2O \rightarrow$
 и) $CaF_2 + H_2SO_4(конц.) \rightarrow$

12.4. Какое геометрическое строение согласно модели Гиллеспы имеют молекулы и ионы: BF₃, PF₃, XeF₂, SF₄, SF₆, ClF₃, PF₅, IF₅, CCl₄, PF₆⁻, AsF₄⁺?

12.5. Вычислите константы равновесия реакций термической диссоциации молекул галогенов при температуре 1 000 К и общем давлении 1 атм, если степень термической диссоциации (выраженная в долях единицы) для реакции X₂ = 2X составляет 3,5 · 10⁻⁴ (Cl₂), 2,3 · 10⁻³ (Br₂), 2,8 · 10⁻² (I₂). Как изменяется прочность молекул галогенов в ряду Cl₂—Br₂—I₂?

В чем проявляются особенности фтора по сравнению с другими галогенами? Проиллюстрируйте закономерность изменения окислительных свойств галогенов F₂—Cl₂—Br₂—I₂ на примере двух химических реакций. Для окислительно-восстановительных процессов напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

12.6. Вычислите энергию связей H—X в ряду галогеноводородов HF—HCl—HBr—HI, используя следующие данные:

X ₂	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Энергия диссоциации X ₂ , кДж/моль	432	155	238	190	149
NH	HF	HCl	HBr	HI	
Энергия образования NH, кДж/моль	-268	-93	-36	+26	

Как изменяется прочность связи в ряду галогеноводородов? Как изменяются восстановительные свойства в ряду галогеноводородов? Проиллюстрируйте выявленную закономерность на примере двух химических реакций. Для окислительно-восстановительного процесса напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

12.7. Предложите способ разделения раствора, содержащего нитраты меди, серебра и кальция. Выделите металлы в виде легких галогенсодержащих соединений. Напишите уравнения реакций; укажите условия их проведения.

12.8. Напишите уравнения реакций всех стадий процессов получения конечных продуктов из исходных:

- а) $CaF_2 \rightarrow SiF_4$
 б) $NaCl \rightarrow Cl_2O$
 в) $Br_2 \rightarrow KBrO_4$
 г) $KIO_3 \rightarrow KI_3$

12.9. В трех бюксах находятся твердые вещества: K₂SiF₆, KCl, KClO₄. Предложите химический способ определения содержимого каждого бюкса.

Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества); укажите условия их проведения.

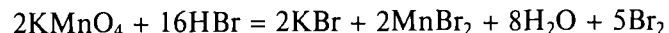
12.10. В четырех пробирках без этикеток находятся растворы четырех солей: NaClO, KClO₃, NaClO₄, NaNO₃. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите последовательно уравнения всех предложенных вами реакций и укажите, на основании каких свойств вы распознали каждую из солей. Укажите, как меняются окислительно-восстановительные свойства в ряду HClO—HClO₃—HClO₄.

12.11. Предложите способ получения бертолетовой соли, используя в качестве единственного источника хлора — хлорид натрия. Напишите уравнения, укажите условия протекания реакций. Как при помощи одной наглядной химической реакции распознать наличие примеси хлорида калия в продукте?

12.12. Какая из кислот: иодноватая или иодная является более сильным окислителем? Воспользуйтесь справочными термодинамическими данными. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

12.13. Будет ли иод взаимодействовать с азотной кислотой при pH 1 и температуре 77 °C, если $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,78 \text{ В}$? Считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции, используя справочные термодинамические данные. Почему для получения иодноватой кислоты используют дымящую азотную кислоту?

12.14. При взаимодействии перманганата калия и бромоводородной кислоты в растворе может протекать реакция



Для данной реакции выполните следующие задания:

а) рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$, используя следующие данные:

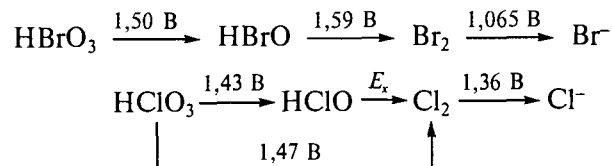
Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{MnO}_4^- (\text{p.})$	-543	191	$\text{Br}_2 (\text{ж.})$	0	152
$\text{Br}^- (\text{p.})$	-131	83	$\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	-286	70
$\text{Mn}^{2+} (\text{p.})$	-223	-75			

б) вычислите константу равновесия реакции;

в) зная, что $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087 \text{ В}$, оцените значение потенциала $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$;

г) оцените, при каком максимальном значении pH термодинамически вероятно окисление бромоводородной кислоты перманганатом калия.

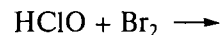
12.15. Проанализируйте следующие данные (pH 0):



и выполните следующие задания:

а) рассчитайте неизвестное значение E_x ;

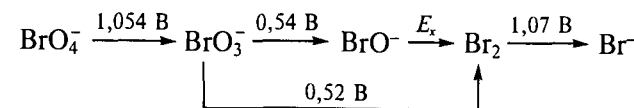
б) определите, каковы термодинамически наиболее вероятные продукты реакции



ответ подтвердите расчетом соответствующих значений E° реакций;

в) напишите уравнение реакции и рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$;
г) укажите, как меняются окислительные свойства в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$.

12.16. Проанализируйте диаграмму Латимера (pH 14):



и выполните следующие задания:

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

б) назовите термодинамически наиболее вероятные продукты диспропорционирования иона BrO^- в щелочной среде;

в) напишите уравнение этой реакции диспропорционирования; рассчитайте значение $\Delta_r G_{298}^\circ$;

г) укажите, как изменяется устойчивость к диспропорционированию в ряду $\text{ClO}^- - \text{BrO}^- - \text{IO}^-$.

12.17. Используя приведенную на рис. 24 диаграмму Фроста для хлора и брома (pH 14), дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

а) будут ли взаимодействовать в стандартных условиях ионы BrO_4^- и ClO_3^- ; напишите уравнение возможной реакции;

б) какой из ионов: хлорид или бромид является более сильным восстановителем; ответ подтвердите уравнениями реакций;

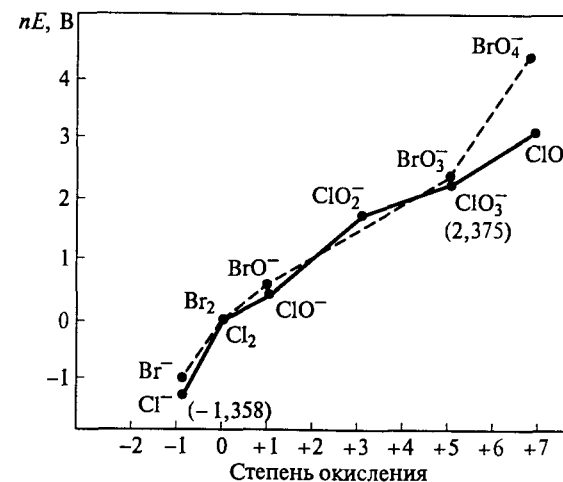
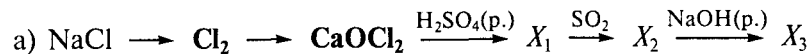


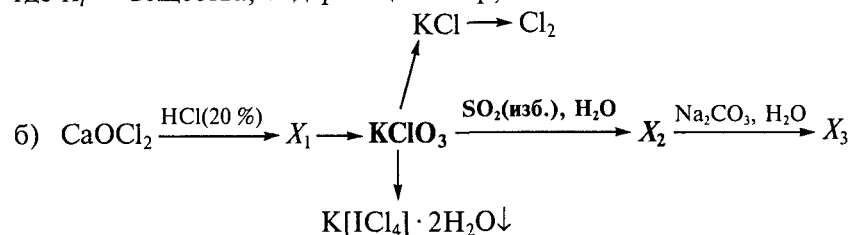
Рис. 24. Фрагмент диаграммы Фроста для хлора и брома при pH 14 (в скобках даны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

в) будет ли газообразный хлор ($p = 1$ атм) взаимодействовать с раствором КОН при $p_{\text{ОН}} 5$ и температуре 60°C (считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1); ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции; почему для получения бертолетовой соли используют концентрированный раствор КОН.

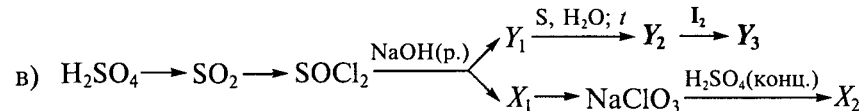
12.18. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



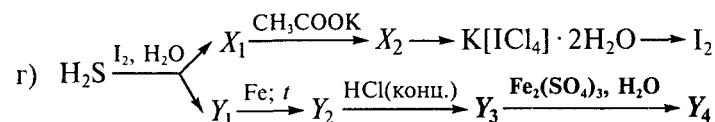
где X_i — вещества, содержащие хлор;



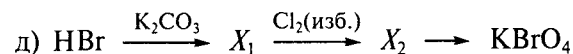
где X_i — вещества, содержащие хлор;



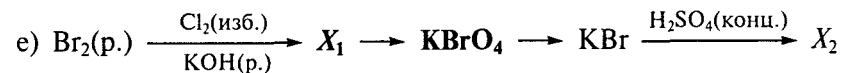
где X_i — вещества, содержащие хлор; Y_i — вещества, содержащие серу;



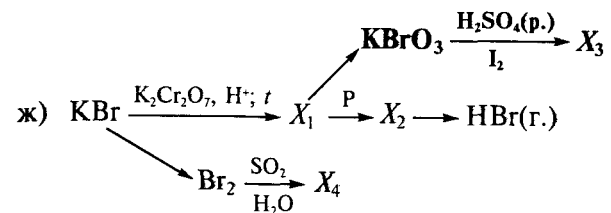
где X_i — вещества, содержащие иод; Y_i — вещества, содержащие серу;



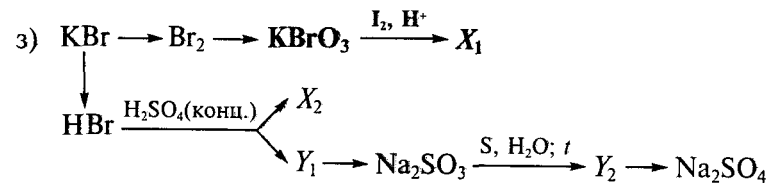
где X_i — вещества, содержащие бром;



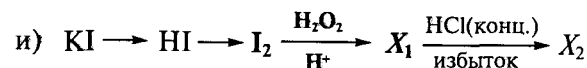
где X_i — вещества, содержащие бром;



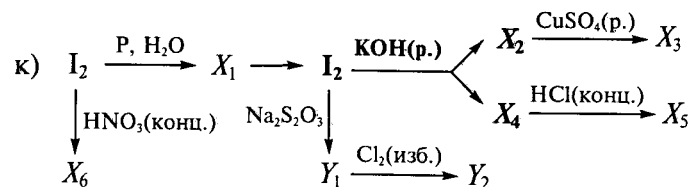
где X_i — вещества, содержащие бром;



где X_i — вещества, содержащие бром; Y_i — вещества, содержащие серу;



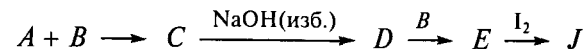
где X_i — вещества, содержащие иод;



где X_i — вещества, содержащие иод; Y_i — вещества, содержащие серу.

12.19. При взаимодействии простых веществ A и B , находящихся в одной группе Периодической системы, образуется газообразное вещество C . Пропускание вещества C через избыток раствора NaOH приводит к образованию единственного продукта D . При кипячении раствора D с веществом B получают раствор соли E , которая в стандартных условиях может быть выделена из раствора в форме пентагидрата. Полученные кристаллы массой $4,96$ г полностью взаимодействуют с раствором, содержащим $2,54$ г иода.

Определите вещества $A—J$. Напишите уравнения реакций согласно схеме (ответ подтвердите расчетом):

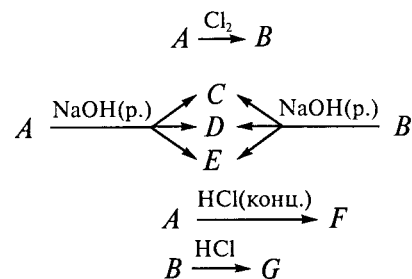


* Для реакции, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

Объясните с точки зрения модели Гиллеспи строение молекулы вещества *C* и анионов веществ *D* и *E*, присутствующих в их водных растворах: определите координационный полиэдр, сравните валентные углы и относительные длины связей в этих частицах.

12.20. При взаимодействии 4 г темно-красного вещества *A* с избытком хлора образуется 5,74 г желтых кристаллов *B*. Процессы гидролиза веществ *A* и *B* в присутствии раствора гидроксида натрия происходят с образованием одинаковых продуктов *C*, *D*, *E*, в то время как взаимодействие с концентрированным раствором HCl приводит к образованию различных продуктов (*F* — в случае *A*, *G* — в случае *B*).

Определите вещества *A–G* (*A* — межгалогенное соединение). Напишите уравнения реакций согласно схеме (ответ подтвердите расчетом):



Объясните с точки зрения модели Гиллеспи строение изолированной молекулы вещества *B* и анионов веществ *F* и *G*, присутствующих в их водных растворах. Укажите координационный полиэдр и сравните углы между связями в этих частицах.

12.21. При растворении хлора в воде при температуре 25 °С общее содержание хлора соответствует 0,76 мас. %. Напишите уравнение реакции и выполните следующие задания:

а) рассчитайте константу равновесия, если $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$, $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ В}$;

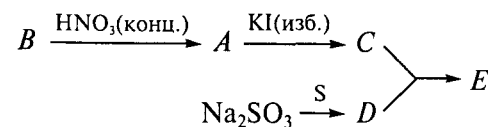
б) рассчитайте значение рН «хлорной воды» ($\rho = 1 \text{ г/мл}$);

в) определите, будет ли выпадать осадок AgCl ($\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$), если к 100 мл «хлорной воды» добавить 1 мл 0,2 М раствора AgNO_3 .

12.22. Белое кристаллическое вещество *A* получают по реакции галогена *B* с избытком концентрированной азотной кислоты. При взаимодействии 1,69 г вещества *A* с избытком концентрированного раствора KI , подкисленного серной кислотой, образуется соль *C*, водный раствор которой имеет темно-коричневую окраску. На титрование полученного раствора потребовалось 57,8 мл

1 М раствора соли *D*, которую получают кипячением избытка серы с раствором сульфита натрия.

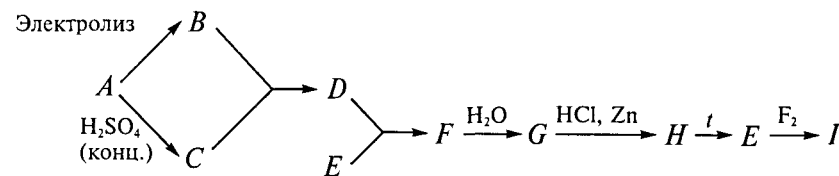
Определите вещества *A–E*. Напишите уравнения реакций согласно схеме (ответ подтвердите расчетом):



Объясните с точки зрения модели Гиллеспи геометрическое строение анионов веществ *A*, *C*, *D* в водном растворе: укажите координационный полиэдр, сравните углы между связями и относительные длины связей в этих частицах.

12.23. В результате электролиза водного раствора соли *A* без диафрагмы образуется соединение *B*. При количественном протекании электролиза масса получившегося продукта *B* в 1,64 раза больше массы вещества *A* (подтвердите расчетом). Сухая соль *A* реагирует с концентрированной серной кислотой с выделением газа *C*, водный раствор которого взаимодействует с веществом *B* с образованием газа *D*. При горении простого вещества *E*, имеющего металлический блеск, в недостатке газа *D* образуется твердое вещество *F*, при взаимодействии которого с водой выпадает белый осадок *G*. Если к этому веществу прилить соляную кислоту и добавить цинк, то выделяется газ *H*, при термическом разложении которого снова выделяется вещество *E*. При фторировании вещества *E* образуется маслянистая жидкость *I*.

Определите вещества *A–I*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



и выполните следующие задания:

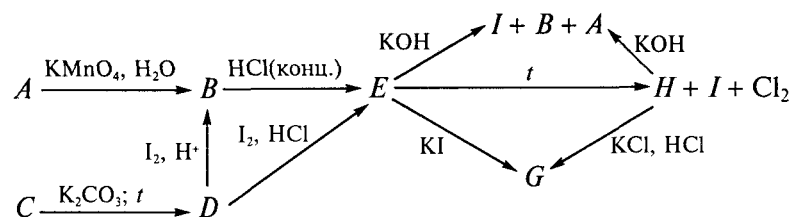
а) нарисуйте схему молекулярных орбиталей молекулы фтора F_2 ; вычислите кратность связи в молекуле; какими свойствами: парамагнитными или диамагнитными обладает молекула фтора;

б) опишите строение молекулы *F* в терминах модели Гиллеспи: укажите координационный полиэдр центрального атома, сравните валентные углы в молекуле с углами в правильном полиэдре;

в) раствор, содержащий 5,3 г хлорида калия в 100 г воды, начинает замерзать при температуре $-2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; определите кажущуюся степень диссоциации KCl , если криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

12.24. При кипячении белого кристаллического вещества A с раствором KMnO_4 образуется вещество B , которое можно выделить при охлаждении раствора. Соль B получается и при взаимодействии иода с подкисленным раствором соли D , которая образуется при кипячении K_2CO_3 с малорастворимой солью C , используемой как отбеливающее средство. Если соль D реагирует с иодом в среде концентрированной HCl , то выделяется желтое кристаллическое вещество E , которое можно также получить в результате взаимодействия соединения B с концентрированной HCl . При нагревании соли E образуются три вещества: белое кристаллическое вещество I , низкокипящая жидкость H , плотность паров которой по воздуху равна 5,6 (подтвердите расчетом) и хлор. Щелочной гидролиз соли E и жидкости H приводит к образованию одних и тех же продуктов. Соль E реагирует с иодид-ионами с образованием оранжевого раствора соли G , который можно получить и при растворении вещества H в солянокислом растворе KCl . Соединения E и G имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав (соли — не кристаллогидраты), причем отношение молярных масс составляет $M_r(E)/M_r(G) = 1,3$ (подтвердите расчетом).

Определите вещества A — I . Напишите уравнения реакций согласно схеме:



и выполните следующие задания:

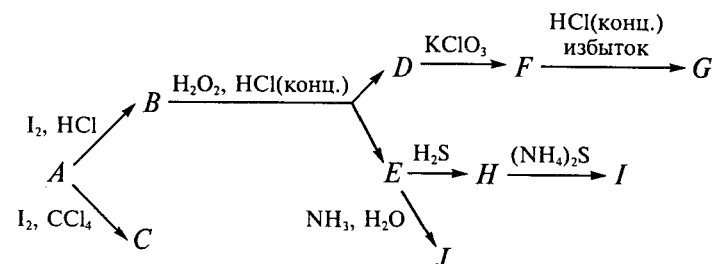
а) соль B образована кислотой средней силы; определите константу диссоциации этой кислоты, если pH 0,1 М раствора данной кислоты равен 1,17;

б) определите стандартный электродный потенциал (pH 14) восстановителя в реакции KMnO_4 с веществом A , если значение ЭДС этой реакции при pH 7 равно 0,467 В, а $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,59\text{ В}$ (pH 14);

в) опишите строение аниона соли G в терминах модели Гиллеспи: укажите координационный полиэдр центрального атома, сравните валентные углы в молекуле с углами в правильном полиэдре.

12.25. Простое вещество серого цвета A реагирует с иодом в среде HCl с образованием красных игольчатых кристаллов соединения B , а при избытке иода в неполярном растворителе образуются оранжевые кристаллы соединения C . Определите молекулярную массу вещества C , если температура кипения раствора, полученного при растворении 12,54 г вещества C в 100 г CCl_4 , на 1,06 градусов выше температуры кипения растворителя. (Эбулиоскопическая постоянная тетрахлорметана CCl_4 составляет 5,3.) Соединение B окисляется перекисью водорода в концентрированной соляной кислоте. При этом образуются простое вещество D и раствор E . Вещество D взаимодействует с KClO_3 с образованием соединения F , которое при реакции с избытком концентрированной HCl дает желтые кристаллы G . При прибавлении к раствору E раствора аммиака выпадает белый студенистый осадок J . Взаимодействие раствора E с раствором H_2S приводит к образованию золотисто-желтого осадка H , содержащего 35 мас. % серы (подтвердите расчетом), растворимого в сульфиде аммония.

Определите вещества A — J . Напишите уравнения реакций согласно схеме:



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 18-Й ГРУППЫ

13.1. Назовите природные источники гелия и аргона для промышленного получения газов. Где используют инертные газы? Напишите электронные конфигурации элементов 18-й группы. Чем обусловлена низкая химическая активность инертных газов?

13.2. Перечислите 3—4 различных способа получения соединений инертных газов. Приведите уравнения реакций.

13.3. По аналогии с другими газами (H_2S , SO_2), а также с галогенами Cl_2 , Br_2 , I_2 одноатомные инертные газы аргон, ксенон и криптон образуют с водой клатраты. Почему гелий и неон не образуют клатраты? Предскажите возможный состав клатратов инертных газов.

13.4. Каково геометрическое строение соединений XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_3 , XeO_4 ? Каковы валентные углы в молекулах этих соединений? Ответ поясните с точки зрения теории отталкивания электронных пар Гиллеспи. Для каждой из перечисленных молекул приведите примеры изоэлектронных частиц, построенных из элементов 16-й и 17-й групп.

13.5. Как протекает гидролиз гексафторида ксенона? Напишите уравнение реакции.

13.6. Приведите примеры реакций, в которых фториды ксенона являются:

- окислителями;
- донорами фторид-ионов;
- акцепторами фторид-ионов.

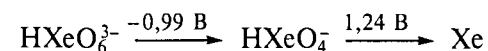
13.7. Известно, что при температуре 400°C реакция распада дифторида ксенона на простые вещества менее характерна, чем его диспропорционирование. Напишите уравнения реакций.

13.8. Известно, что возможность получения первого соединения, содержащего ксенон, была спрогнозирована Н. Бартлеттом в 1962 г. по аналогии с реакцией $\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = [\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$ с учетом близких значений первых потенциалов ионизации кислорода $I_1(\text{O}_2) = 1180 \text{ кДж/моль}$ и ксенона $I_1(\text{Xe}) = 1180 \text{ кДж/моль}$. Напишите формулу предполагаемого соединения.

13.9. Известно, что резкий запах дифторида ксенона во влажном воздухе вызван довольно большими концентрациями образу-

ющегося озона. Известно также, что если использовать для подтверждения образования кислой среды при гидролизе дифторида ксенона органический индикатор лакмус, то цвет раствора становится красным, а через некоторое время раствор обесцвечивается. Напишите уравнение реакции XeF_2 с водой. Какие продукты окисления воды могут образоваться в этой реакции? Предложите механизм реакции.

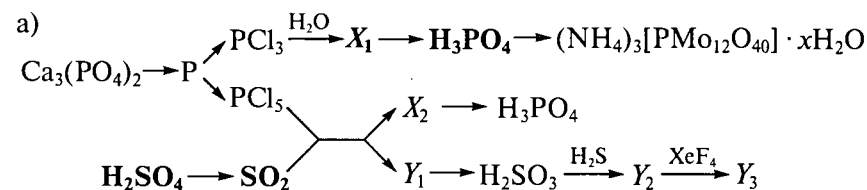
13.10. Используя диаграмму Латимера (рН 14):



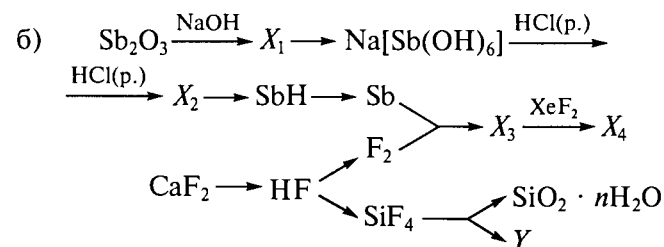
определите, устойчив ли к диспропорционированию ион HXeO_4^- .

13.11. Какие соединения ксенона можно использовать для окисления KBrO_3 до KBrO_4 ? Воспользуйтесь справочными термодинамическими данными. Какая среда способствует протеканию реакции?

13.12. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



где X_i — вещества, содержащие фосфор; Y_i — вещества, содержащие серу;



где X_i — вещества, содержащие сурьму; Y — вещество, содержащее кремний.

* Для реакций, выделенных жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 4-Й ГРУППЫ

14.1. Каковы особенности строения атомов переходных элементов; какие степени окисления они проявляют. Заполните таблицу — укажите значения потенциала ионизации кальция и переходных металлов от скандия до цинка (используйте материал учебника):

Элемент	Номер потенциала ионизации						
	1	2	3	4	5	6	7
Ca			4 910	6 474	8 144	10 496	12 320
Sc				7 089	8 844	10 720	13 320
Ti					9 573	11 516	13 590
V						12 362	14 489
Cr							15 550
Mn							
Fe							
Co							
Ni							
Cu			3 554	5 326	7 709	(9 940)	(13 400)
Zn			3 832,6	5 730	7 970	10 400	12 900

Постройте график зависимости первого потенциала и суммы второго, третьего и четвертого потенциалов ионизации от порядкового номера элемента.

Проанализируйте данные таблицы и график и ответьте на следующие вопросы:

а) как объяснить общую тенденцию к возрастанию первого потенциала ионизации с ростом порядкового номера;

б) для каких элементов сумма двух первых потенциалов ионизации особенно велика; какую электронную конфигурацию имеют эти элементы в неионизированном состоянии и в форме одновалентного иона;

в) какие из элементов образуют ионы с зарядом +3 легче, чем их соседи; какова электронная конфигурация ионов M^{3+} ;

г) какие из элементов не образуют трехзарядных положительных ионов в химических соединениях;

д) какие элементы легче образуют ионы M^{4+} ; какой электронной конфигурацией обладает каждый такой ион;

е) какие из элементов не существуют в четырехвалентном состоянии;

ж) какова высшая степень окисления ванадия, хрома, марганца;

з) как объяснить происхождение характерных максимумов на графиках?

14.2. Радиусы положительных двухзарядных ионов и радиусы атомов (для координационного числа 12) кальция и переходных металлов первого периода составляют:

M	$r(M^{2+})$, нм	$r(M^0)$, нм	M	$r(M^{2+})$, нм	$r(M^0)$, нм
Ca	0,099	0,197	Fe	0,077	0,126
Sc	—	0,162	Co	0,072	0,125
Ti	0,072	0,147	Ni	0,068	0,124
V	0,065	0,134	Cu	—	0,128
Cr	—	0,128	Zn	0,074	0,134
Mn	0,082	0,127			

Проанализируйте приведенные данные и выполните задания.

1. Ионные радиусы — это радиусы, найденные для простых оксидов со структурой типа NaCl. Как вы думаете, почему ионные радиусы некоторых элементов не приведены в таблице. Постройте график зависимости ионных радиусов от порядкового номера. Объясните форму графика.

2. Атомные радиусы бора, азота и кремния равны 0,080, 0,074 и 0,117 нм соответственно. Считая, что атомы являются твердыми шарами, определите, могут ли атомы бора занимать тетраэдрические пустоты в решетке, соответствующей плотнейшей упаковке из атомов ванадия. Могут ли атомы азота внедриться в какую-либо из плотнейших упаковок из атомов металлов? Насколько необходимо сместить от первоначального положения атомы кобальта при их плотнейшей упаковке, чтобы в образовавшиеся пустоты могли проникнуть атомы кремния?

14.3. Какой наибольший заряд может иметь катион титана в водном растворе?

14.4. Чем объяснить близость атомных и ионных радиусов циркония и гафния?

14.5. Почему торий причисляют к семейству актиноидов? Каковую электронную конфигурацию имеет торий в основном состоянии?

14.6. Какие вещества образуются при гидролизе хлоридов элементов подгруппы титана?

14.7. Как перевести в растворимое состояние оксиды TiO_2 и ZrO_2 ?

14.8. Рассмотрите спектр поглощения раствора Ti(III) (например, комплекса TiCl_6^{3-}) в видимой области и выполните следующие задания:

а) составьте диаграмму расщепления d -подуровня этого комплекса;

б) укажите, какому электронному переходу соответствует наблюдаемое поглощение;

в) объясните, как рассчитать параметр расщепления кристаллическим полем.

14.9. Почему раствор Ti(III) в соляной кислоте имеет синий цвет, а в серной кислоте — сиреневый?

14.10. Как качественно обнаружить присутствие ионов Ti(IV) в растворе?

14.11. Напишите уравнения химических реакций, которые описывают следующие операции:

1) открывают ампулу с тетрахлоридом титана, наблюдают образование дыма (мгновенно, при контакте с воздухом);

2) содержимое ампулы переносят в колбу с концентрированной соляной кислотой; при этом образуется бесцветный раствор, содержащий комплексный ион;

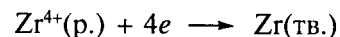
3) к полученному раствору добавляют металлический цинк; окраска раствора становится сине-фиолетовой;

4) к этому раствору медленно добавляют водный раствор щелочи до щелочной реакции; происходит образование осадка серофиолетового цвета;

5) осадок отфильтровывают и обрабатывают сначала азотной кислотой, затем — разбавленной щелочью; образуется белое твердое вещество;

б) полученное вещество высушивают и сплавляют с эквимольным количеством оксида магния; при этом образуется сложный оксид.

14.12. Окислительно-восстановительный потенциал полуреакции



составляет $E^\circ = -1,5$ В. Назовите хорошо известный элемент, который склонен реагировать с водой так же, как цирконий.

14.13. Сравните комплексные ионы:

а) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;

б) $[\text{VCl}_4]^-$ и $[\text{VCl}_6]^{3-}$;

в) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$

и выполните следующие задания:

• укажите полное электронное строение центральных ионов в этих комплексах;

• изобразите на диаграммах расщепленных d -орбиталей (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте ЭСКП;

• укажите, какой из приведенных комплексов имеет большую энергию расщепления Δ ; объясните, почему;

• назовите причину различной окраски соединений, содержащих эти ионы;

• рассчитайте магнитный момент соединений;

• изобразите по методу валентных связей распределение электронов; укажите тип гибридизации орбиталей центральных атомов;

• объясните, инертными или лабильными будут эти ионы в реакциях обмена лигандами.

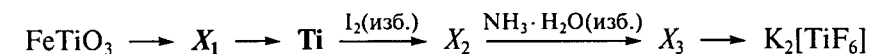
14.14. Какие из перечисленных частиц: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, $[\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с наибольшей вероятностью будут существовать в водном растворе?

14.15. Смесь соединений CaTiO_3 и ZrSiO_4 обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Напишите уравнения происходящих при этом реакций. Предложите дальнейший путь разделения соединений титана и циркония и получения чистых металлов. Напишите уравнения реакций; укажите условия их проведения.

14.16. В бюксе находится смесь TiO_2 и PbO_2 . Как отделить химическим путем соединения свинца и титана друг от друга? Приведите по два примера, подтверждающих сходство и различие свойств соединений TiO_2 и PbO_2 .

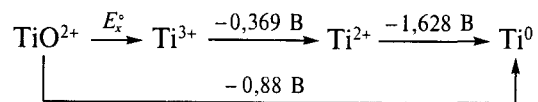
14.17. Определение молекулярной массы показывает, что в кипящем бензоле тетраэтилат титана существует в виде тримера. Каково возможное строение этого соединения в растворе? В кристаллическом состоянии тетраэтилат титана существует в виде тетрамера. Что можно сказать о его строении в этом состоянии?

14.18. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



* Для стадии, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

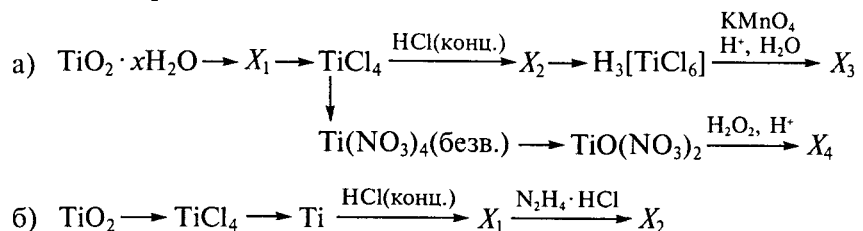
14.19. Проанализируйте диаграмму Латимера (рН 0):



и выполните следующие задания:

- рассчитайте неизвестное значение E_x° ;
- оцените термодинамическую возможность диспропорционирования ионов Ti(III) в водном растворе (рН 0) без доступа воздуха на ионы TiO^{2+} и Ti^{2+} ; ответ подтвердите расчетом значения $\Delta_r G^\circ$;
- укажите, будет ли хлорид TiCl_3 окисляться раствором хлорида железа(III) при рН 0, если $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$; ответ подтвердите расчетом значения $\Delta_r G^\circ$; напишите уравнение реакции.

14.20. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



14.21. Проанализируйте фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{KCl}-\text{TiCl}_3$ (рис. 25) и определите:

- состав образующегося в данной системе соединения X ;
- состав фаз, которые будут присутствовать в смеси, полученной из 2,98 г KCl и 1,54 г TiCl_3 , нагретой до 600°C .

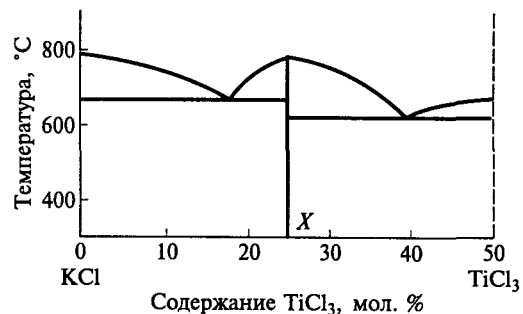


Рис. 25. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{KCl}-\text{TiCl}_3$

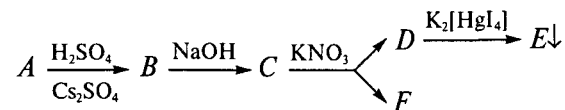
Предложите способ синтеза соединения X , используя в качестве единственного источника калия — KCl и титана — TiO_2 .

14.22. В трех пробирках находятся растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, VSO_4 . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения реакций для каждого соединения.

Предложите схему получения хлорида TiCl_4 , используя в качестве исходного вещества $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. Напишите уравнения предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

14.23. При растворении серебристо-серого металла A в разбавленной серной кислоте в присутствии Cs_2SO_4 и охлаждении полученного раствора выпадают красные кристаллы двойной соли B , содержащей 8,15 мас. % металла A . Эффективный магнитный момент соли B составляет 1,7 м.Б. При действии на раствор соли B щелочью выпадает фиолетовый осадок соединения C , обладающего сильнейшими восстановительными свойствами: восстанавливает ионы NO_3^- до вещества D , дающего с раствором $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ коричневое окрашивание (осадок E). Вещество C в этой реакции, окисляясь, образует бесцветное диамагнитное вещество F , химическая активность которого зависит от времени старения.

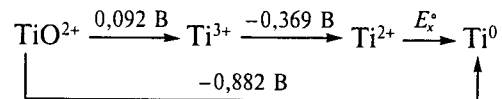
Определите металл A и соединения $B-F$, учитывая, что в соединении B катионы A^{n+} и Cs^+ окружены только атомами кислорода молекул кристаллизационной воды. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



и выполните следующие задания:

- определите, сколько полос должно наблюдаться в спектре поглощения вещества B ;
- рассчитайте ЭСКП иона A^{n+} в соединении B ;
- укажите полную электронную конфигурацию центрального атома комплексного иона A ;
- изобразите на диаграмме расщепленных d -орбиталей центрального атома комплексного иона A (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте ЭСКП;
- вычислите эффективный магнитный момент (чисто спиновой составляющей) комплексного иона A ;
- укажите, какой тип изомерии возможен для комплексного соединения состава B ; приведите формулы (где необходимо, структурные) всех изомеров.

14.24. Проанализируйте диаграмму Латимера (рН 0):

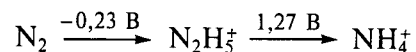


и выполните следующие задания:

а) оцените устойчивость ионов Ti(II) в водном растворе (рН 0) без доступа воздуха; ответ подтвердите расчетом E_r^* ;

б) укажите, устойчивы ли ионы Ti(III) к диспропорционированию; ответ поясните;

в) определите термодинамическую возможность взаимодействия ионов Ti(III) с ионами N_2H_5^+ , если известно, что



ответ подтвердите расчетом значения E_r^* ; напишите уравнение реакции.

15.1. Какой вывод можно сделать на основании резкого увеличения потенциала ионизации при переходе от иона V^{5+} к V^{6+} ?

15.2. Каким наибольшим зарядом может обладать в растворе простой катион ванадия? Легче или труднее образует катионы в водном растворе ниобий?

15.3. Почему атомные радиусы ниобия и тантала практически равны?

15.4. Какие из перечисленных веществ при стандартных условиях могут быть окислены ванадат-ионом: HCl , HBr , HI , H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , SnCl_2 , MnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$?

15.5. Почему амальгама цинка восстанавливает ванадаты до соединений ванадия(II), ниобаты — до трехвалентного состояния, но не действует на танталаты?

15.6. Какое вещество образуется при взаимодействии паров тетрахлорида углерода с нагретым до красного каления порошком V_2O_5 ? Почему при нагревании трихлорида ванадия в избытке хлора образуется тетрахлорид ванадия, а при нагревании в вакууме — дихлорид ванадия?

15.7. Почему из раствора $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при добавлении раствора AgNO_3 осаждается в виде хлорида серебра только $1/7$ часть хлора, входящего в состав исходного кристаллогидрата?

15.8. В чем сходство и различие структур NbCl_5 и NbOCl_3 ? Почему последнее соединение менее летуче?

15.9. Сплав, содержащий титан и ванадий, обработали избытком плавиковой кислоты. Напишите уравнения протекающих реакций и предложите дальнейший путь разделения соединений титана и ванадия и получения гексахлоротитаната(IV) аммония. Напишите уравнения предложенных вами реакций, укажите условия их протекания.

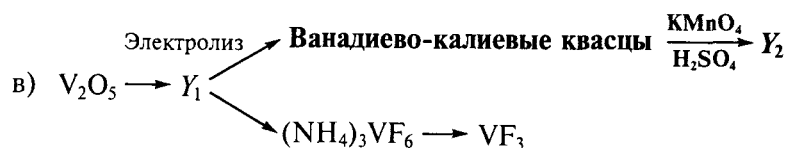
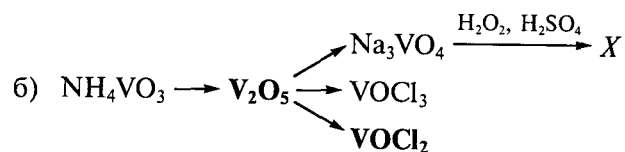
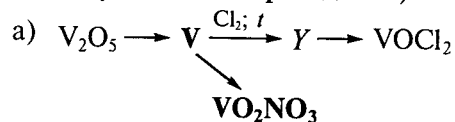
15.10. При пропускании диоксида серы через подкисленный раствор ванадата калия наблюдается интенсивное синее окрашивание раствора. Такое же количество раствора ванадата при восстановлении амальгамой цинка становится фиолетовым. При смешивании этих растворов окраска становится зеленой. Объясните

наблюдаемые химические превращения. Какой из растворов является окислителем, какой — восстановителем? Напишите ионные уравнения реакций.

15.11. Имеется водный раствор, содержащий смесь ионов VO_4^{3-} и PO_4^{3-} . Как подтвердить наличие в растворе каждого из этих ионов? Приведите два примера, подтверждающих сходство и различие свойств ионов VO_4^{3-} и PO_4^{3-} . Напишите уравнения реакций.

15.12. При восстановлении соединения NbCl_5 металлическим кадмием образуется вещество состава Nb_xCl_y , которое содержит 47,1 мас. % хлора. Раствор, содержащий 11,81 г гидрата $\text{Nb}_x\text{Cl}_y \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, при взаимодействии с избытком нитрата серебра дает 2,87 г осадка AgCl . Определите состав и строение соединения Nb_xCl_y . Напишите уравнения всех реакций. Как вы думаете, каков магнитный момент этого соединения?

15.13. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



где Y_i — вещества, содержащие ванадий.

15.14. Проанализируйте фрагмент фазовой диаграммы $\text{KCl}-\text{VCl}_3$ (рис. 26) и выполните следующие задания:

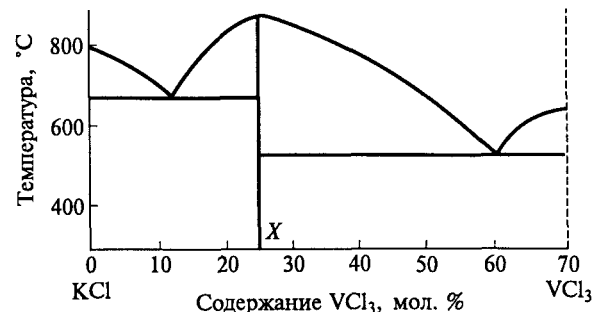
а) определите химическую формулу образующегося в данной системе соединения X ;

б) укажите, какие фазы будут присутствовать в смеси, составленной из 2,98 г KCl и 1,57 г VCl_3 и нагретой до 750°C ;

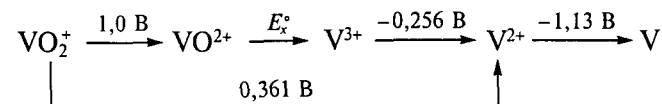
в) предложите способ синтеза соединения X , используя в качестве источника калия — KCl , ванадия — Na_3VO_4 .

* Для реакции, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

Рис. 26. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{KCl}-\text{VCl}_3$



15.15. Проанализируйте диаграмму Латимера (рН 0):



и выполните следующие задания:

а) рассчитайте неизвестное значение E_x^0 ;

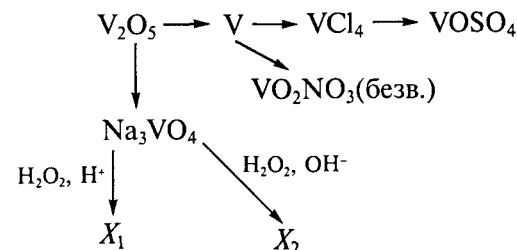
б) оцените термодинамическую возможность диспропорционирования ионов VO^{2+} в водном растворе (рН 0) на VO_2^+ и V^{3+} ; ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G^0$;

в) определите, будет ли VOCl_2 в растворе восстанавливаться солянокислым раствором хлорида олова(II) при рН 0, если потенциал $E^0(\text{SnCl}_6^{2-}/\text{SnCl}_4^{2-}) = 0,139 \text{ В}$; ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G^0$; напишите уравнение реакции.

15.16. В трех пробирках находятся растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, VSO_4 . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения реакций.

Предложите схему получения $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, используя в качестве источника ванадия — V_2O_5 . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

15.17. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



15.18. Для описания свойств комплексных ионов: октаэдрического $[\text{VCl}_6]^{3-}$ и тетраэдрического $[\text{VCl}_4]^-$ выполните следующие задания:

а) укажите полную электронную конфигурацию центральных ионов;

б) изобразите, соблюдая масштаб, диаграммы расщепления d -орбиталей центральных ионов (согласно ТКП) и распределение электронов на этих орбиталях;

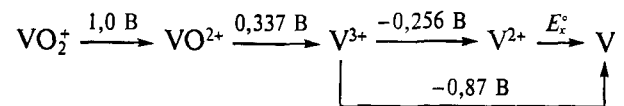
в) укажите, энергия расщепления какого из этих ионов больше; объясните причину;

г) рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем для каждого комплексного иона;

д) объясните, какой из этих ионов термодинамически более устойчив (используйте результаты пп. в, г);

е) рассчитайте эффективный магнитный момент (чисто спиновую составляющую) иона $[\text{VCl}_4]^-$.

15.19. Проанализируйте диаграмму Латимера (рН 0):

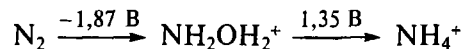


и выполните следующие задания:

а) оцените устойчивость ионов V(II) по отношению к растворителю (воде) (рН 0) без доступа воздуха; ответ подтвердите расчетом E_r° ;

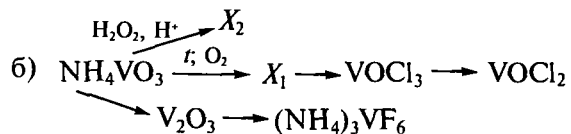
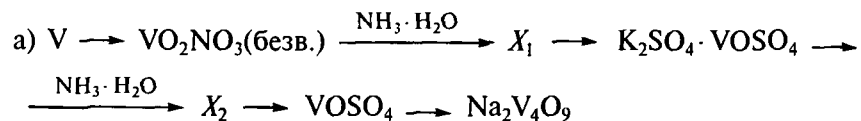
б) устойчивы ли ионы V(II) к диспропорционированию; ответ поясните;

в) определите термодинамическую возможность взаимодействия ионов VO^{2+} с ионом NH_2OH_2^+ , если известно, что



ответ подтвердите расчетом E_x° ; напишите уравнение реакции.

15.20. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



16.1. Как меняется химическая активность металлов в ряду: Cr—Mo—W ? Как это можно объяснить? Подтвердите ответ значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Проиллюстрируйте на примере химических реакций изменение металлической активности вольфрама по сравнению с хромом.

16.2. Почему в основном состоянии хром и молибден обладают электронными конфигурациями $nd^5(n+1)s^1$, а не $nd^4(n+1)s^2$?

16.3. Почему именно вольфрам используют для изготовления нитей накала в электрических лампах? Как устроена галогеновая лампа? Почему криптоновые лампы более долговечны и обладают ярким свечением?

16.4. В виде каких катионов существуют хром и молибден в водном растворе?

16.5. Можно ли вытеснить хромом цинк и кобальт из их солей?

16.6. Почему из карбида вольфрама изготавливают режущие части сверл, которые применяют для сверления кирпича и бетона?

16.7. Как вы думаете, что произойдет при добавлении раствора нитрата ртути(I) к раствору перхлората хрома(II)? Как изменится окраска раствора?

16.8. Почему водные растворы трихлорида хрома могут иметь разную окраску? Какая это окраска? Как подтвердить состав частиц, ответственных за окраску раствора?

16.9. Что можно сказать о строении хромокалиевых квасцов на основании их цвета?

16.10. Объясните различную устойчивость аквакомплексов Cr(II) и Cr(III) .

16.11. Какие координационные числа характерны для Cr(II) , Cr(III) и Cr(VI) ?

16.12. Почему в соединении CrCl_2 четыре расстояния Cr—Cl равны 0,239 нм, а два других — 0,290 нм? Сопоставьте строение хлорида CrCl_2 с возможным строением CrCl_3 .

16.13. Индикатор бромкрезоловый зеленый в зависимости от pH раствора имеет разный цвет: синий при $\text{pH} > 5,4$ и желтый при $\text{pH} < 3,8$. К 0,01 М раствору $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили каплю бромкрезолового зеленого, цвет раствора стал зеленым; при добавлении туда же раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ цвет раствора стал желтым и выпал осадок. Объясните наблюдаемые явления.

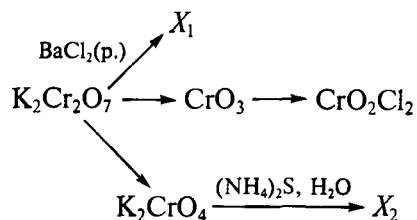
16.14. Используя соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы, сопоставьте и объясните окислительную способность хрома(VI) в кислой и щелочной средах.

16.15. На каких свойствах «хромпика» основано его использование для мытья химической посуды? Почему хромовая смесь чаще используется при работе с органическими веществами, чем с неорганическими?

16.16. Почему дисульфид молибдена применяют как высококачественную смазку в двигателях внутреннего сгорания?

16.17. Почему для молибдена и вольфрама более характерно образование кластерных соединений, чем для хрома? Приведите примеры кластерных соединений молибдена, вольфрама и хрома.

16.18. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



16.19. Напишите химические формулы хлорида гексаамминхрома(II) и хлорида пентаамминхлорохрома(III) и выполните следующие задания:

а) рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем для этих комплексов, если эффективный магнитный момент первого комплекса составляет 4,9 м. Б., второго — 3,9 м. Б.;

б) на основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов;

в) изобразите графические формулы изомеров триамминтрихлорохрома(III);

г) предложите способ разрушения триамминтрихлорохрома(III).

16.20. При взаимодействии дихромата калия с щавелевой кислотой в присутствии $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в водном растворе выделяется CO_2 и образуется *трис*-(оксалато)хромат(III) калия. Напишите уравне-

ние реакции и выполните следующие задания для описания свойств образовавшегося октаэдрического комплексного иона:

а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

б) изобразите на диаграмме расщепленных *d*-орбиталей центрального иона (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем, учитывая, что ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — лиганд слабого поля;

в) сравните значения ЭСКП и эффективные магнитные моменты комплексов $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$; укажите причины их различия;

г) рассчитайте значения эффективного магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; укажите причины их различия;

д) укажите кинетическую устойчивость комплексного иона $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (лабильный или инертный).

16.21. Определите, возможно ли окисление ионов Cr^{2+} водой в отсутствие кислорода воздуха в растворе, содержащем 10^{-3} моль/л HCl ($E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,409$ В; $a(\text{Cr}^{2+}) = a(\text{Cr}^{3+}) = 1$). Напишите уравнение реакции.

16.22. При взаимодействии соединений K_2MoO_4 и SnCl_2 в присутствии концентрированной HCl образуется кристаллическое вещество, содержащее молибден, хлор (45,0 мас. %) и калий (24,7 мас. %). По данным ИК спектроскопии в полученном соединении мостиковые атомы хлора отсутствуют. Напишите уравнение реакции. Определите состав и изобразите строение полученного соединения, если известно, что его эффективный магнитный момент равен нулю.

16.23. Тетрахлорид вольфрама при нагревании до 500°C в токе азота диспропорционирует. После отгонки летучего соединения остается светло-серый порошок состава W_xCl_y , который содержит 27,9 мас. % хлора. Если к раствору, содержащему 15,29 г (0,01 моль) W_xCl_y , добавить избыток нитрата серебра, выпадает 5,74 г белого осадка. Определите состав и изобразите строение W_xCl_y ; оцените его эффективный магнитный момент. Напишите уравнения реакций.

16.24. Растворение 10,66 г кристаллического вещества *A* в 333 мл воды привело к понижению температуры замерзания образовавшегося раствора на 0,22 градуса (криоскопическая постоянная воды 1,86; $\alpha = 1$). Из данных химического элементного анализа вещества *A* известно, что оно содержит 19,5 мас. % хрома, 40,0 мас. % хлора, 4,5 мас. % водорода и 36,0 мас. % кислорода. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

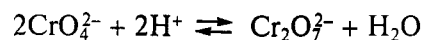
а) определите состав вещества *A*; предложите его строение;

б) используя метод ТКП, оцените магнитный момент вещества *A*; рассчитайте эффективный магнитный момент соединения, полученного при взаимодействии вещества *A* с избытком KCN в растворе;

в) изобразите графические формулы всех изомеров вещества *A* и предложите способ синтеза одного из них из металлического хрома; укажите условия проведения реакций; напишите их уравнения;

г) оцените электропроводность исходного водного раствора вещества *A* (это одно из четырех значений, приведенных для всех изомеров: 0, 250, 380, 500).

16.25. Константа равновесия, описываемого уравнением



составляет $4,2 \cdot 10^{14}$. В растворе с исходной концентрацией по хромату 1 моль/л 15% всего хрома находится в виде дихромата, а 85% — в виде хромата. Определите pH этого раствора.

16.26. При нагревании вольфрама в токе кислорода до прекращения взаимодействия образуется лимонно-желтый порошок. Полученный продукт реакции растворяют в водном растворе NaOH, затем раствор подкисляют до pH 4. При этом образуются почти бесцветные кристаллы, в которых соотношение [Na]:[W] составляет 10:12. Полученное вещество делят на две части. Одну часть затем снова растворяют в щелочи и к раствору добавляют раствор фосфата натрия, сохраняя при этом pH 4. В образовавшемся желтом кристаллическом осадке отношение [P]:[W] составляет 1:12. Вторую часть восстанавливают водородом при температуре 500—600 °С. При этом образуется ярко окрашенное блестящее вещество. Опишите состав и строение всех упомянутых соединений вольфрама.

16.27. При пропускании диоксида серы через раствор, содержащий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 , образуются хромокалиевые квасцы. При взаимодействии последних с KCN можно получить гексароданохромат(III) калия. Напишите уравнения реакций и выполните следующие задания, позволяющие описать свойства образовавшегося октаэдрического комплексного иона:

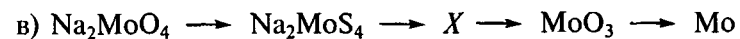
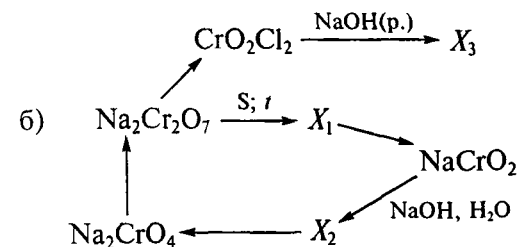
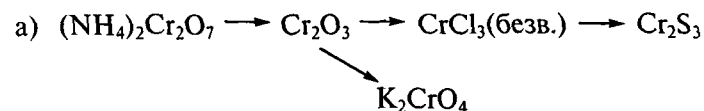
а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

б) изобразите на диаграмме расщепленных *d*-орбиталей центрального иона (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем, учитывая, что NCS^- — лиганд слабого поля;

в) сравните значения ЭСКП и эффективного магнитного момента для комплексов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{4-}$; укажите причины различий;

г) рассчитайте значения эффективного магнитного момента в магнетонах Бора для комплексов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{4-}$ и $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$; укажите причины различий.

16.28. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



16.29. В трех бюксах находятся твердые вещества $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Предложите химический способ определения содержимого каждого бюкса. Напишите уравнения реакций.

16.30. Предложите схему получения ацетата $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, используя в качестве исходного вещества оксид CrO_3 . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

16.31. Проанализируйте фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{KCl}-\text{CrCl}_3$ (рис. 27) и выполните следующие задания:

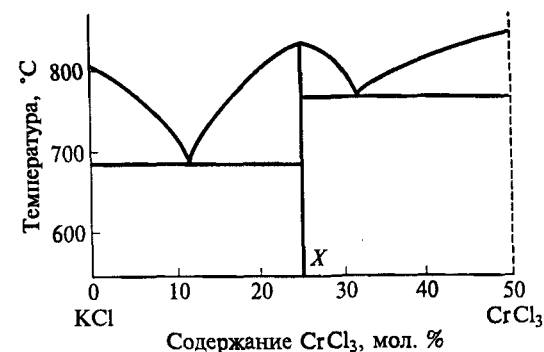


Рис. 27. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{KCl}-\text{CrCl}_3$

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 7-Й ГРУППЫ

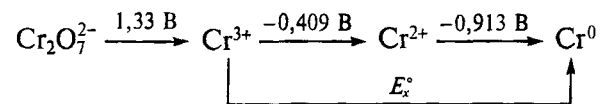
а) установите химическую формулу образующегося в данной системе соединения X;

б) укажите, какие фазы будут присутствовать в смеси, составленной из 2,98 г KCl и 1,67 г CrCl₃ и нагретой до 750 °С;

в) предложите способ синтеза соединения X, используя в качестве единственного источника калия — KCl, хрома — Cr₂O₃.

16.32. В трех пробирках находятся растворы соединений Na₆V₁₀O₂₈, K₂Cr₂O₇, H₂[TiO₂Cl₄]. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения реакций для каждого соединения. Предложите схему получения безводного CrCl₃, используя в качестве исходного вещества K₂Cr₂O₇. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

16.33. Проанализируйте фрагмент диаграммы Латимера (рН 0):



и выполните следующие задания:

а) оцените термодинамическую возможность диспропорционирования иона Cr(III) в водном растворе (рН 0) на ионы Cr₂O₇²⁻ и Cr²⁺; ответ подтвердите расчетом;

б) рассчитайте неизвестное значение E_x[°];

в) определите термодинамическую возможность взаимодействия раствора CrCl₂ с кислородом (p(O₂) = 1 атм), если E°(O₂/H₂O) = 1,23 В; ответ подтвердите расчетом ΔG[°]. Напишите уравнение реакции; укажите, как меняется цвет раствора в ходе реакции.

17.1. В чем сходство и различие свойств соединений Mn(VII) и Cl(VII)?

17.2. Будет ли цинк вытеснять марганец из солей марганца(II)?

17.3. Какой из ионов состава MO₄⁻ (M = Mn, Tc, Re) является наиболее сильным окислителем?

17.4. Опишите, что будет наблюдаться при нагревании на воздухе металлического марганца, технеция, рения?

17.5. Какие соединения образуются при нагревании марганца, технеция, рения в атмосфере чистого хлора?

17.6. Напишите уравнение реакции перманганата калия с концентрированной серной кислотой. Почему категорически запрещается приливать концентрированную серную кислоту к кристаллическому KMnO₄?

17.7. В чем отличие структур диоксида и дисульфида марганца?

17.8. В соединении MnO(OH) из шести связей Mn—O четыре имеют длину 0,185—0,192 нм, а две — 0,23 нм. Объясните эти экспериментальные данные.

17.9. На рис. 28 представлены стандартные теплоты гидратации (ΔH[°]_{гидр}) ионов M²⁺ и M³⁺. Объясните зависимость ΔH[°]_{гидр} от порядкового номера элемента и различие в значениях ΔH[°]_{гидр} для ионов Mn²⁺ и Mn³⁺.

17.10. Будет ли перманганат калия устойчив в водном растворе (рН 7) на воздухе? Ответ подтвердите расчетом.

17.11. Сопоставьте кислотно-основные свойства в ряду Mn(II)—Mn(IV)—Mn(VII). Ответ подтвердите уравнениями реакций.

17.12. Определите при какой концентрации ионов OH⁻ в растворе ион MnO₄²⁻ устойчив к диспропорционированию. Активности всех ионов, кроме ионов OH⁻, считайте равными 1.

17.13. Будет ли осаждаться сульфид MnS из 0,01 М раствора MnCl₂ при пропускании избытка сероводорода? Концентрация насыщенного раствора H₂S равна 0,1 моль/л.

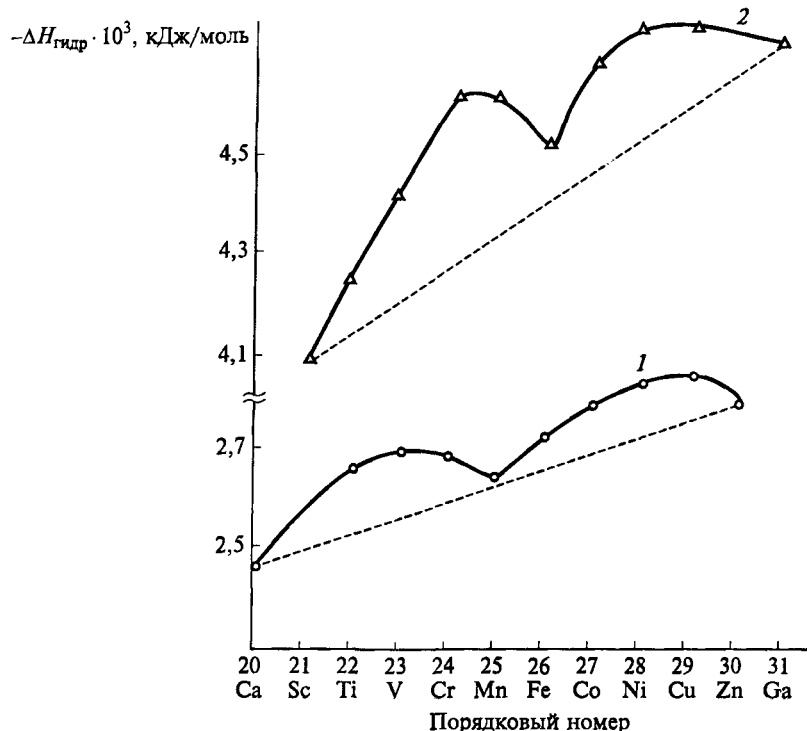
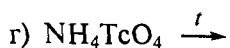
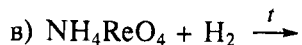
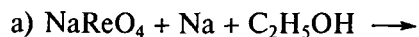


Рис. 28. Зависимость $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$ от порядкового номера ионов M^{2+} (1) и M^{3+} (2)

17.14. Опишите, что будет наблюдаться при продувании воздуха через раствор соли марганца(II) при избытке ионов CN^- ?

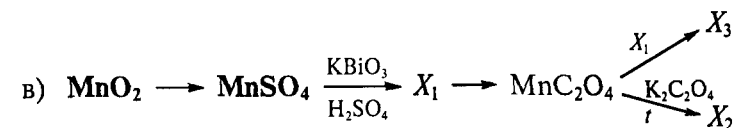
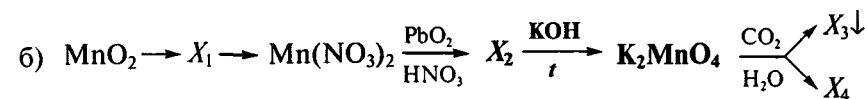
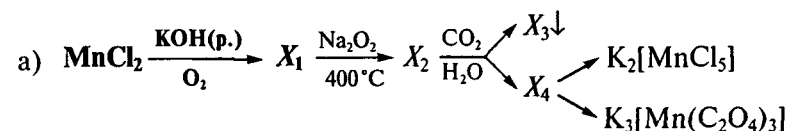
17.15. Получите из природного соединения марганца перманганат калия и кристаллогидрат $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

17.16. Напишите уравнения следующих реакций:



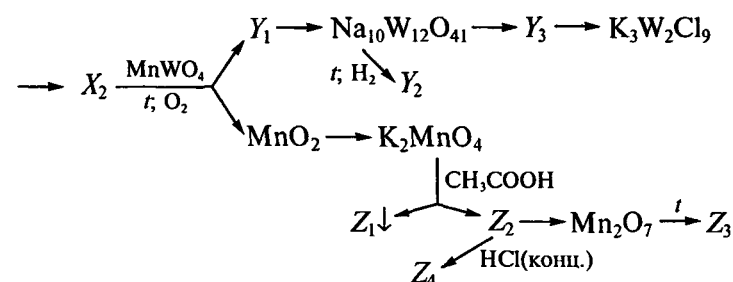
17.17. Осуществите следующие превращения* (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):

* Для реакций, выделенных жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.



где X_i — соединения, содержащие марганец.

17.18. Напишите уравнения реакций следующих превращений (укажите условия их проведения):



где X_n — вещества, содержащие натрий; Y_n — вещества, содержащие вольфрам; Z_n — вещества, содержащие марганец.

17.19. Пентахлорид рения разлагается при нагревании с выделением хлора. Получившееся соединение А (темные красно-коричневые кристаллы) взаимодействуют с KCl в присутствии концентрированной HCl с образованием красных кристаллов В, содержащих рений, хлор (38,7 мас. %) и калий (10,6 мас. %). Определите состав и изобразите строение соединения А, если известно, что молярная масса соединения В 1101,6 г/моль. Оцените эффективный магнитный момент соединения А. Напишите уравнения реакций.

17.20. В растворе находится смесь соединений K_2MnO_4 и K_2CrO_4 . Докажите с помощью химических реакций наличие в растворе

ионов MnO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Напишите уравнения двух химических реакций, иллюстрирующих сходство ионов MnO_4^{2-} и CrO_4^{2-} .

17.21. Напишите химические формулы гексафтороманганата(II) калия и гексацианоманганата(II) калия и выполните следующие задания:

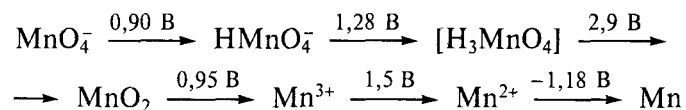
а) рассчитайте ЭСКП для обоих комплексов, если эффективный магнитный момент первого 5,9 м. Б., второго — 1,7 м. Б.;

б) на основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов;

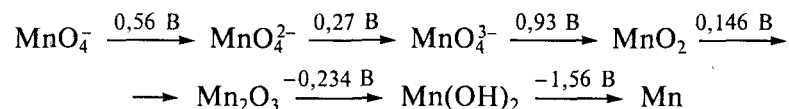
в) изобразите графические формулы изомеров трибромотрицианоманганата(II) калия;

г) предложите способ разрушения гексацианоманганата(II) калия.

17.22. Проанализируйте диаграммы Латимера для pH 0:



и для pH 14:



и выполните следующие задания:

а) определите устойчивость к процессу диспропорционирования иона Mn^{3+} в стандартных условиях (pH 0); напишите уравнение реакции;

б) оцените граничные значения pH, при которых ион Mn^{3+} термодинамически устойчив к диспропорционированию;

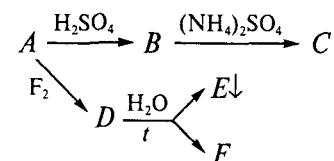
в) определите, какая из форм марганца, устойчивая к диспропорционированию, может взаимодействовать с растворителем с выделением кислорода при pH 14 ($E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,4 \text{ В}$).

17.23. К 100 мл 0,1 М раствора KMnO_4 было добавлено 100 мл 0,05 М раствора $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ (считайте плотности всех растворов равными 1 г/мл). Определите массу образовавшегося раствора, молярную концентрацию веществ, находящихся в растворе после реакции. Изменением объема за счет выпадения осадка можно пренебречь. Оцените среду (кислая, нейтральная, щелочная) раствора, образовавшегося в результате реакции.

17.24. При охлаждении раствора, содержащего $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и продукт B растворения твердого серебристого металла A в серной кислоте, выпадают розовые кристаллы двойной соли C , содержащей 14,14 мас. % металла A . Спектроскопическим изучением кри-

сталлов C найдено, что ЭСКП для иона A^{n+} равна нулю. При обработке металла A газообразным фтором образуются красные кристаллы фторида D ; его эффективный магнитный момент при комнатной температуре равен 4,8 м. Б. При обработке этого фторида горячей водой возможно диспропорционирование с образованием твердого вещества E черно-коричневого цвета.

Определите металл A и соединения B – F , зная, что в соединении C ион A^{n+} окружен только атомами кислорода молекул воды. Предложите электронное строение иона металла A в соединении D . Рассчитайте эффективный магнитный момент и ЭСКП иона металла A в соединении E (ион находится в октаэдрическом окружении). Напишите уравнения реакций согласно схеме:



17.25. Эмпирическая формула карбонила марганца — $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Соединение обладает диамагнитными свойствами. Измерения молекулярной массы в растворе свидетельствуют, что в этих условиях карбонил является димером. Каково строение этого соединения?

17.26. При взаимодействии перманганата калия с концентрированной HCl в присутствии KCl в водном растворе может образоваться гексахлороманганат(IV) калия. Напишите уравнение реакции. Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона:

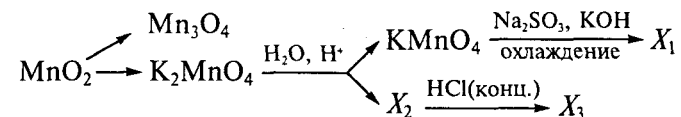
а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

б) изобразите на диаграмме расщепленных d -орбиталей центрального иона (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте ЭСКП;

в) сравните значения ЭСКП и эффективного магнитного момента для комплексов $[\text{MnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{MnCl}_6]^{3-}$; укажите причины различия;

г) рассчитайте значения эффективного магнитного момента комплексов $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ и $[\text{CrCl}_6]^{3-}$; укажите причины выявленных различий.

17.27. Напишите уравнения химических реакций и укажите условия их проведения:



17.28. При взаимодействии перманганата калия с щавелевой кислотой в присутствии $K_2C_2O_4$ в водном растворе образуется *трис-*(оксалато)манганат(III) калия. Напишите уравнение реакции. Для образованного октаэдрического комплексного иона:

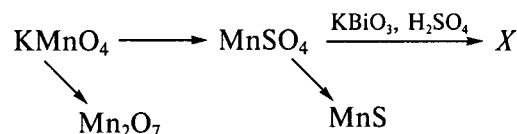
а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

б) изобразите на диаграмме расщепленных d -орбиталей центрального иона (согласно ТКП) распределение электронов и рассчитайте ЭСКП, учитывая, что анион $C_2O_4^{2-}$ — лиганд слабого поля;

в) сравните значения ЭСКП и эффективных магнитных моментов комплексов $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[Mn(CN)_6]^{3-}$; укажите причины выявленных различий;

г) рассчитайте значения эффективных магнитных моментов комплексов $[Mn(CN)_6]^{3-}$ и $[V(CN)_6]^{3-}$; укажите причины различий.

17.29. Напишите уравнения химических реакций и укажите условия их проведения:



17.30. Выполните следующие задания, позволяющие сравнить свойства комплексных ионов $[MnF_6]^{2-}$ и $[MnF_6]^{3-}$:

а) укажите полную электронную конфигурацию центральных ионов ($1s^2 2s^2 2p^6 \dots$);

б) изобразите распределение электронов по d -орбиталям центрального иона с позиций ТКП;

в) укажите, энергия расщепления (Δ) какого из этих комплексных ионов больше; объясните причину;

г) рассчитайте ЭСКП для каждого комплексного иона;

д) на основании пп. в, г объясните, какой из этих комплексных ионов термодинамически более устойчив;

е) рассчитайте эффективный магнитный момент иона $[MnF_6]^{3-}$.

17.31. Проанализируйте $T-x$ -диаграмму системы $RbF-MnF_2$ (рис. 29, а) и выполните следующие задания:

а) определите формулы соединений A и B , существующих в данной системе;

б) укажите на рис. 29, а области, в которых вещество B (тв.) находится в равновесии с расплавом;

в) известно, что в соединении B ион Mn^{2+} находится в октаэдрическом окружении ионов F^- : напишите полную электронную

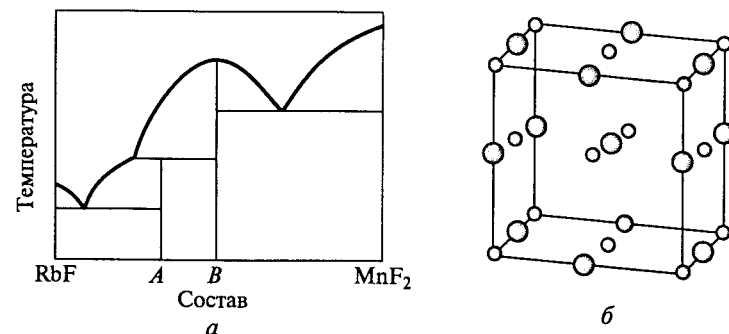
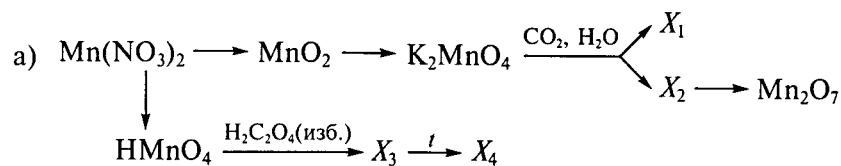


Рис. 29. $T-x$ -диаграмма системы $PbF-MnF_2$ (а); структура соединения (б), образующегося в системе

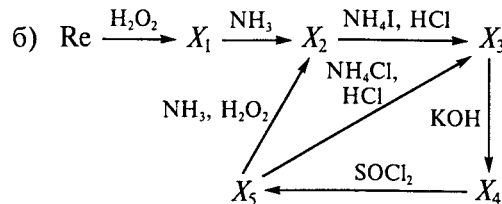
конфигурацию иона Mn^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 \dots$); изобразите диаграмму расщепления d -орбиталей иона Mn^{2+} в соединении B и распределение электронов на этих орбиталях (согласно ТКП); рассчитайте ЭСКП; как вы думаете, октаэдрическое или тетраэдрическое окружение более выгодно для иона Mn^{2+} (ответ поясните);

г) укажите, какое из соединений в системе $RbF-MnF_2$ имеет структуру, изображенную на рис. 29, б; определите координационные числа и координационные полиэдры ионов в этой структуре.

17.32. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



где X_i — вещества, содержащие марганец;



где X_i — вещества, содержащие рений.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8–10-Й ГРУПП

18.1. Какие химические реакции протекают при доменном процессе получения железа?

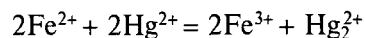
18.2. Образование какого сульфида железа (FeS или FeS_2) наиболее вероятно при взаимодействии простых веществ в стандартных условиях. Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

18.3. Какие продукты образуются при взаимодействии растворов: а) FeSO_4 и Na_2CO_3 ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 ? Какое из оснований: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является более сильным; почему? Напишите схему гидролиза иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

18.4. Объясните высокую термодинамическую устойчивость цианидных комплексов железа. Почему красная кровяная соль более ядовита, чем желтая кровяная соль? Как желтую кровяную соль превратить в красную, и наоборот?

18.5. Каков состав и каково строение соединения, образующегося при взаимодействии солей Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и солей Fe^{3+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

18.6. Возможно ли осуществление окислительно-восстановительной реакции

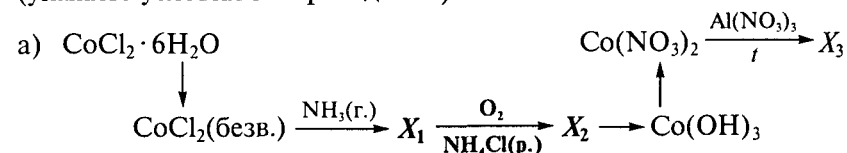


Объясните, почему.

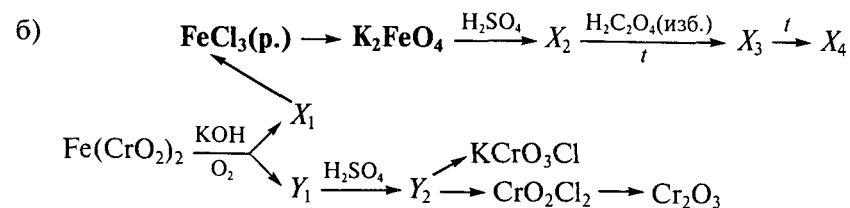
18.7. Как превратить хлорид железа(II) в хлорид железа(III), и наоборот?

18.8. Какой металл будет разрушаться при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности никелированного, оцинкованного или луженого (т. е. покрытого оловом) железа?

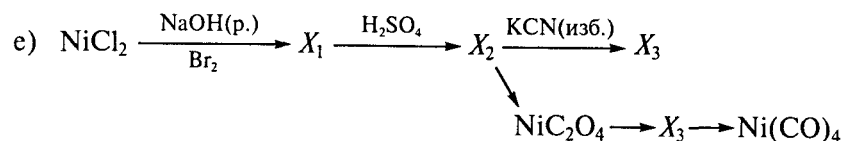
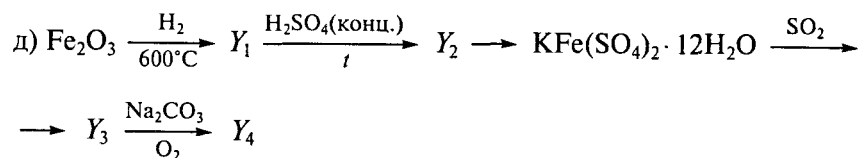
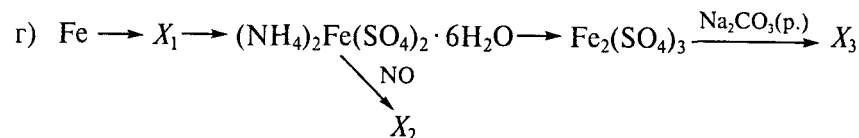
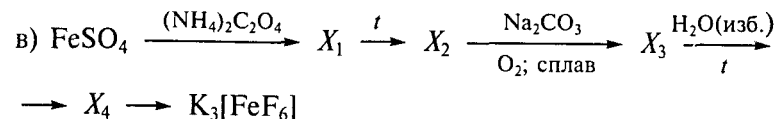
18.9. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



* Для стадии, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.



где X_i — вещества, содержащие железо; Y_i — вещества, содержащие хром;



18.10. Предложите способ получения и выделения комплекса *трис*-(оксалато)феррат(III) калия из оксида железа(III). Напишите уравнения всех предложенных вами реакций (укажите условия их проведения) и выполните следующие задания:

а) напишите химические формулы хлорида гексаакважелеза(II) и гексацианоферрата(III) калия;

б) рассчитайте ЭСКП этих комплексов, если эффективный магнитный момент первого 4,9 м. Б., второго — 1,7 м. Б.;

в) на основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов;

г) изобразите графические формулы изомеров *трис*-(оксалато)феррата(III) калия;

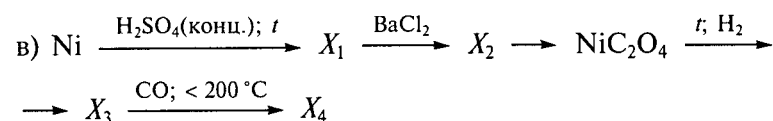
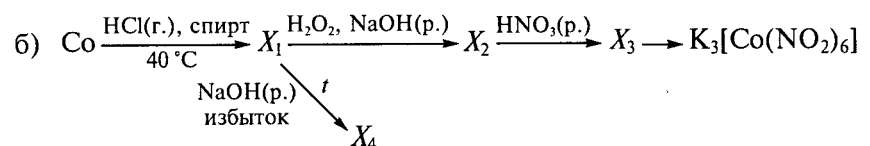
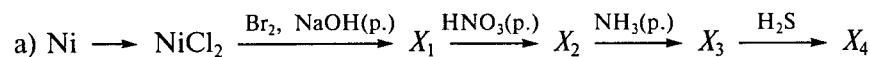
д) предложите способ разрушения *трис*-(оксалато)феррата(III) калия.

18.11. На раствор, содержащий смесь хромата(VI), манганата(VI), вольфрамата(VI) и феррата(VI) калия, подействовали избытком разбавленной азотной кислоты. Предложите дальнейший путь химического разделения соединений железа, марганца, вольфрама и хрома, получения металлического вольфрама, безводного хлорида хрома(III), соли Мора и манганата калия. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

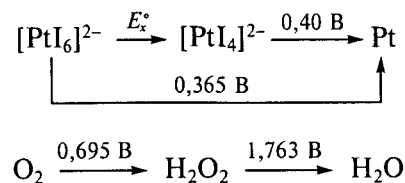
18.12. Предложите способ выделения любого индивидуального соединения хрома и железа из смеси твердых соединений K_2CrO_4 , K_2FeO_4 и K_2SO_4 . Напишите уравнения двух химических реакций, иллюстрирующих сходство свойств ионов CrO_4^{2-} и FeO_4^{2-} .

18.13. Напишите уравнение реакции окисления хлорида железа(II) нитрат-ионами в кислой среде. Определите, при каком максимальном значении pH возможна эта реакция. Используйте следующие данные: $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ В; $E^\circ(NO_3^-/NO) = 0,957$ В; $a(Fe^{3+}) = a(Fe^{2+}) = a(NO_3^-) = 1$.

18.14. Напишите уравнения следующих химических превращений, укажите условия их проведения:



18.15. Проанализируйте диаграммы Латимера (pH 0):



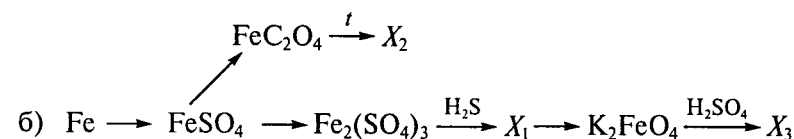
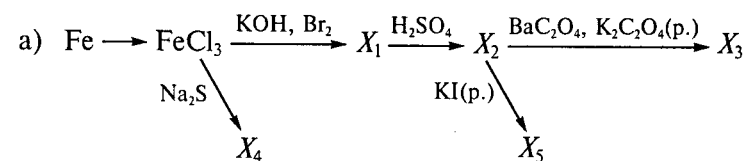
и выполните следующие задания:

- а) рассчитайте значение E_x° ;
 б) определите, устойчивы ли ионы платины(II) к диспропорционированию в водном растворе; ответ подтвердите расчетом;

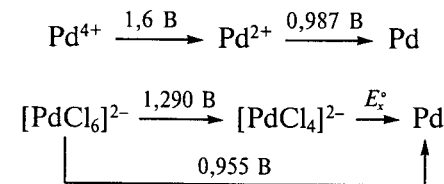
в) укажите термодинамически наиболее вероятные продукты взаимодействия аниона $[PtI_4]^{2-}$ с пероксидом водорода в растворе в присутствии иодид-ионов; ответ подтвердите расчетом значения $\Delta_r G_{298}^\circ$; напишите уравнения реакций.

18.16. В растворе присутствуют соли $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$. Отделите соединения переходных элементов от соединения алюминия. Выделите кобальт в виде гексанитристокобальтата(III) калия, никель — в виде металла, медь — в виде цианида меди(I). Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

18.17. Напишите уравнения следующих химических превращений, укажите условия их проведения:



18.18. Проанализируйте диаграммы Латимера:

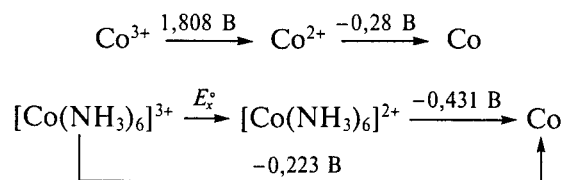


и выполните следующие задания:

- а) рассчитайте значение E_x° ;
 б) определите, какой из комплексов: $[PdCl_6]^{2-}$ или $[PdCl_4]^{2-}$ будет образовываться при растворении металлического палладия в соляной кислоте при пропускании тока хлора (давление 1 атм), если $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,359$ В; напишите уравнения реакций; ответ подтвердите расчетом значений $\Delta_r G_{298}^\circ$;
 в) укажите, будут ли ионы Pd(II) окисляться в водном растворе при пропускании тока хлора в отсутствие соляной кислоты; ответ подтвердите расчетом значения E_r° ;
 г) комплекс $[PdCl_4]^{2-}$ диамагнитен; укажите, какое геометрическое строение имеет этот комплексный анион; нарисуйте схе-

матически распределение электронов на расщепленных d -орбиталях палладия в указанном комплексе.

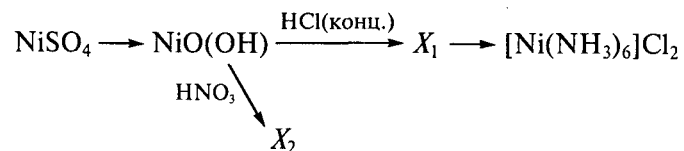
18.19. Проанализируйте диаграммы Латимера:



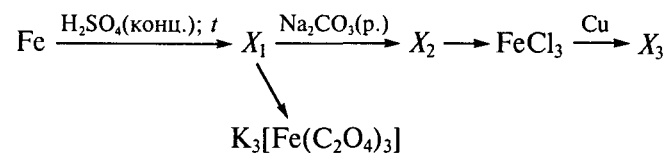
и выполните следующие задания:

- рассчитайте значение E_x° ;
- определите, будет ли комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ окисляться иодатом калия, если $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,25 \text{ В}$; напишите уравнение реакции; ответ подтвердите расчетом значения $\Delta_r G_{298}^\circ$;
- укажите, будет ли $\text{Co}(\text{II})$ окисляться в водном растворе иодатом калия в отсутствие аммиака; ответ подтвердите расчетом значения E_r° ;
- магнитный момент комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ составляет 1,72 м. Б.; выясните, сколько неспаренных электронов в этом комплексе; какое геометрическое строение имеет этот комплексный катион; нарисуйте схематически распределение электронов на расщепленных d -орбиталях в указанном комплексе.

18.20. Напишите уравнения следующих реакций, укажите условия их проведения:



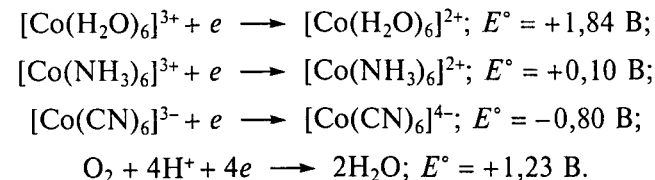
18.21. Напишите уравнения следующих реакций, укажите условия их проведения:



18.22. На каком свойстве хлорида кобальта(II) основано его использование для определения влажности воздуха (объясните принцип работы гигрометра)?

18.23. Как объяснить склонность ионов Co^{3+} к комплексообразованию? Какой из комплексов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ более лабилен; почему? Рассчитайте, возможно ли термодинамически окисление гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $\text{Co}(\text{OH})_3$ газообразным кислородом (стандартные условия; щелочная среда).

18.24. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем составляют:



Какой из приведенных комплексов неустойчив по отношению к растворителю (воде) в кислом растворе?

18.25. Предскажите тип структуры (нормальная или обращенная шпинель), соответствующий соединениям $\text{Co}^{II}\text{Cr}_2^{III}\text{O}_4$ и $\text{Co}^{II}\text{Fe}_2^{III}\text{O}_4$ и выполните следующие задания:

а) определите ЭСКП (для обоих видов окружения), используя следующие данные:

Ион	Co^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
$\Delta_o, \text{ см}^{-1}$	9 300	17 400	14 300

б) рассчитайте выигрыш энергии стабилизации для октаэдрического окружения (Z);

в) сравните значения Z для ионов M^{3+} и M^{2+} каждого соединения и предскажите, какие ионы займут октаэдрические пустоты.

18.26. Напишите химические формулы гексафторокобальтата(II) калия и гексафторокобальтата(III) калия и выполните следующие задания:

а) рассчитайте ЭСКП комплексов, если эффективный магнитный момент первого 3,9 м. Б., второго — 4,9 м. Б.;

б) на основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов;

в) предложите способ разрушения гексафторокобальтата(III) калия.

18.27. Напишите химическую формулу комплексного катиона тетраамминдинитрокобальтата(III); изобразите его геометрические изомеры.

18.28. В растворе находится смесь солей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Предложите способ выделения любого индивидуального соединения хрома и железа из этой смеси. Напишите уравнения

двух химических реакций, иллюстрирующих сходство свойств Fe(III) и Cr(III).

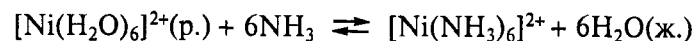
18.29. Почему железо, кобальт и никель, имея различное электронное строение, обладают близкими химическими свойствами? Почему от железа к никелю устойчивость соединений со степенью окисления +3 уменьшается, а со степенью +2 увеличивается?

18.30. Чем объяснить потерю массы металлического никеля при нагревании его в токе оксида углерода(II)?

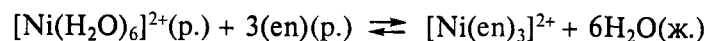
18.31. При высоких температурах оксид никеля NiO обладает парамагнитными свойствами, причем с ростом температуры его магнитная восприимчивость уменьшается. Однако при температуре ниже 374 °С магнитная восприимчивость уменьшается и эффективный магнитный момент падает. Как объяснить подобное явление; с чем оно связано?

18.32. Опишите вещество «никель Ренея»? Как его получают, где применяют?

18.33. Изменение энергии Гиббса реакции образования аммиачного и этилендиаминового комплексов никеля(II) при температуре 30 °С составляет



$$\Delta_r G_{303}^\circ = -50,6 \text{ кДж};$$



$$\Delta_r G_{303}^\circ = -106,2 \text{ кДж}.$$

Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

а) обоснуйте возможность протекания реакции замещения аммиака в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на молекулы этилендиамина;

б) вычислите изменение энтропии этой реакции, если изменение энтальпии равно $\Delta H^\circ = 225,1 \text{ кДж}$;

в) сравните константы устойчивости аммиачного и этилендиаминового комплексов Ni(II) и объясните различия в их устойчивости: $\lg K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 8,01$; $\lg K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}) = 17,57$.

18.34. Изобразите на диаграмме расщепленных *d*-орбиталей (согласно ТКП) распределение электронов для комплексных катионов: гексаамминникеля(II) ($\mu_{\text{эф}} = 2,8 \text{ м. Б.}$) и гексаамминкобальта(III) ($\mu_{\text{эф}} = 0$). Сравните энергию расщепления октаэдрическим полем и ЭСКП для этих комплексов.

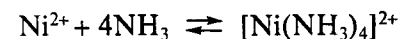
18.35. Предложите химический способ разделения смеси, состоящей из порошков бериллия, магния, вольфрама и никеля, и последующего выделения этих элементов в виде чистых метал-

лов. Напишите уравнения всех предложенных реакций, укажите условия их проведения. Назовите характерные свойства веществ, позволяющие разделить смесь. При получении металлов используйте методы, близкие к промышленным. Для комплексных ионов Ni^{2+} (диамагнитного $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, парамагнитных состава $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) укажите:

- электронную конфигурацию иона Ni^{2+} ;
- тип гибридизации валентных орбиталей иона Ni^{2+} ;
- координационный полиэдр;
- характер комплексов: внутри- или внешнеорбитальные;
- значение эффективного магнитного момента.

18.36. Для системы $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$ значения логарифмов ступенчатых констант устойчивости K_n ($n = 1, 2, \dots, 6$) при температуре 30 °С составляют: $\lg K_1 = 2,67$; $\lg K_2 = 2,12$; $\lg K_3 = 1,61$; $\lg K_4 = 1,07$; $\lg K_5 = 0,63$; $\lg K_6 = -0,09$. Проанализируйте приведенные данные и ответьте на следующие вопросы:

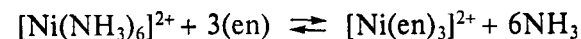
- почему значения $\lg K_n$ последовательно уменьшаются;
- каков смысл отрицательного значения $\lg K_6$;
- какое значение имеет общая константа устойчивости β_6 ;
- какие частицы принимают участие в равновесии, определяемом константой K_3 (измерения проведены в водном растворе, результаты экстраполированы к нулевой ионной силе);
- чему равно изменение стандартной энергии Гиббса реакции



18.37. Логарифмы ступенчатых констант устойчивости хелатного комплекса бидентатного лиганда этилендиамина и никеля при температуре 30 °С имеют следующие значения: $\lg K_1 = 7,28$; $\lg K_2 = 6,09$; $\lg K_3 = 4,20$. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

а) сравните устойчивость комплексных соединений никеля с аммиаком (см. задание 18.36) и с этилендиамином;

б) определите изменение стандартной энергии Гиббса следующей реакции в водном растворе:



в) известно, что изменение стандартной энтальпии этой реакции составляет -25 кДж/моль ; укажите, какая величина: ΔH° или ΔS° вносит больший вклад в изменение свободной энергии; как объяснить знак ΔS° .

18.38. При взаимодействии гексафторида платины с кислородом образуется ионное соединение с общей формулой $\text{F}_6\text{O}_2\text{Pt}$. Эф-

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 11-Й ГРУППЫ

фактивный магнитный момент этого соединения указывает на наличие в нем двух неспаренных электронов. При взаимодействии этого соединения с фторидом калия образуется гексафтороплатинат(V), а гидролиз водяным паром приводит к образованию платина(IV)фтористоводородной кислоты, гидратированного диоксида платины и кислорода. Напишите уравнения всех описанных реакций.

18.39. Какие вещества нельзя нагревать в платиновой посуде?

18.40. В чем проявляется сходство элементов:

а) Fe, Ru, Os;

б) Co, Rh, Ir;

в) Ni, Pd, Pt?

18.41. Чем объясняется различие в наиболее характерных степенях окисления платиновых металлов?

18.42. Напишите уравнения следующих химических реакций:

а) $\text{Pt} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$

б) $\text{Pt} + \text{Cl}_2 \rightarrow$

в) $\text{PtCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$

г) $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$

д) $\text{Rh} + \text{KNO}_3 \rightarrow$

е) $\text{Ru} + \text{S} \rightarrow$

ж) $\text{K}_2\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

з) $\text{PtF}_6 + \text{Xe} \rightarrow$

18.43. Объясните, почему при взаимодействии с кислородом, фтором и хлором осмий образует соединения, где проявляет разные степени окисления.

19.1. Укажите, в виде каких соединений встречаются медь, серебро, золото в природе? Какие химические процессы лежат в основе технологии получения этих металлов из природного сырья?

19.2. Как исходя из хлорида меди(II) получить хлорид меди(I)? В чем можно растворить CuCl ?

19.3. При разбавлении водой солянокислого раствора хлорида меди(I) выпадает белый осадок. Объясните происходящие процессы.

19.4. Какие вещества образуются при действии на раствор комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$:

а) раствора NaOH ;

б) газа H_2S ?

19.5. Какое соединение более устойчиво к окислению на воздухе: CuCl или $\text{H}[\text{CuCl}_2]$? Объясните, почему. Почему раствор комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ синеет на воздухе? Почему комплекс состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ окисляется легче, чем $[\text{CuCl}_2]^-$?

19.6. Почему в спектре поглощения раствора цианидного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ наблюдаются три полосы? Дайте объяснения с позиций ТКП.

19.7. Почему радиусы атомов элементов подгруппы меди меньше, чем атомов щелочных металлов, а потенциалы ионизации значительно выше? Почему хлориды элементов подгруппы меди более легкоплавки, чем хлориды щелочных металлов?

19.8. Почему хлорид серебра(I) растворяется в растворе NH_3 , а иодид серебра(I) — нет? Почему галогениды серебра легко растворяются в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KCN ? Как из водного раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ выделить AgCl ? Что можно сказать о растворимости галогенида $\text{Cu}(\text{I})$?

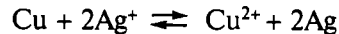
19.9. Какие химические реакции лежат в основе фотографических процессов?

19.10. Напишите реакции растворения меди, серебра, золота в растворе KCN .

19.11. Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ основная полоса поглощения в спектре находится при 560 нм, а для иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — при 610 нм. Как меняются энергии электронных переходов и сила поля лигандов при замене лиганда H_2O на NH_3 ?

19.12. Почему ионы Cu^{2+} окрашенные, а ионы Cu^+ и Ag^+ бесцветные? Какую окраску можно ожидать для ионов Cu^+ и Ag^{3+} ?

19.13. Определите константу равновесия реакции



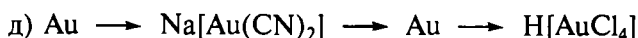
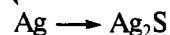
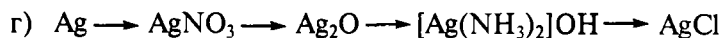
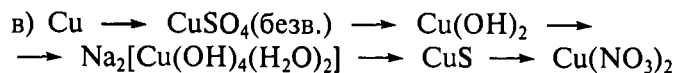
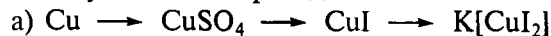
Для расчета используйте справочные значения стандартных электродных потенциалов.

19.14. Будут ли протекать окислительно-восстановительные процессы при добавлении к подкисленным растворам солей $\text{Cu}(\text{II})$ растворов KCl , KBr и KI ? Напишите уравнения реакций.

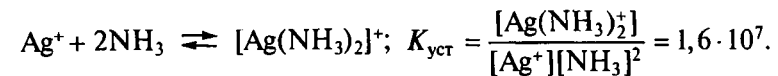
19.15. Рассчитайте концентрацию ионов Ag^+ в 0,01 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ($K_{\text{уст}} = 1 \cdot 10^{21}$), содержащем также цианид натрия в концентрации 0,05 моль/л (степень диссоциации 1).

19.16. Растворимость иодида серебра(I) равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости AgI . Рассчитайте концентрацию насыщенного раствора AgCl , если $\text{PP}(\text{AgCl})$ составляет $1,6 \cdot 10^{-10}$. Сколько литров воды понадобится для растворения 1 г сульфида меди(II), если $\text{PP}(\text{CuS}) = 4,0 \cdot 10^{-38}$?

19.17. Напишите уравнения реакций следующих превращений, укажите условия их проведения:

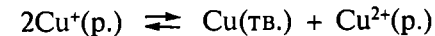


19.18. Рассчитайте, как изменится растворимость иодида серебра(I) в 1 М аммиачном растворе по сравнению с водным раствором, если известно, что произведение растворимости соединения AgI в воде составляет $8,3 \cdot 10^{-17}$; константа устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



19.19. Известно, что ион Cu^+ диспропорционирует в водном растворе. Для этого случая выполните следующие задания:

а) вычислите константу равновесия процесса



б) укажите, как изменится константа равновесия процесса, если в раствор добавить этилендиамин; ответ подтвердите расчетом; известно, что $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,520 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ В}$; $K_{\text{уст}}[\text{Cu}(\text{en})_2^+] = 5 \cdot 10^{10}$; $K_{\text{уст}}[\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}] = 1,35 \cdot 10^{20}$; активности всех компонентов равны 1;

в) объясните, почему для ступенчатых констант устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ выполняется следующая закономерность: $K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}) \ll K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}) \leq K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{en})]^{2+})$.

19.20. С позиции ТКП ответьте на следующие вопросы:

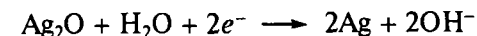
а) почему ион $[\text{AuCl}_4]^-$ проявляет диамагнитные свойства;

б) почему соединения $\text{Cu}(\text{II})$ более устойчивы по сравнению с соединениями $\text{Au}(\text{II})$.

19.21. При добавлении к 1 М раствору хлорида калия избытка свежееосажденного оксида серебра(I) pH раствора стал равен 12,92. Для данного случая рассчитайте:

а) значение PP «гидроксида серебра(I)» $[\text{AgOH}]$, если известно, что $K_{\text{уст}}[\text{AgCl}_4^{3-}] = 8,3 \cdot 10^5$;

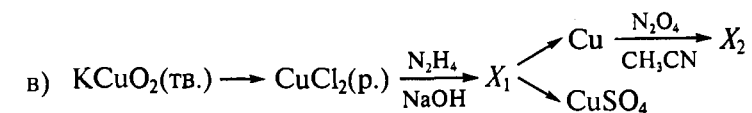
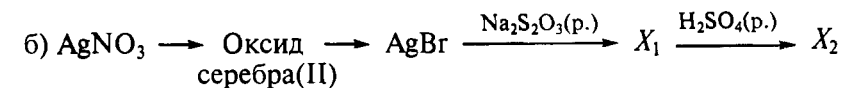
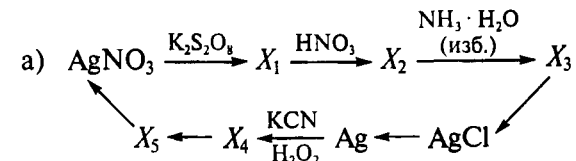
б) стандартный потенциал полуреакции



при pH 14, если $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв.})) = 0,799 \text{ В}$;

в) значение $E^\circ(\text{AgCl}_4^{3-}/\text{Ag}(\text{тв.}))$.

19.22. Напишите уравнения реакций следующих превращений (укажите условия их проведения):



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 12-Й ГРУППЫ

20.1. Опишите, что произойдет, если к растворам нитратов цинка, кадмия и ртути добавить:

- раствор Na_2CO_3 ;
- раствор аммиака.

20.2. Как объяснить существование иона Hg_2^{2+} ?

20.3. Как получить соединения $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$?

20.4. Какую электронную конфигурацию имеет цинк в тетраамминном комплексе? Какой тип гибридизации осуществляется в тетраэдрически координированных комплексах цинка и кадмия? Как объяснить, что соединения цинка бесцветны?

20.5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно показать близость химических свойств:

- магния и цинка;
- бериллия и цинка.

20.6. Почему насыщенный раствор HgCl_2 после добавления кристаллического NaCl показывает нейтральную реакцию?

20.7. Смесь, содержащая по 0,001 моля каждого из ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , растворена в 1 л 1 М раствора соляной кислоты. Полученный раствор насыщен сероводородом до концентрации H_2S 0,1 моль/л. Сульфиды каких металлов выпадут в осадок? Что произойдет, если исходный раствор разбавить в 10 раз и вновь провести осаждение сероводородом так, чтобы его конечная концентрация составила 0,1 моль/л?

20.8. Как относятся к нагреванию на воздухе соединения HgCl_2 , HgS , $\text{Hg}(\text{CN})_2$?

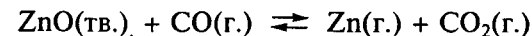
20.9. Опишите, что произойдет, если раствор нитрата $\text{Hg}(\text{I})$ ввести в реакцию со следующими веществами:

- NH_3 ;
- избыток KI ;
- KCN ;
- KBr .

20.10. Ступенчатые константы устойчивости комплексов, образующихся в системе $\text{Hg}^{2+}-\text{Cl}^-$ при температуре 25°C , имеют

следующие значения: $\lg K_1 = 6,74$; $\lg K_2 = 6,48$; $\lg K_3 = 0,95$; $\lg K_4 = 1,05$. Почему столь велико различие констант K_2 и K_3 ?

20.11. При взаимодействии $\text{ZnO}(\text{тв.})$ и $\text{CO}(\text{г.})$ при температуре 1 300 К и общем давлении 101 325 Па в системе установилось равновесие

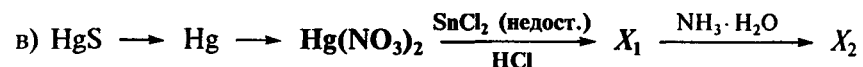
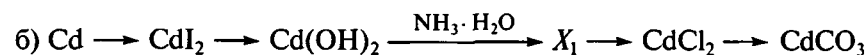
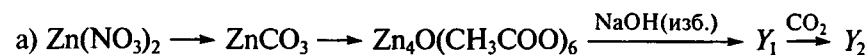


Плотность газообразной смеси равна 0,344 г/л.

Определите:

- среднюю (кажущуюся) молекулярную массу смеси газов;
- мольную долю оксида углерода(II), прореагировавшего с ZnO ;
- константу равновесия данной реакции.

20.12. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (укажите условия их проведения):



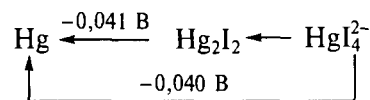
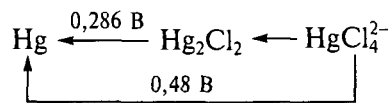
20.13. При переработке сплава был получен раствор, содержащий нитраты кадмия, цинка и ртути(II). Предложите метод разделения и получения в чистом виде металлов цинка и кадмия, а ртути в виде хлорида ртути(I). Напишите последовательно уравнения всех предлагаемых вами реакций.

20.14. Напишите квазихимическую реакцию, которой можно описать растворение серы в сульфиде кадмия, если при этом плотность материала уменьшается. Объясните, какой тип проводимости возникает в этом материале.

20.15. Оцените, возможно ли с термодинамической точки зрения получение галогенидов ртути(I) при взаимодействии $[\text{HgX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с металлической ртутью, если известно:

* Для реакции, выделенной жирным шрифтом, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

** Нагревание до температуры выше температуры плавления.



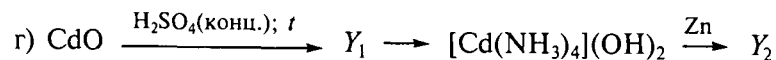
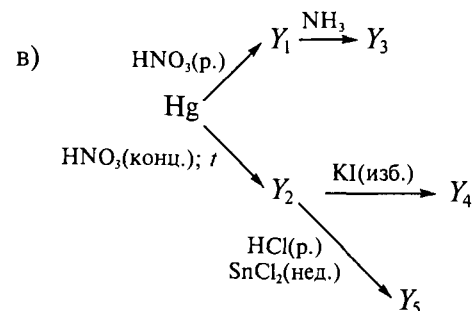
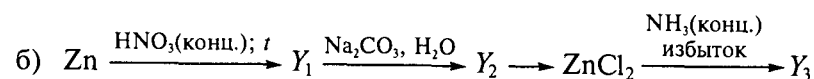
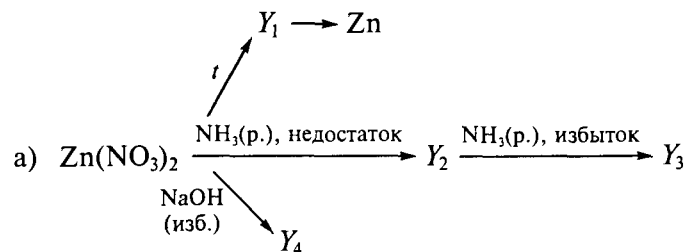
Укажите, как меняется устойчивость комплексных ионов состава $[\text{HgX}_4]^{2-}$ при переходе от ионов Cl^- к ионам I^- ; объясните наблюдаемую закономерность.

20.16. В растворе присутствуют соли состава $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$. Предложите способы отделения соединений переходных элементов от нитрата бериллия. Выделите хром в виде хлорохромата(VI) калия, железо в виде карбоната железа(II), ртуть в виде неплавкого белого преципитата. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

20.17. В растворе присутствуют соединения состава K_2MnO_4 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Предложите способы отделения соединений переходных элементов от алюминия. Выделите марганец в виде карбонила, цинк в виде сульфида, серебро в виде оксида Ag_2O . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

20.18. В растворе присутствуют соединения состава K_2FeO_4 , $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$. Предложите способы отделения соединений переходных элементов от бериллия. Выделите железо в виде соли Мора, кадмий в виде иодида, медь в виде оксида меди(I). Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

20.19. Напишите уравнения реакций следующих превращений, укажите условия их проведения:



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 3-Й ГРУППЫ. ЛАНТАНОИДЫ. АКТИНОИДЫ

21.1. Напишите электронные конфигурации ионов M^{3+} .

21.2. Какие элементы образуют устойчивые ионы M^{2+} , какие — M^{4+} ? Каковы их электронные конфигурации?

21.3. Почему в ряду лантаноидов атомные радиусы изменяются немонотонно? Для каких свойств лантаноидов наблюдается аналогичный вид зависимости?

21.4. Какие из металлов-лантаноидов при растворении в жидком аммиаке образуют растворы голубого цвета?

21.5. Почему при взаимодействии редкоземельных металлов (РЗЭ, Ln) с кислородом кроме соединений Ln_2O_3 (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 и др.) образуются фазы, содержащие разновалентные атомы лантаноидов: CeO_{2-x} , Pr_6O_{11} , Tb_7O_{12} , EuO_{1+x} , YbO_{1+x} . Напишите электронные конфигурации атомов РЗЭ; предскажите возможные степени окисления лантана, гадолиния, лутеция, церия, европия, тербия, иттербия.

21.6. Какова среда водного раствора трихлорида лутеция? Напишите уравнение реакции гидролиза.

21.7. Предложите способы получения безводного хлорида лантана из его оксида. Напишите уравнения реакций.

21.8. Укажите, фторид какого металла: неодима или лутеция легче гидролизуется. Объясните, почему. Сопоставьте гидролиз этих солей со свойствами соответствующих оснований $Ln(OH)_3$. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду РЗЭ? Как это связано с изменением ионных радиусов? Охарактеризуйте понятие «лантаноидное сжатие».

21.9. Будут ли взаимодействовать оксиды Ln_2O_3 с водой, кислотами, расплавами щелочей? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

21.10. Предложите способы получения гидроксида гадолиния $Gd(OH)_2$. Напишите уравнения реакций. Охарактеризуйте химические свойства $Gd(OH)_2$. Можно ли растворить его в избытке раствора аммиака?

21.11. Предложите способы регенерации оксида неодима из образца сверхпроводника $NdBa_2Cu_3O_7$. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

21.12. Известно, что интерметаллиды, например $LaNi_5$, используют для поглощения водорода, а также при создании высокого вакуума для поглощения остаточных газов. Предложите способы регенерации лантана из такого интерметаллида. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

21.13. Почему ионы лутеция(III) образуют с этилендиаминтетрауксусной кислотой более устойчивые комплексные соединения, чем ионы лантана(III)?

21.14. Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной конденсированной системы алюминий—церий (рис. 30, а), в которой существуют твердые растворы на основе церия, и выполните следующие задания:

- определите, какие элементы обозначены буквами *A*, *B*;
- рассчитайте состав соединений *C*, *D*, образующихся в системе; укажите характер их плавления;
- укажите, какое из соединений: *C* или *D* имеет структуру, изображенную на рис. 30, б; определите координационные числа и полиэдры атомов алюминия и церия в этой структуре;
- определите, сколько фаз (перечислите эти фазы) находится в равновесии в точках 1—3.

21.15. Опишите, что произойдет, если раствор сульфата церия(IV) добавить к раствору, в котором содержится сульфат железа(II) (условия стандартные). Используйте следующие данные: $E^\circ(Fe^{3+}(p.)/Fe^{2+}(p.)) = 0,77$ В; $E^\circ([Ce(SO_4)_3]^{2-}/Ce^{3+}) = 1,44$ В.

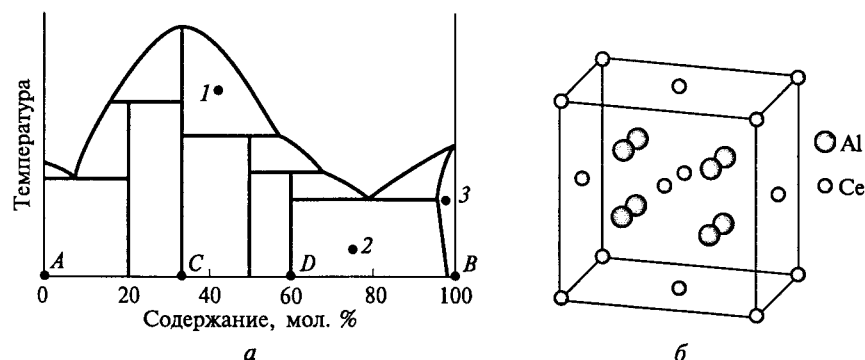
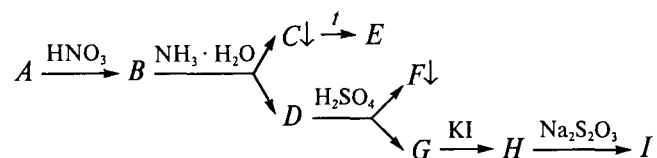


Рис. 30. Схема фазовой диаграммы системы Al—Ce (а); расположение атомов Al и Ce в структуре соединения в системе Al—Ce (б)

21.16. Черный оксидный материал *A*, обладающий сверхпроводящими свойствами, массой 6,575 г растворили в азотной кислоте. Полученную смесь нитратов *B* обработали избытком раствора аммиака. При этом образовался белый осадок *C* и темно-синий раствор *D*. При прокаливании вещества *C* образовалось 1,11 г белого порошка *E*, содержащего 78,4 мас. % металла. При взаимодействии раствора *D* с серной кислотой выпадает 4,66 г белого осадка *F*, содержащего 58,8 мас. % металла, а раствор *G* становится голубым. Этот голубой раствор при добавлении к нему избытка раствора KI приобретает бурую окраску, обусловленную образованием вещества *H*. При добавлении к нему по каплям 50 мл 0,1 N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствор обесцвечивается и остается белый осадок *I*.

Определите состав вещества *A*. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



Осадок *I* (ПР $5 \cdot 10^{-12}$) при взаимодействии с избытком KI может образовать комплексное соединение, константа устойчивости которого равна $0,57 \cdot 10^9$. Определите константу равновесия реакции растворения этого осадка в растворе KI.

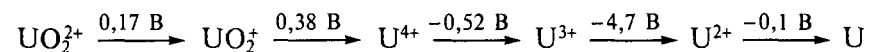
21.17. Чем объясняется непоследовательное изменение электронных конфигураций в ряду актиноидов?

21.18. Почему из всех актиноидов наиболее полно изучены химические свойства урана и тория?

21.19. Какие основные валентные состояния характерны для актиния, тория, протактиния и урана? Почему ранее торий считался аналогом элементов 4-й группы, а уран — элементов 6-й группы?

21.20. Как получить следующие соединения урана: гидрид урана, фторид урана(VI), хлорид урана(IV)?

21.21. Используя диаграмму Латимера:



постройте диаграмму Фроста и, не проводя расчетов, ответьте на вопросы:

а) будет ли металлический уран растворяться в кислотах с выделением водорода; какой при этом будет образовываться продукт;

б) какое состояние окисления урана склонно к диспропорционированию;

в) какие соединения урана наиболее устойчивы; какое соединение образуется при окислении урана на воздухе.

21.22. В виде какого иона U(VI) присутствует в водных растворах? Каково строение этого иона? Назовите причину его повышенной устойчивости.

21.23. При разделении лантаноидов и актиноидов методом ионного обмена ионы более тяжелых элементов вымываются в первую очередь. Как можно объяснить это явление?

ОТВЕТЫ

К главе 1:

Энергетика химических и фазовых превращений: **1.13.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -985,6$ кДж/моль. **1.14.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -246,8$ кДж/моль. **1.15.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -3\,375,3$ кДж/моль. **1.16.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -79$ кДж/моль. **1.17.** $U_{кр}(\text{CaO}) = 3\,505,1$ кДж/моль; $\Delta U_{298}^\circ = 137,5$ кДж. **1.18.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -2\,504,6$ кДж \times моль⁻¹. **1.19.** $E(\text{Si}-\text{H}) = 319,39$ кДж. **1.20.** $Q = 50,1$ кДж. **1.21.** $\Delta_f H_{298}^\circ = -241,8$ кДж/моль. **1.22.** $\Delta_r H_{298}^\circ = 160,2$ кДж; $\Delta_r H_{900}^\circ = 166,7$ кДж; на 4 %.

Направление процессов в физико-химических системах:

1.45. $S_{300}^\circ = 218,9$ Дж/(моль \cdot К). **1.46.** $\Delta_r S^\circ = -21,56$ Дж/К. **1.47.** $\Delta_r S_{298}^\circ = -4,8$ Дж/К; $\Delta_r S_{900}^\circ = -4,65$ Дж/К; на 3 %. **1.48.** $\Delta_r G_{298}^\circ = 35,29$ кДж; $T \geq 781$ К. **1.49.** $\Delta_r G_{298}^\circ = 79,82$ кДж; $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. **1.50.** $Q = 52$ кДж. **1.51.** $p(\text{O}_2) = 6,7 \cdot 10^{-4}$ атм; будет ($\Delta_r G_{1073}^\circ = -57,87$ кДж). **1.52.** а) $\Delta_r G_{1100}^\circ = 44,976$ кДж; $K = 7,3 \cdot 10^{-3}$; б) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. **1.53.** а) $T = 344$ К; б) $p(\text{Cl}_2) = 0,6$ атм; в) нет ($\Delta_r G = 12,6$ кДж). **1.54.** а) $p(\text{Cl}_2) = 0,14$ атм; б) $\Delta_r H^\circ = 53,163$ кДж; в) уменьшится. **1.55.** а) $K = 3,78$; $\Delta_r G_{1100}^\circ = -12,161$ кДж; б) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$.

Фазовые равновесия и фазовые диаграммы: **1.71.** Тройная точка: $T = 267$ К; $p = 0,064$ атм; $T_{\text{кип}} = 332$ К; $p = 0,27$ атм. **1.72.** Тройная точка: $T = 216$ К; $p = 47,86$ мм рт. ст. (0,063 атм); $p(\text{NO}) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ атм. **1.73.** Тройная точка: $T = 272,7$ К; $p = 0,0061$ атм.

Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях: **1.88.** $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$. **1.89.** Возможно до Fe^{2+} ; $E_r^\circ = 0,43$ В; $\Delta_r G^\circ = -82,99$ кДж на 1 моль Cu . **1.90.** $K = 1,4 \cdot 10^{11}$. **1.91.** $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -2,98$ В. **1.92.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -486,0$ кДж; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,37$ В. **1.95.** Нельзя ($\text{pH} < 1$; потенциал $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$). **1.96.** $\text{pH} < 1,95$. **1.97.** $E_r = 0,118$ В; $K_{\text{уст}}(\text{AuCl}_2^-) = 1,4 \cdot 10^9$. **1.98.** $K = 1,6 \cdot 10^6$; уменьшится примерно в 10^{12} раз. **1.99.** $E^\circ(\text{AuBr}_4^-/\text{Au}) = 0,876$ В; $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 1,053$ В; $K_{\text{уст}}([\text{AuBr}_4]^-)$ больше в 10^9 раз. **1.100.** $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,334$ В. **1.101.** На катоде — 20 г Cu и 0,495 г H_2 , на аноде — 8,96 г O_2 ; остался 6,5%-й раствор H_2SO_4 .

Равновесия в растворах: **1.124.** 41,23 г KNO_3 . **1.125.** 116,8 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 59,8 г H_2O . **1.126.** 70 % бензойной кислоты образует димер за счет водородных связей. **1.127.** $M_r = 128$; $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-3}$. **1.128.** 0,994 г $\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} 8,3$. **1.129.** $T_{\text{кип}} = 100,10^\circ\text{C}$; $\text{pH} 5,1$; увеличится в 1,1 раза. **1.130.** $\Delta H_{\text{дис}} = 55,84$ кДж/моль ($T = 0 - 60^\circ\text{C}$). **1.131.** $\Delta H = 18,85$ кДж/моль ($T = 15 - 30^\circ\text{C}$); $\text{PP} 1,7 \cdot 10^{-8}$. **1.132.** 3,46 л; $T_{\text{зам}} = -0,12^\circ\text{C}$. **1.133.** а) $\text{pH} 12,3$; б) 1,18 л; в) $p = 760,46$ мм рт. ст. **1.134.** $\alpha_{\text{каж}} = 0,5$. **1.135.** $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1,46$ г;

$K_b([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+) = 1,92 \cdot 10^{-7}$. **1.136.** $T = -1,46^\circ\text{C}$; $\alpha_{\text{каж}} = 0,78$; $p = 0,986$ атм. **1.137.** 5,32%-й раствор. **1.138.** $\text{pH} 8,15$ (NaNO_2); $\text{pH} 3,3$ ($\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_2$).

К главе 2:

2.16. а) $v_1 = 0,295$ моль/(л \cdot мин); $v_2 = 0,103$ моль/(л \cdot мин); реакция первого порядка, $k = 0,35$ мин⁻¹; б) $v_1 = 0,42 \cdot 10^{-3}$ моль \times (л \cdot мин)⁻¹, $v_2 = 0,11 \cdot 10^{-3}$ моль/(л \cdot мин); реакция второго порядка, $k = 11,7$ л/(моль \cdot мин). **2.17.** 4 400 %. **2.18.** 11 %. **2.19.** $E_a = 79$ кДж \times моль⁻¹; скорость увеличится в $1,7 \cdot 10^9$ раза.

К главе 4:

4.18. F_2 1,23 %; Cl_2 0,003 %; Br_2 0,07 %; I_2 0,84 %. **4.46.** $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 3,2 \cdot 10^{18}$.

К главе 5:

5.9. 0, 0,177, 0,413, 0,826 В. **5.15.** $T_{\text{кип}} = 121,7^\circ\text{C}$. **5.17.** $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = 43,9$ кДж/моль. **5.19.** 149,3 л.

К главе 6:

6.13. $\text{pH} 10,5$. **6.14.** $\text{pH} 11,15$; 9,17. **6.15.** $\text{pH} 5$. **6.16.** 207,7 моль, т. е. 12,2 кг. **6.17.** $\text{pH} 11,3$. **6.19.** 3,0 г. **6.23.** 20,4 г KClO_3 не загрязненного KCl . **6.24.** Температура разложения 1 048 $^\circ\text{C}$. **6.25.** $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Li}) = 149$ кДж; $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Na}) = 181$ кДж. **6.26.** $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Li}_2\text{O}) = -609$ кДж \times моль⁻¹; $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{O}) = -428$ кДж/моль.

К главе 7:

7.16. $\text{pH} 10,1$. **7.17.** $\text{pH} 8,9$. **7.18.** Гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ будет осажаться, поскольку $4,5 \cdot 10^{-9} > \text{PP}$. **7.19.** pH осаждения станет больше. **7.31.** $p(\text{CO}_2) = 4,04$ атм. **7.32.** $\Delta_r H_{298}^\circ = -601,8$ кДж/моль; $T = 326,1^\circ\text{C}$.

К главе 8:

8.7. Ион In^+ неустойчив к диспропорционированию (0,318 В), Pb^+ устойчив (-1,589 В). **8.23.** $\Delta_r H_{298}^\circ = -204,1$ кДж; $\Delta_r H_{773}^\circ = -206,7$ кДж.

К главе 9:

9.11. 40,5 кДж; 87,1 Дж/К. **9.12.** а) -0,91 В; б) неустойчив, 0,02 В; в) да, -138,96 кДж на 1 моль Bi . **9.13.** а) 1,46 В; б) устойчив; в) -133,17 кДж на 1 моль PbO_2 . **9.16.** 1,3 г Na_2CO_3 не загрязненного NaCl . **9.20.** Ge : $T < 668,2$ К; Sn : $T < 742,7$ К; Pb : ни при каких температурах. **9.21.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -111,7$ кДж на 1 моль PbO_2 ; $K_p = 1,26 \cdot 10^{45}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbCl}_2) = 1,94$ В; $\text{pH} < 4,9$.

К главе 10:

10.13. $\text{PP}(\text{AgN}_3) 5,6 \cdot 10^{-9}$. **10.14.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -679,3$ кДж; потенциал $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+) = -2,15$ В; $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+) = 1,49$ В. **10.15.**

$\Delta_r G_{298}^\circ = -555,5$ кДж; $K_p = 2,6 \cdot 10^{97}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52$ В; реакция возможна. **10.16.** $\Delta_r G_{298}^\circ = -240,4$ кДж; $K_p = 1,4 \cdot 10^{42}$; потенциал $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0,16$ В; $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0,62$ В. **10.17.** а) устойчив; 0,45 В; б) 0,24 В; в) 0,36 В; г) -0,51 В; -0,51 В; д) 82,2 кДж на 1 моль H_3PO_2 .

К главе 11:

11.5. 1,61 В; -310,73 кДж на 1 моль H_2O_2 . **11.7.** рН 3,8. **11.8.** рН 1,96. **11.21.** а) 0,30 г; б) рН 9,0. **11.22.** рН > 7. **11.23.** рН 9,5. **11.27.** а) $2,4 \cdot 10^3$; б) рН > 1,7; г) $9,8 \cdot 10^{-2}$ М. **11.28.** а) 0,73 В; б) 0,56 В; в) -216,2 кДж на 1 моль SO_2 . **11.29.** а) неустойчив; в) 0,322 В.

К главе 12:

12.5. Cl_2 : $4,9 \cdot 10^{-8}$; Br_2 : $2,1 \cdot 10^{-5}$; I_2 : $3,1 \cdot 10^{-3}$. **12.6.** $E(\text{H}-\text{F}) = 561,5$ кДж/моль. **12.14.** а) -325,5 кДж; б) $1,2 \cdot 10^{57}$; в) 1,42 В; г) рН < 3,6. **12.15.** а) 1,63 В; б) 0,112 В для продуктов Cl_2 и HBrO_3 ; в) -108,1 кДж на 1 моль Br_2 . **12.16.** а) 0,44 В; в) -83,0 кДж на 1 моль BrO_3^- . **12.17.** а) да; в) 0,079 В. **12.21.** а) $1,2 \cdot 10^{-5}$; б) рН 3,8; в) осадок выпадает, так как $2,8 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}$.

К главе 13:

13.10. Неустойчив, так как $E_r^\circ = 2,23$ В.

К главе 14:

14.19. а) -0,105 В; б) $\Delta_r G^\circ = 25\,476$ Дж; в) $\Delta_r G^\circ = -84\,534$ Дж. **14.24.** а) -1,626 В; в) $E_r^\circ = 1,18$ В.

К главе 15:

15.12. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$. **15.15.** а) $E_r^\circ = 0,339$ В; б) $E_r^\circ < 0$; в) $\Delta_r G^\circ = 38\,600$ Дж. **15.19.** а) $E_r^\circ = -1,18$ В; в) $E_r^\circ = 0,35$ В.

К главе 16:

16.21. $E_r^\circ = 0,23$ В. **16.22.** $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8$. **16.23.** $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. **16.24.** $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **16.25.** рН 7,7. **16.33.** б) $E_r^\circ = -0,745$ В; в) $E_r^\circ = 1,639$ В.

К главе 17:

17.12. рН > 14,4. **17.19.** Re_3Cl_9 . **17.22.** б) рН $\leq 2,3$; в) MnO_4^- . **17.23.** 199,28 г; KMnO_4 0,0165 моль/л; K_2SO_4 0,0165 моль/л; H_2SO_4 0,0083 моль/л.

К главе 18:

18.2. FeS_2 . **18.6.** $E_r^\circ = 0,15$ В. **18.13.** рН $\leq 2,4$. **18.15.** а) $E_x^\circ = 0,33$ В; б) $E_r^\circ < 0$. **18.18.** а) $E_x^\circ = 0,62$ В; б) $[\text{PdCl}_6]^{2-}$; в) $E_r^\circ = -0,241$ В. **18.19.** а) $E_x^\circ = 0,193$ В; б) $\Delta_r G^\circ = -33\,003$ Дж; в) $E_r^\circ = -1,558$ В. **18.23.** $E_r^\circ =$

$= 0,23$ В. **18.25.** CoCr_2O_4 — нормальная шпинель, CoFe_2O_4 — обращенная шпинель. **18.33.** $\Delta_r G^\circ = -55,6$ кДж; $\Delta_r S^\circ = 926,4$ Дж/К. **18.36.** $\Delta_r G^\circ = -101\,652$ Дж.

К главе 19:

19.13. $K = 4 \cdot 10^{15}$. **19.18.** Растворимость увеличится ~ в 4 000 раз. **19.19.** б) константа равновесия уменьшится в 18 раз. **19.21.** а) ПР $4 \cdot 10^{-8}$; б) $E_r^\circ = 0,362$ В; в) $E^\circ = 0,45$ В. **19.24.** а) $E_x^\circ = -1,154$ В. **19.26.** а) $E_x^\circ = -0,44$ В. **19.27.** а) $E_x^\circ = 0,407$ В.

К главе 20:

20.11. а) 36,7; б) 0,54 мол. д.; в) 1,17.

К главе 21:

21.15. Образуются ионы Fe^{3+} , так как $E_r^\circ = 0,67$ В.

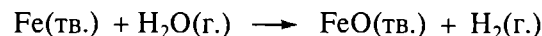
КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Тема «Направление процессов в физико-химических системах»

1. Вычислите стандартную энтальпию реакции ($\Delta_f^{(1)}H_{298}^\circ$):



если $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.})) = -1117,1$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = -241,8$ кДж/моль, а стандартная энтальпия реакции



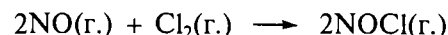
составляет $\Delta_f^{(2)}H_{298}^\circ = -23,0$ кДж/моль.

Объясните, какое вещество (FeO или Fe) образуется при восстановлении оксида Fe_3O_4 водородом, если парциальное давление паров воды в газовой смеси равно 0,3 атм, общее давление $p_{\text{общ}} = 1$ атм, температура $T = 800$ К.

Ответ подтвердите расчетом энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$. Считайте, что значения $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры. При расчете используйте следующие данные:

Вещество	Fe(тв.)	FeO(тв.)	Fe ₃ O ₄ (тв.)	H ₂ O(г.)	H ₂ (г.)
S_{298}° , Дж/(моль·К)	27,2	60,8	146,2	188,7	130,5

2. При нагревании смеси газообразных NO и Cl₂ в результате реакции



при температуре 350,4 °С в системе установилось равновесие. Парциальные давления компонентов при этом составили $p(\text{NOCl}) = 152$ мм рт. ст., $p(\text{NO}) = 600,8$ мм рт. ст., $p(\text{Cl}_2) = 304$ мм рт. ст. Определите константу равновесия реакции при данной температуре; рассчитайте значение $\Delta_r G_T^\circ$ при температуре 350,4 °С.

Дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

- как изменится (увеличится или уменьшится) энтропия в ходе этой реакции;
- как изменится (увеличится или уменьшится) энтальпия в ходе этой реакции.

Изобразите схематически зависимость $\Delta_r G_T^\circ$ от температуры для данной реакции, полагая, что значения $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.

3. При нагревании иодоводорода происходит его частичное разложение на водород и иод. При общем давлении $p_{\text{общ}} = 1$ атм и температуре $T = 600$ К равновесное парциальное давление иода

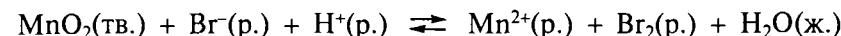
составляет 0,086 атм, а при $T = 700$ К равновесное парциальное давление иода равно 0,097 атм.

Определите среднее значение $\Delta_r H^\circ$ реакции разложения 1 моля HI в интервале температуры 600—700 К. Считайте, что значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры. Вычислите степень диссоциации иодоводорода при температуре 600 К и общем давлении 1 атм. Как изменится состав реакционной смеси при повышении давления до 1,2 атм при температуре 600 К? Ответ обоснуйте.

Тема «Равновесия в физико-химических системах»

1. Определите состав сульфата, если его 1,7%-й раствор в этаноле (плотность раствора $d = 0,833$ г/мл; $\alpha = 0,01$) при $T = 20$ °С имеет осмотическое давление $\pi = 2,451$ атм, а осмотическое давление водного раствора той же концентрации (плотность раствора $d = 1$ г/мл; $\alpha = 0,8$) при $T = 20$ °С составляет 7,497 атм.

2. В результате реакции



в растворе при температуре 25 °С и pH 1,5 устанавливается равновесие при концентрациях $[\text{Br}_2] = 0,022$ моль/л; $[\text{Br}^-] = 0,20$ моль/л; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,10$ моль/л. Определите стехиометрические коэффициенты уравнения методом электронно-ионного баланса. Рассчитайте значение $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$, если $E^\circ(\text{Br}_2(\text{р.})/\text{Br}^-) = 1,09$ В.

3. Сколько граммов соли $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы получить 40 г 2%-го раствора? Определите $K_b([\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+)$, если значение pH этого раствора при температуре 25 °С равно 5,25 (плотность раствора 1,02 г/мл). Протолитическая реакция иона Zn^{2+} про-

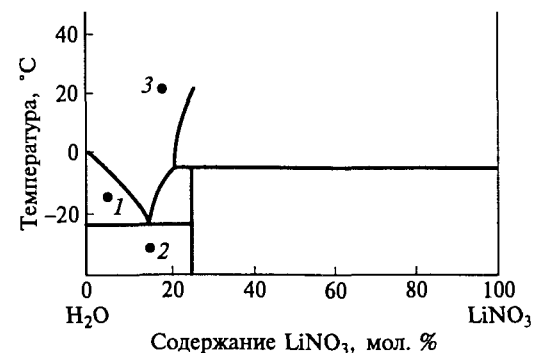


Рис. 31. Фрагмент T - x -диаграммы системы LiNO_3 - H_2O

текает только по первой стадии. Напишите уравнение реакции в ионной форме.

4. Проанализируйте фрагмент T - x -диаграммы системы состава LiNO_3 — H_2O (рис. 31) и выполните следующие задания:

а) определите формулу соединения, образующегося в этой системе;

б) установите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии в точках I — 3 ;

в) предложите лабораторный способ получения кристаллов безводного нитрата лития из раствора, содержащего 10 мол. % LiNO_3 ;

г) изобразите кривую охлаждения раствора, содержащего 10 мол. % LiNO_3 , в интервале температуры от 20 до -30°C ;

д) отметьте на диаграмме точку, соответствующую равновесию $\text{H}_2\text{O(ж.)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(тв.)}$.

Тема «Химия элементов 16-й и 17-й групп»

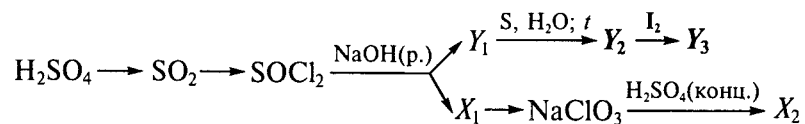
1. Опишите строение иона ICl_2^- в терминах модели Гиллеспи:

а) изобразите координационный полиэдр;

б) оцените качественно (90° , $109,5^\circ$, 120° , 180°) углы между связями.

Приведите пример трехатомной молекулы, имеющей другое пространственное строение. Опишите ее строение с помощью модели Гиллеспи.

2. Напишите уравнения реакций*, укажите условия их проведения:

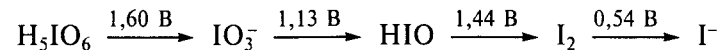


где X_i — вещества, содержащие хлор; Y_i — вещества, содержащие серу.

3. В четырех бюксах без этикеток находятся в виде порошков следующие соединения: Na_2S , Na_2SO_3 , NaIO_3 , NaI . Используя характерные реакции для каждого аниона, определите содержимое каждого бюкса. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения. Сравните силу кислот H_2S и H_2Se . Ответ поясните.

* Для стадии, выделенной жирным шрифтом, расставьте коэффициенты с помощью электронно-ионных полуреакций.

4. Используя диаграмму Латимера (рН 0):



определите:

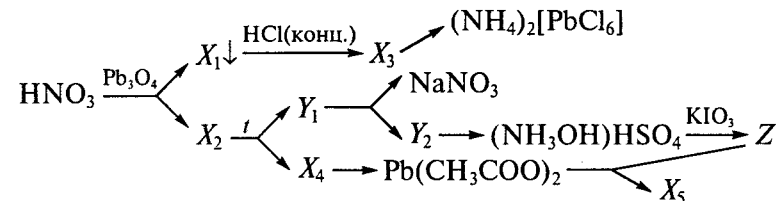
а) термодинамическую возможность диспропорционирования иода I_2 с образованием ионов I^- и IO_3^- при рН 0; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции; напишите уравнение возможной реакции;

б) объясните, будет ли иод взаимодействовать с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе при рН 5 и температуре 25°C , если $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,38 \text{ В}$; напишите уравнение возможной реакции; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции; считайте активности всех других частиц, участвующих в реакции, кроме ионов H^+ , равными 1.

Какое соединение: HIO_3 или HClO_3 является более сильным окислителем? Подтвердите ваш вывод, используя реакцию с одним и тем же восстановителем.

Тема «Химия элементов 14-й и 15-й групп»

1. Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций; число стадий должно быть минимальное):



где X_i — вещества, содержащие свинец; Y_i — вещества, содержащие азот; Z — вещество, содержащее иод.

2. Известно, что соединение $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ проявляет амфотерные свойства в среде жидкого аммиака. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих данное утверждение.

3. Проанализируйте фрагмент диаграммы Фроста для азота при рН 14 (рис. 32) и выполните следующие задания:

а) определите, устойчив ли к диспропорционированию гидроксид азота и гидразин в стандартных условиях; напишите уравнение реакции; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции;

б) охарактеризуйте термодинамическую возможность реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с гидразином при стандартных условиях, если потенциал $E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) = -0,008 \text{ В}$; напишите уравнение реакции; расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса; ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции; используя урав-



Рис. 32. Фрагмент диаграммы Фроста для азота при pH 14 (указаны значения вольт-эквивалентов для соответствующих степеней окисления)

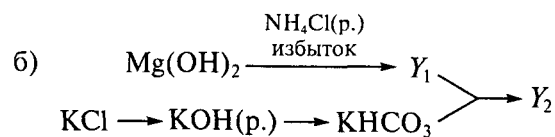
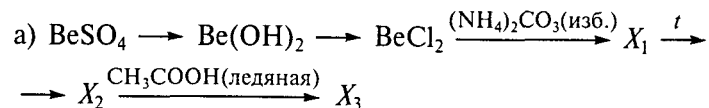
нение Нернста, определите, как изменится значение ЭДС реакции при понижении pH на две единицы; ответ подтвердите расчетом (активности всех ионов в растворе, кроме ионов OH^- , считайте равными 1).

4. В трех бюксах находятся твердые вещества: Na_2SiF_6 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Предложите химический способ определения содержимого каждого бюкса. Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества), укажите условия их проведения.

Используя в качестве единственного источника кремния соединение Na_2SiF_6 , предложите схему синтеза SiHCl_3 . Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

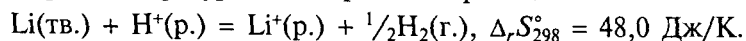
Тема «Химия s-элементов и алюминия»

1. Напишите уравнения следующих химических превращений:



где X_i — вещества, содержащие бериллий; Y_i — вещества, содержащие магний.

2. При температуре 25°C протекает реакция



Вычислите значение $\Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.}))$, используя следующие термодинамические данные: $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ В}$;

Характеристика	Значение, кДж/моль	Характеристика	Значение, кДж/моль
$\Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{Li}^+(\text{г.}))$	-531,4	$\Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{H}(\text{г.}))$	1 312,0
$\Delta H_{\text{ат},298}^\circ(\text{Li}(\text{тв.}))$	159,0	$\Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{H}^+(\text{г.}))$	-1 109,0
$\Delta H_{\text{дис},298}^\circ(\text{H}_2(\text{г.}))$	435,0		

Изобразите схематически график зависимости $\Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{M}(\text{г.})) = f(Z)$ (Z — порядковый номер щелочного металла) для ряда щелочных металлов $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Как изменяются значения $\Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{M}(\text{г.}))$ щелочных металлов? Объясните эту закономерность.

3. Предложите схему синтеза кристаллогидрата $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и выделения его в виде индивидуального вещества, используя в качестве единственного источника алюминия берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

4. Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной конденсированной системы бериллий — никель (рис. 33, а), в которой существуют твердые растворы на основе никеля, и выполните следующие задания:

а) определите, какие компоненты системы обозначены буквами A, B ;

б) рассчитайте состав соединений C, D , образующихся в системе; укажите характер их плавления;

в) определите, какое из соединений: C или D имеет структуру, изображенную на рис. 33, б; определите координационные числа и полиэдры атомов бериллия и никеля в этой структуре;

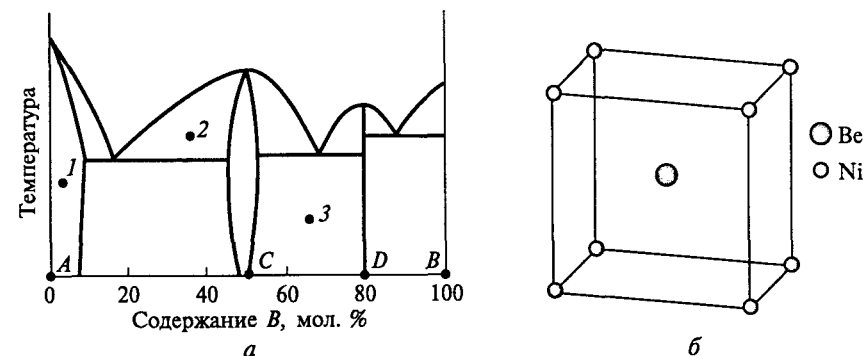


Рис. 33. T - x -диаграмма системы Be-Ni (а); расположение атомов Be и Ni в структуре соединения в системе Be-Ni (б)

г) опишите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии в точках 1—3.

**Тема «Строение комплексных соединений.
Химия элементов 4—7-й групп»**

1. При взаимодействии перманганата калия с щавелевой кислотой в присутствии $K_2C_2O_4$ в водном растворе выделяется CO_2 и образуется *трис*-(оксалато)манганат(III) калия. Напишите уравнение реакции. Выполните следующие задания:

а) укажите, какой тип изомерии возможен для комплексного иона $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$; приведите формулы (если необходимо, структурные) всех изомеров;

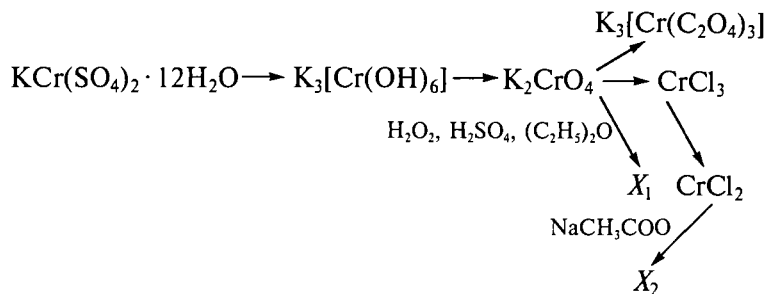
б) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

в) изобразите распределение электронов по *d*-орбиталям центрального иона с позиций ТКП и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическом поле (*F*), учитывая, что ион $C_2O_4^{2-}$ — лиганд слабого поля;

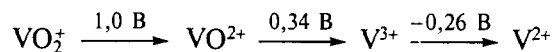
г) рассчитайте эффективный магнитный момент;

д) укажите, для какого из комплексных ионов: $[Mn(CN)_6]^{3-}$ или $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$; $[Mn(CN)_6]^{3-}$ или $[Mn(CN)_6]^{4-}$ значение энергии расщепления октаэдрическим полем (Δ_o) больше; объясните причину.

2. Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения:



3. Используя фрагмент диаграммы Латимера (рН 0):



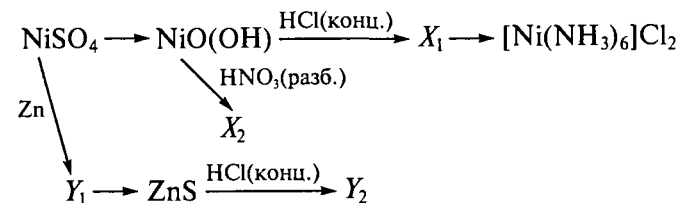
определите термодинамическую возможность окисления ионов V^{2+} до VO^{2+} при рН 2 хлоридом гидразина в растворе, если потенциал $E^\circ(N_2H_5^+/NH_4^+) = 1,27 \text{ В}$ (рН 0). Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции. Напишите уравнение соответствующей реакции в ион-

ной форме. Активности всех ионов в растворе, кроме ионов H^+ , считайте равными 1.

4. Продукты хлорирования сплава, содержащего марганец, ванадий, алюминий, растворили в воде. Напишите уравнения протекающих реакций. Предложите схему выделения соединений марганца, ванадия и алюминия из полученной смеси и последующего синтеза манганата калия и металлического ванадия. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

**Тема «Химия железа, кобальта, никеля
и элементов 11-й, 12-й групп»**

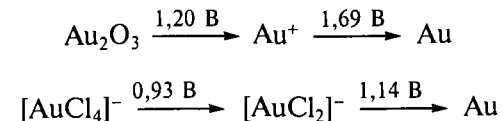
1. Напишите уравнения следующих химических превращений, укажите условия их проведения:



где X_i — вещества, содержащие никель; Y_i — вещества, содержащие цинк.

2. В растворе присутствуют соли $CoCl_2$, $CuCl_2$, $HgCl_2$. Предложите способ разделения указанной смеси солей; выделите кобальт в виде комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, медь и ртуть — в форме любых соединений. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

3. Используя диаграммы Латимера (рН 0):



вычислите константу равновесия процесса $[AuCl_2]^- \rightleftharpoons Au^+ + 2Cl^-$.

Определите, будут ли окисляться ионы $[AuCl_2]^-$ до $[AuCl_4]^-$ кислородом в стандартных условиях, если $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ В}$. Напишите уравнение возможной реакции в ионной форме. Ответ подтвердите расчетом значения $\Delta_r G_{298}^\circ$.

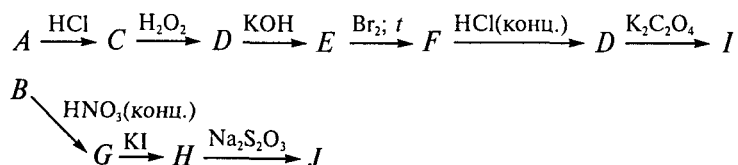
Комплекс $[AuCl_4]^-$ диамагнитен. Какое геометрическое строение имеет этот комплексный анион? Изобразите схему расщепле-

ния *d*-орбиталей центрального иона (с позиций ТКП) и распределение электронов на этих орбиталях.

4. Смесь двух металлов *A* и *B* обработали раствором соляной кислоты. При этом образовался светло-зеленый раствор соли *C*, который отделили от металла *B*. При добавлении к полученному раствору *C* раствора H_2O_2 получается желто-коричневый раствор соли *D*. Если к раствору *D* прилить раствор KOH , то выпадает коричневый осадок *E*, который реагирует с бромом при нагревании с образованием красного осадка *F*. Осадок *F* растворяется в концентрированной соляной кислоте. При этом выделяется газ и образуется раствор *D*. Если к раствору *D* добавить насыщенный раствор $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то образуется зеленый раствор соединения *I*.

Металл *B* растворяется при нагревании в концентрированной HNO_3 с образованием бесцветного раствора *G*. Если к этому раствору добавить раствор KI , то выпадает желтоватый осадок *H*, растворимый в насыщенном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Напишите уравнения реакций согласно схеме:



РЕШЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Тема «Направление процессов в физико-химических системах»

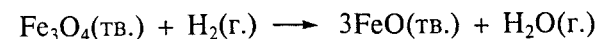
1. Для определения $\Delta_r^{(1)}H_{298}^\circ$ нам необходимо знать значения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}))$ и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeO}(\text{тв.}))$. Первое значение известно, второе можно рассчитать из имеющихся данных:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeO}(\text{тв.})) &= \Delta_r^{(2)}H_{298}^\circ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})) = -23,0 + (-241,8) = \\
 &= -264,8 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned}$$

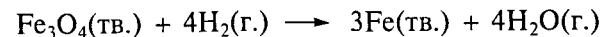
Тогда искомое значение составит

$$\begin{aligned}
 \Delta_r^{(1)}H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeO}(\text{тв.})) - \frac{1}{3}\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.})) = \\
 &= -264,8 - \frac{1}{3} \cdot (-1117,1) = -264,8 + 372,4 = 107,6 \text{ кДж.}
 \end{aligned}$$

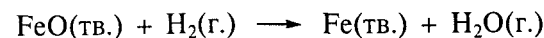
Для того чтобы решить, какая реакция наиболее вероятна:



или



нужно понять, каково направление реакции при данной температуре и парциальных давлениях



Для этого рассчитаем изменение энергии Гиббса этой реакции при температуре 800 К по уравнению

$$\Delta G_{800} = \Delta G_{800}^\circ + RT \ln[a(\text{H}_2\text{O})/a(\text{H}_2)].$$

Активности газов ($a = p/p^\circ$) численно равны парциальным давлениям, выраженным в атмосферах; следовательно: $a(\text{H}_2\text{O}) = 0,3$; $a(\text{H}_2) = 0,7$, поскольку $p(\text{H}_2) = p_{\text{общ}} - p(\text{H}_2\text{O})$.

Тогда получим

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_{800}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - 800\Delta_r S_{298}^\circ = (-241,8 + 264,8) \cdot 1000 - 800(188,7 + \\
 &+ 27,2 - 60,8 - 130,5) = 23000 - 19680 = 3320 \text{ Дж,} \\
 \Delta G_{800} &= 3320 + 8,31 \cdot 800 \cdot \ln(0,3 : 0,7) = 3320 - 5632,8 = \\
 &= -2312,8 \text{ Дж.}
 \end{aligned}$$

Таким образом, $\Delta G_{800} < 0$; следовательно, самопроизвольно идет прямая реакция и основным продуктом восстановления в этих условиях будет металлическое железо.

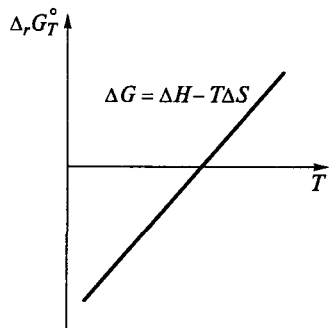


Рис. 34. Температурная зависимость $\Delta_r G_T^0$

2. Для расчета константы равновесия (K) реакции нужно знать активности компонентов. По формуле $a = p/p^\circ$ находим

$$a(\text{NOCl}) = 152 : 760 = 0,2; a(\text{NO}) = 600,8 : 760 = 0,79;$$

$$a(\text{Cl}_2) = 304 : 760 = 0,4$$

и далее

$$K = \frac{a^2(\text{NOCl})}{a^2(\text{NO})a(\text{Cl}_2)} = \frac{0,2^2}{0,79^2 \cdot 0,4} = 0,16.$$

Изменение энергии Гиббса реакции рассчитываем по уравнению

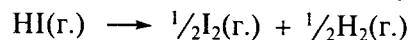
$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K; \Delta_r G_{623,4}^0 = -8,31 \cdot 623,4 \cdot \ln 0,16 = -94\,936,6 \text{ Дж.}$$

Поскольку в ходе реакции уменьшается количество газообразных веществ, будет выполняться условие $\Delta_r S^0 < 0$.

Энтальпия в ходе реакции будет уменьшаться, так как $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 < 0$ и $\Delta_r S^0 < 0$.

График зависимости $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ показан на рис. 34.

3. Разложение иодоводорода происходит по уравнению



Если $p_{\text{общ}} = 1$ атм, а равновесное давление $p(\text{I}_2) = 0,086$ атм, то $p(\text{H}_2) = 0,086$ атм, тогда $p(\text{HI}) = 1 - 2 \cdot 0,086 = 0,828$ атм. Следовательно, при $T_1 = 600$ К константа равновесия реакции составит

$$K_1 = \frac{p(\text{H}_2)^{1/2} p(\text{I}_2)^{1/2}}{p(\text{HI})} = \frac{0,086}{0,828} = 0,104.$$

Проводя такой же расчет при $T_2 = 700$ К получим $K_2 = 0,120$.

Тогда среднее значение $\Delta_r H^0$ можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_r H^0 = \frac{R \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,31 \ln \frac{0,104}{0,120}}{\frac{1}{700} - \frac{1}{600}} = 4\,994 \text{ Дж.}$$

Поскольку в этой реакции количество газообразных веществ не меняется $p(\text{I}_2) = \frac{1}{2}\alpha p_{\text{общ}}$, степень диссоциации HI будет равна 0,172.

По той же причине степень превращения не зависит от давления и $K = \frac{1}{2}\alpha/(1 - \alpha)$ следовательно состав реакционной смеси не изменится.

Тема «Равновесия в физико-химических системах»

1. Для этанольного и водного растворов можно записать уравнение Вант-Гоффа ($\pi = iCRT$) в следующем виде:

$$\pi_1 = (v/V_1)(1 + \alpha_1)RT,$$

$$\pi_2 = (v/V_2)(1 + \alpha_2)RT,$$

где v — количество молей соли в 100 г раствора; $V_i = 100/d_i$; $x = n - 1$; n — число ионов, на которые диссоциирует сульфат.

Разделив первое выражение на второе и решив получившееся уравнение, можно найти x :

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{V_2(1 + \alpha_1 x)}{V_1(1 + \alpha_2 x)},$$

$$\frac{2,451}{7,497} = \frac{0,1(1 + 0,01x)}{0,12(1 + 0,8x)}; \quad x = 2.$$

Теперь, подставив $x = 2$ в любое из выражений для расчета осмотического давления, определим значение v :

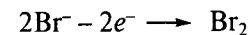
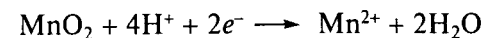
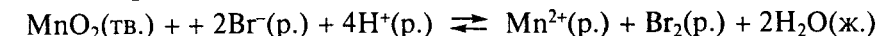
$$7,497 = (v : 0,1) \cdot 2,6 \cdot 293 \cdot 0,082 \quad (R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1}),$$

$$v = 0,012; M_r = m/v = 1,7 : 0,012 = 141,6.$$

Поскольку соль распадается на три иона, можно предположить, что это сульфат одновалентного катиона M_2SO_4 : $M_r(\text{M}) = (141,6 - 96) : 2 \approx 23$.

Таким образом, состав сульфата Na_2SO_4 .

2. Определим стехиометрические коэффициенты:



Константу равновесия реакции можно рассчитать по уравнению

$$K = \frac{[\text{Br}_2][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Br}^-]^2[\text{H}^+]^4} = \frac{0,022 \cdot 0,1}{(0,2)^2 \cdot (10^{-1,5})^4} = 55\,000,$$

поскольку активность $\text{MnO}_2(\text{тв.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ равны единице.

Значение $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ находим по уравнениям

$$E_r^\circ = -\Delta G^\circ / (nF); \Delta G^\circ = -RT \ln K;$$

$$E_r^\circ = RT \ln K / (nF) = (8,31 \cdot 298 \cdot \ln 55\,000) : (2 \cdot 96\,500) = 0,14 \text{ В};$$

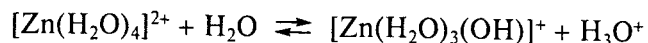
$$E_r^\circ = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-);$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = E_r^\circ + E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-);$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 0,14 + 1,09 = 1,23 \text{ В.}$$

3. В 40 г 2%-го раствора содержится $40 \cdot 0,02 = 0,8 \text{ г ZnSO}_4$. Столько граммов соли содержится в 14,2 г кристаллогидрата: $x = m M_r(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) / M_r(\text{ZnSO}_4) = 0,8 \cdot 287,4 : 161,4 = 14,2 \text{ г ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Запишем уравнение гидролиза в ионной форме:



или упрощенно:



$$K_r = \frac{K_w}{K_b} = \frac{a(\text{ZnOH}^+)a(\text{H}^+)}{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{H}_2\text{O})}; \quad K_b = \frac{K_w a(\text{Zn})}{a(\text{H}^+)^2}.$$

Поскольку концентрация ионов H^+ мала ($10^{-5,25}$ моль/л), можно считать $a(\text{Zn}^{2+})$, равной молярной концентрации соли: $C = \nu/V = (0,8 : 161,4) : (10^{-3} \cdot 40 : 1,02) = 0,126$ моль/л; $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ по определению активности чистой жидкости; тогда получим

$$K_b(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})^+) = \frac{10^{-14} \cdot 0,126}{10^{-10,5}} = 3,98 \cdot 10^{-5}.$$

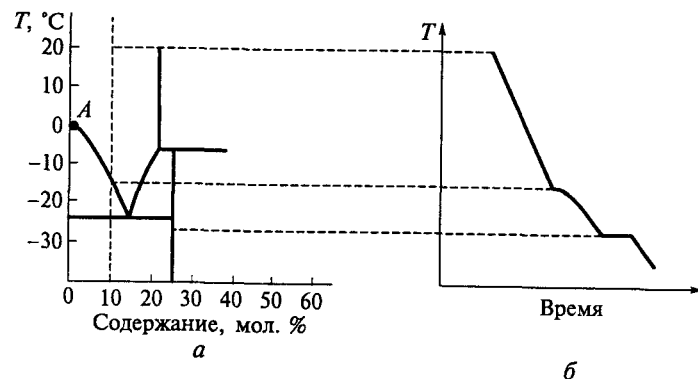


Рис. 35. T - x -диаграмма (а); кривая охлаждения (б)

4. Соединение содержит 25 мол. % LiNO_3 и 75 мол. % H_2O , следовательно $[\text{LiNO}_3] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 3$ и его формула $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В точке 1 в равновесии находятся 2 фазы: лед и раствор; в точке 2 — 2 твердые фазы: лед и кристаллогидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; в точке 3 — 1 фаза — раствор.

При охлаждении раствора, содержащего 10 мол. % LiNO_3 , сначала кристаллизуется лед, затем кристаллогидрат (кривая охлаждения показана на рис. 35, б).

Безводный нитрат лития образуется при $T > 5^\circ\text{C}$ из растворов с концентрацией > 20 мол. % LiNO_3 . Для получения таких растворов надо упарить исходный раствор, а затем охладить до $T \geq 5^\circ\text{C}$.

Точка А на рис. 35, а отвечает равновесию $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$.

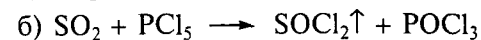
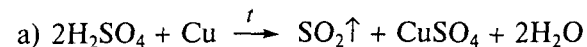
Тема «Химия элементов 16-й и 17-й групп»

1. Общее число валентных электронов в частице ICl_2 составляет $7 + 2 + 1 = 10$, тогда число электронных пар будет равно $10 : 2 = 5$. Следовательно, по Гиллеспи координационное число — 5, координационный полиэдр — тригональная бипирамида.

Ион ICl_2 относится к типу AB_2E_3 (так как число соседних атомов хлора равно 2), содержит 3 неподеленные электронные пары в экваториальной плоскости (рис. 36). Геометрия иона ICl_2 линейная, угол ClICl равен 180° .

Другое строение имеет молекула SCl_2 : $6 + 2 = 8$ электронов, 4 электронные пары, координационный полиэдр — тетраэдр, тип AB_2E_2 , геометрия молекулы угловая, угол $\text{ClSCl} < 109,5^\circ$, так как в молекуле AB_2E_2 оказывают влияние большие по объему неподеленные электронные пары.

2. Уравнения следующие:



(разделение перегонкой: SOCl_2 — более летучее вещество)

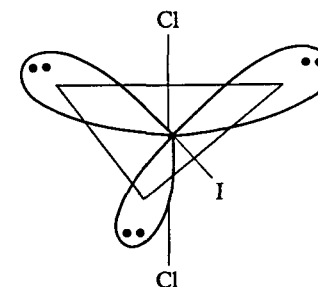
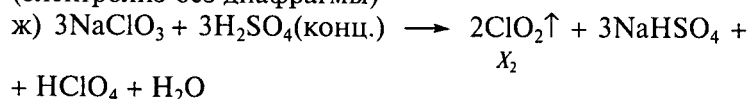
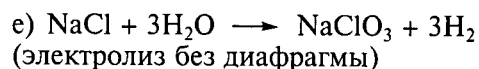
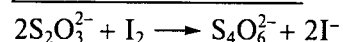
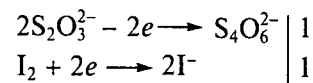
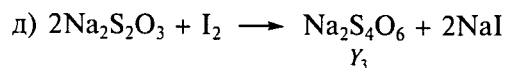
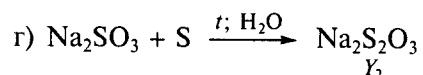
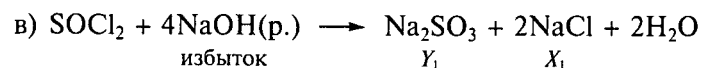


Рис. 36. Геометрия иона ICl_2

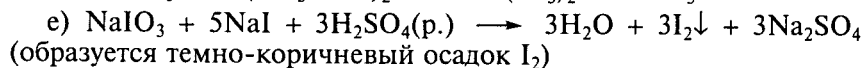
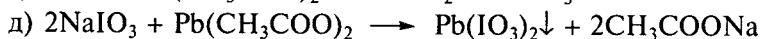
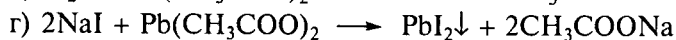
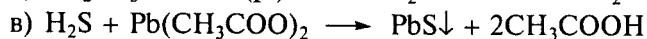
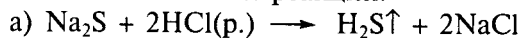


3. Идентифицировать соединения можно с помощью разбавленного раствора соляной кислоты и раствора ацетата свинца(II):

Реактив	HCl(р.)	Pb(CH ₃ COO) ₂
Na ₂ S	H ₂ S↑* (бесцветный газ с запахом тухлых яиц)	PbS↓ (черный осадок)
Na ₂ SO ₃	SO ₂ ↑ (бесцветный газ с резким запахом)	—
NaIO ₃	—	Pb(IO ₃) ₂ ↓ (белый осадок)
NaI	—	PbI ₂ ↓ (желтый осадок)

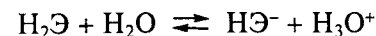
* Выделяющийся газ идентифицируют с помощью фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II).

Запишем основные реакции:



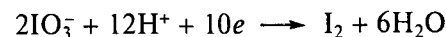
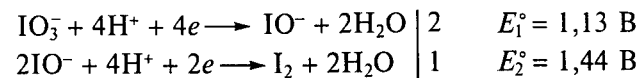
Сила двухосновных кислот H₂S и H₂Se возрастает от соединения серы к соединению селена. С ростом размера атома халькогена

понижается энергия связи Э—Н и облегчается протолитическое взаимодействие с водой:



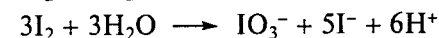
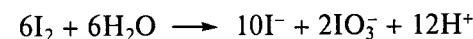
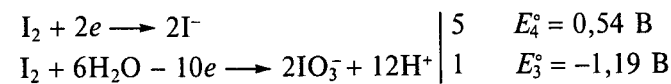
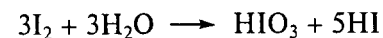
4. Приведем поэтапно решение задания:

Определим потенциал $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$



$$E_3 = (2 \cdot 4E_1 + 2E_2) : 10 = (2 \cdot 4 \cdot 1,13 + 2 \cdot 1,44) : 10 = 1,19 \text{ В}$$

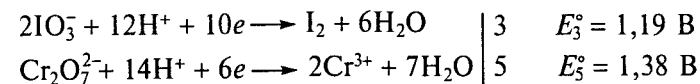
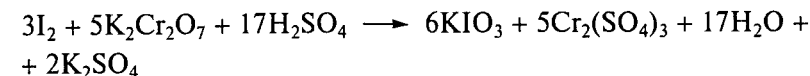
Для реакции диспропорционирования определим E_r° :



$$E_r^\circ = E_5^\circ + E_4^\circ = 0,54 - 1,19 = -0,65 \text{ В.}$$

Таким образом, $\Delta G_r = -nE_r F > 0$; следовательно, в кислой среде (рН 0) реакция диспропорционирования термодинамически невозможна; $E_r^\circ = -0,65 \text{ В.}$

Рассмотрим реакцию иода с дихроматом калия



Потенциалы при рН 5 можно рассчитать по уравнению Нернста:

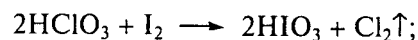
$$\begin{aligned} E_3 &= E_3^\circ + (0,059 : 10) \lg a(\text{H}^+)^{12} = 1,19 + 0,0059 \cdot 12 \cdot \lg a(\text{H}^+) = \\ &= 1,19 - 0,0059 \cdot 12(\text{pH}) = 1,19 - 0,0059 \cdot 12 \cdot 5 = 0,836 \text{ В;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_5 &= E_5^\circ + (0,059 : 6) \lg a(\text{H}^+)^{14} = 1,38 + 0,001 \cdot 14 \cdot \lg a(\text{H}^+) = \\ &= 1,38 - 0,001 \cdot 14(\text{pH}) = 1,38 - 0,001 \cdot 14 \cdot 5 = 1,31 \text{ В;} \end{aligned}$$

$$E_r = -E_3 + E_5 = -0,836 + 1,31 = 0,474 \text{ В.}$$

Таким образом, $\Delta G_r = -nE_r F < 0$; следовательно, в кислой среде (рН 5) реакция термодинамически возможна; $E_r = 0,474$ В.

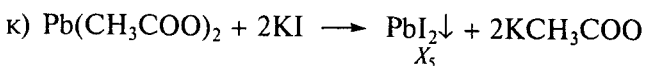
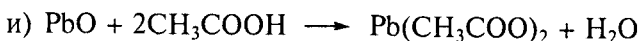
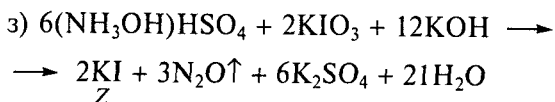
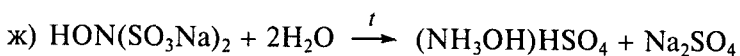
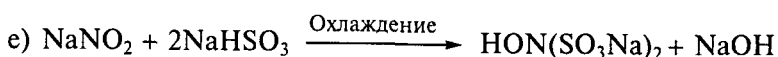
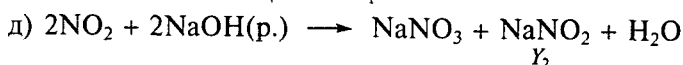
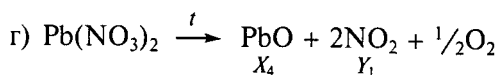
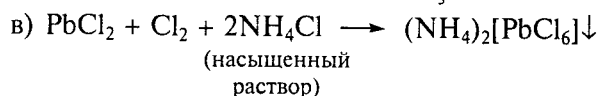
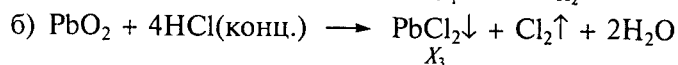
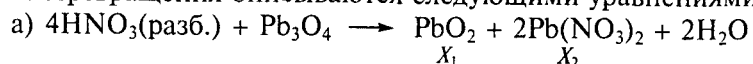
Более сильным окислителем является HClO_3 . Как известно, осуществима реакция



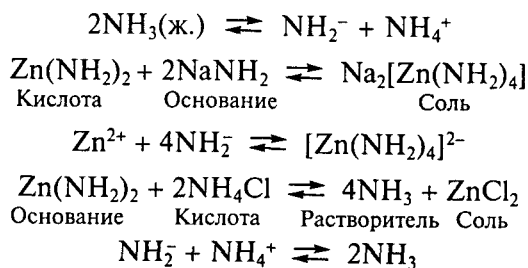
значит, потенциал $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) > E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$.

Тема «Химия элементов 14-й и 15-й групп»

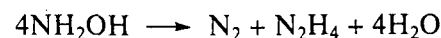
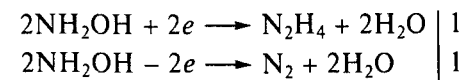
1. Превращения описываются следующими уравнениями:



2. Самоионизация растворителя — жидкого аммиака происходит по уравнению



3. Выполним задание поэтапно. Для гидроксиламина запишем

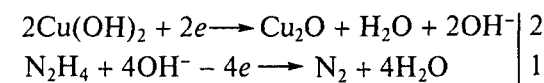


$$E_1^\circ(\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4) = 3,04 - 2,32 = 0,72 \text{ В};$$

$$E_2^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH}) = -3,04 \text{ В}.$$

Таким образом, получим $E_r^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0,72 + 3,04 = 3,76 \text{ В} > 0$; следовательно, $\Delta G_r^\circ = -nE_r^\circ F < 0$; значит, реакция диспропорционирования в стандартных условиях термодинамически возможна.

Для реакции гидроксида меди(II) с гидразином запишем



$$E_1^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}) = -0,008 \text{ В}; E_2^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -2,32/2 = -1,16 \text{ В};$$

$E_r^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -0,008 + 1,16 = 1,152 \text{ В} > 0$; следовательно, $\Delta G_r^\circ = -nE_r^\circ F < 0$; значит, реакция в стандартных условиях термодинамически возможна.

Рассмотрим, как изменится ЭДС реакции при изменении рН раствора:

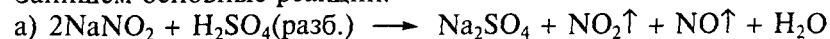
$$E_r = E_r^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_j^{y_j}}{\prod a_i^{y_i}}.$$

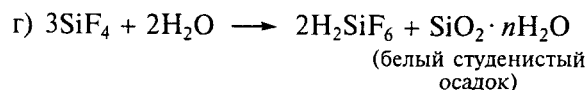
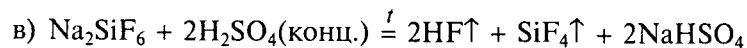
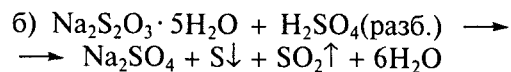
Поскольку $a(\text{OH}^-)$ не входит в уравнение Нернста, а активности других компонентов равны 1, то при понижении рН на две единицы значение ЭДС реакции не изменится. В этих условиях среда еще щелочная, в системе присутствуют гидразин, гидроксид меди(II) и оксид меди(I).

4. Для идентификации солей будем использовать разбавленную и концентрированную серную кислоту:

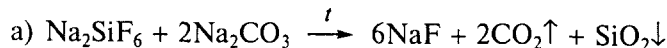
Реактив	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$
Na_2SiF_6	—	Выделяется газ
NaNO_2	Выделяется бурый газ	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Образуется белый осадок	—

Запишем основные реакции:

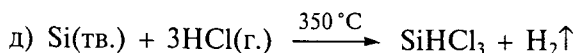
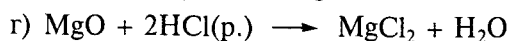
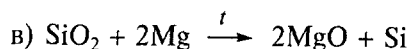




Синтез SiHCl_3 можно осуществить по следующей схеме:

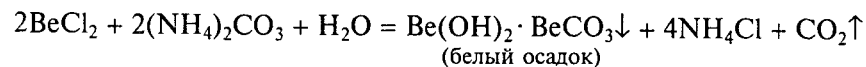
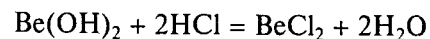
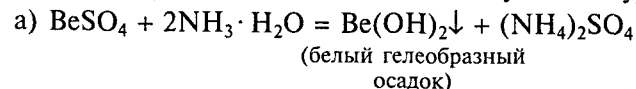


б) отмываем водой SiO_2 от NaF ;

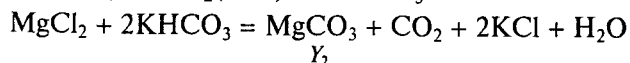
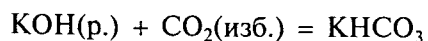
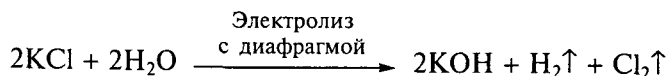
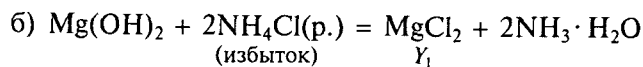
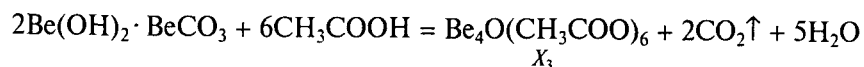
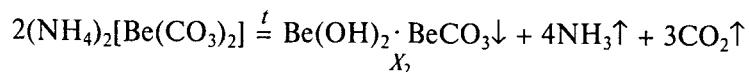
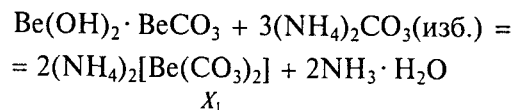


Тема «Химия s-элементов и алюминия»

1. Превращения описываются следующими уравнениями:



при избытке $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ происходит растворение осадка:



2. Проанализировав цикл Борна — Габера, можно заметить, что выполняется соотношение

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{ат},298}^\circ(\text{Li}(\text{тв.})) - \Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{H}^+(\text{г.})) + \Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.})) - \\ - \Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{H}(\text{г.})) + \Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.})) - 1/2 \Delta H_{\text{дис},298}^\circ(\text{H}_2(\text{г.})), \end{aligned}$$

отсюда получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.})) = \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta H_{\text{ат},298}^\circ(\text{Li}(\text{тв.})) + \Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{H}^+(\text{г.})) + \\ + \Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{H}(\text{г.})) - \Delta H_{\text{гидр},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.})) + 1/2 \Delta H_{\text{дис},298}^\circ(\text{H}_2(\text{г.})). \end{aligned}$$

Для изменения энергии Гиббса данной реакции справедливо соотношение:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -nFE_r^\circ,$$

где $E_r^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = 0 - (-3,04) = 3,04$ В.

В свою очередь

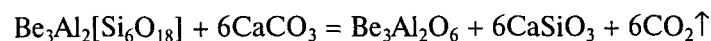
$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ,$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -1 \cdot 96\,500 \cdot 3,04 + 48,0 \cdot 298 = -279\,056 \text{ Дж},$$

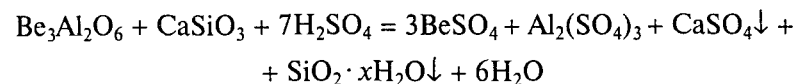
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ион},298}^\circ(\text{Li}(\text{г.})) = -279,056 - 159,0 - 1\,109 + 1\,312 + 531,4 + 435 : 2 = \\ = 513,844 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

3. Возможно несколько способов вскрытия берилла; например, известково-сульфатный:

а) спекание с карбонатом кальция

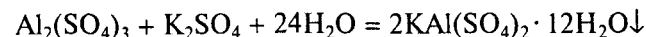


б) обработка серной кислотой



далее отделение сульфатов от кремниевой кислоты и сульфата кальция фильтрованием;

в) при добавлении раствора сульфата калия при охлаждении выпадают кристаллы алюмокалиевых квасцов:



далее можно провести очистку методом перекристаллизации.

4. Согласно условию никель образует твердые растворы, следовательно $A = \text{Ni}$, $B = \text{Be}$.

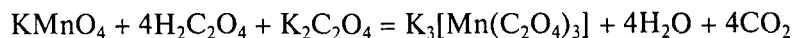
Легко показать, что $C = \text{BeNi}$; $D = \text{Be}_4\text{Ni}$; оба вещества плавятся без разложения.

На рис. 33, б представлена структура типа CsCl, следовательно $[\text{Be}] : [\text{Ni}] = 1 : 1$, что соответствует соединению С; для обоих атомов координационное число 8, полиэдр — куб;

Фазовый состав в точке 1 (см. рис. 33, а) — одна фаза — твердый раствор на основе никеля; в точке 2 — две фазы — расплав и соединение С (граничный состав); в точке 3 — две фазы — два твердых вещества D и С (граничный состав).

Тема «Строение комплексных соединений. Химия элементов 4—7-й групп»

1. Реакция протекает по уравнению



Выполним задания поэтапно:

а) для иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ возможен оптический тип изомерии (рис. 37, а);

б) Mn^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$;

в) распределение электронов по *d*-орбиталям иона Mn^{3+} показано на рис. 37, б:

$$F = 3 \cdot \frac{2}{5}\Delta_o - 1 \cdot \frac{3}{5}\Delta_o = \frac{3}{5}\Delta_o;$$

г) $\mu_{\text{эф}} = \sqrt{4 \cdot (4 + 2)} = 4,9$ м. Б.;

д) энергия расщепления иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ больше, чем иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, так как ион CN^- — лиганд более сильного поля; энергия расщепления $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ больше, чем $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, так как заряд центрального иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ выше.

2. Запишем уравнения реакций:

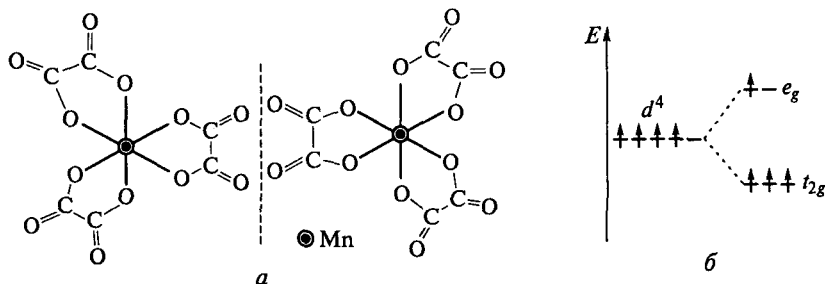
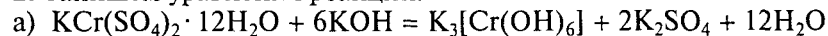
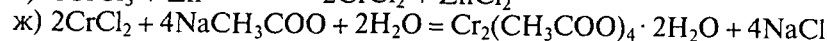
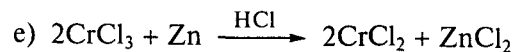
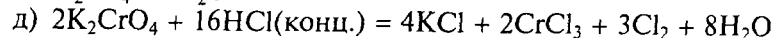
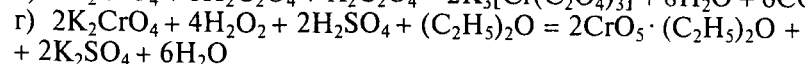
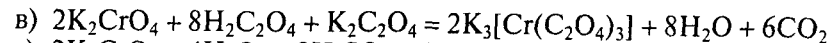


Рис. 37. Оптические изомеры комплексного иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (а); распределение электронов по *d*-орбиталям центрального атома Mn^{3+} (б)



3. Для реакции



$$E_r = E(\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{NH}_4^+) - E(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}).$$

Сначала рассчитаем $E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+})$:

$$E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}) = \frac{0,34 + (-0,26)}{2} = 0,04 \text{ В,}$$

$$E(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}) = E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{VO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{V}^{2+}]} =$$

$$= 0,04 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2,2} = -0,078 \text{ В,}$$

$$E^\circ(\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{NH}_4^+) = 1,27 \text{ В,}$$

$$E(\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{NH}_4^+) = E^\circ(\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{NH}_4^+) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{H}^+]^3}{[\text{NH}_4^+]^2} =$$

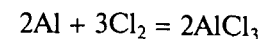
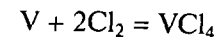
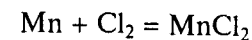
$$= 1,27 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2,3} = 1,093 \text{ В,}$$

$$E_r = 1,093 - (-0,078) = 1,171 \text{ В} > 0.$$

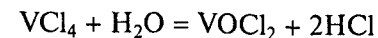
Реакция термодинамически возможна при данном значении рН.

4. Выделение соединений марганца, ванадия и алюминия будем проводить по следующей схеме:

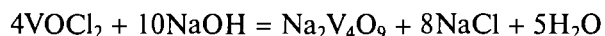
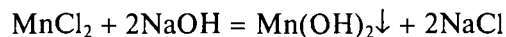
а) хлорирование:



б) растворение в воде

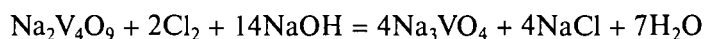


в) отделение соединения марганца — в раствор, содержащий VOCl_2 , MnCl_2 , AlCl_3 , добавляют избыток раствора щелочи

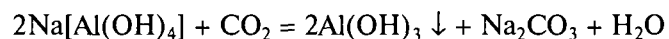


соединения алюминия и ванадия в растворе, марганца в осадке (состав ванадит-иона в растворе может быть другим);

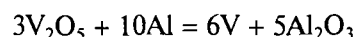
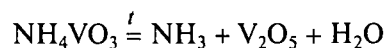
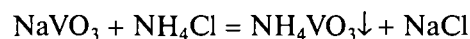
г) отделение соединения алюминия — окисляют ванадий в растворе (алюминий остается в виде алюмината)



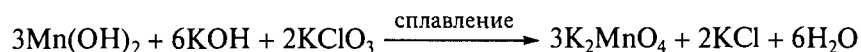
осаждают гидроксид алюминия



д) выделение соединения ванадия и получение металлического ванадия

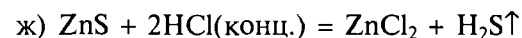
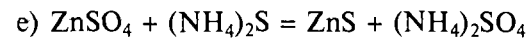
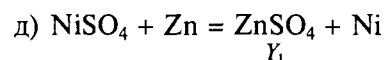
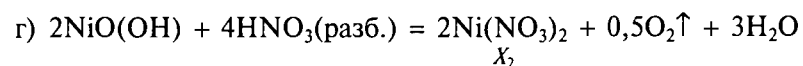
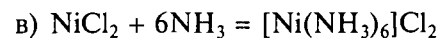
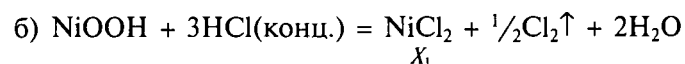


е) получение манганата калия



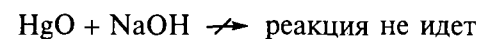
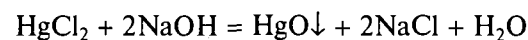
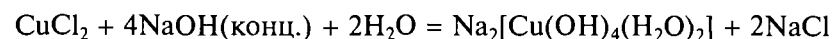
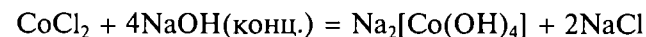
Тема «Химия железа, кобальта, никеля и элементов 11-й, 12-й групп»

1. Превращения описываются уравнениями

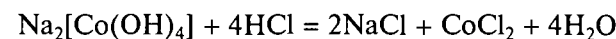


2. Разделение солей CoCl_2 , CuCl_2 , HgCl_2 можно провести по следующей схеме:

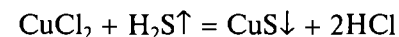
а) прилить к раствору солей избыток концентрированной щелочи; в осадок выпадет только оксид ртути(II), который не растворяется в щелочи в отличие от гидроксидов меди и кобальта:



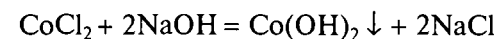
б) отфильтровать осадок HgO ; можно подействовать на раствор соляной кислотой, чтобы разрушить образовавшиеся комплексы:



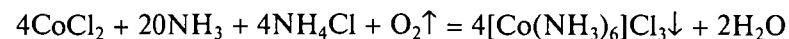
в) через раствор пропустить газообразный H_2S — в осадок выпадет только сульфид меди, а кобальт останется в растворе:



г) отфильтровать осадок сульфида меди; для выделения соединения кобальта можно осадить его в виде гидроксида:



д) комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ можно получить, пропуская ток кислорода через аммиачный раствор соли кобальта(II) в присутствии активированного угля:



3. Константа равновесия процесса $[\text{AuCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{Cl}^-$ составляет

$$K = 1/K_{\text{уст}}([\text{AuCl}_2]^-),$$

где

$$K_{\text{уст}}([\text{AuCl}_2]^-) = [\text{AuCl}_2^-] / ([\text{Cl}^-]^2[\text{Au}^+]).$$

Запишем уравнение Нернста для полуреакции $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$:

$$E_1 = E_1^\circ - 0,059 \lg([\text{Au}]/[\text{Au}^+]) = E_1^\circ - 0,059 \lg(1/[\text{Au}^+]).$$

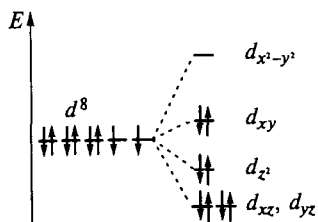


Рис. 38. Распределение электронов по d -орбиталям центрального атома Au^{3+} комплексного иона $[\text{AuCl}_4]^-$

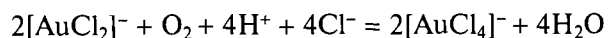
В случае если $[\text{AuCl}_2]^- = [\text{Cl}^-] = 1$ (стандартные условия) имеем $[\text{Au}^+] = 1/K_{\text{уст}}$; для процесса $[\text{AuCl}_2]^- + e \rightarrow \text{Au} + 2\text{Cl}^-$ выполняются соотношения

$$E_2^\circ = E_1^\circ - 0,059 \lg K_{\text{уст}},$$

$$0,059 \lg K_{\text{уст}} = E_1^\circ - E_2^\circ = 1,69 - 1,14 = 0,55; K_{\text{уст}} = 2,1 \cdot 10^{10}.$$

Таким образом, константа равновесия искомого процесса составляет $K = 4,7 \cdot 10^{-10}$.

Необходимо узнать, будет ли осуществляться реакция



Для этого найдем

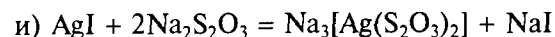
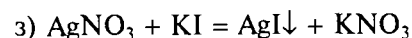
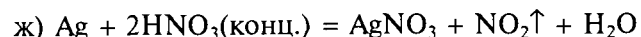
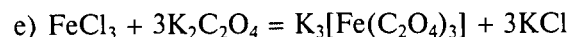
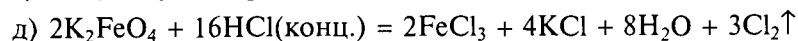
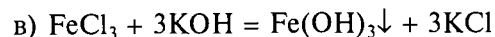
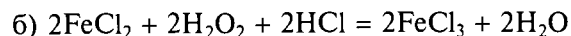
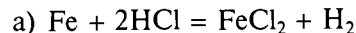
$$E_r^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ([\text{AuCl}_4]^-/[\text{AuCl}_2]^-) = 1,23 - 0,93 = 0,3 \text{ В},$$

$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$; $\Delta_r G^\circ = -115\,800 \text{ Дж}$; $\Delta_r G^\circ < 0$ — реакция возможна.

Катион Au^{3+} имеет электронную конфигурацию $5d^8$. Поскольку комплекс диамагнитен, неспаренные электроны отсутствуют. Такое возможно, только если комплексный анион $[\text{AuCl}_4]^-$ имеет плоскоквадратное строение. Распределение электронов на орбиталях показано на рис. 38.

4. Неизвестные вещества: A — Fe; B — Ag; C — FeCl_2 ; D — FeCl_3 ; E — $\text{Fe}(\text{OH})_3$; F — K_2FeO_4 ; G — AgNO_3 ; H — AgI ; I — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; J — $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

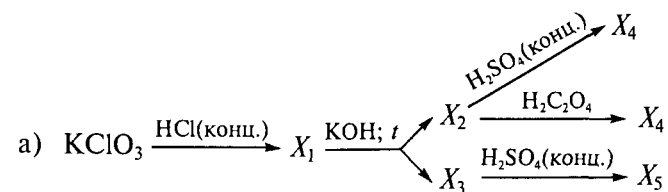
Схему описывают следующие уравнения:



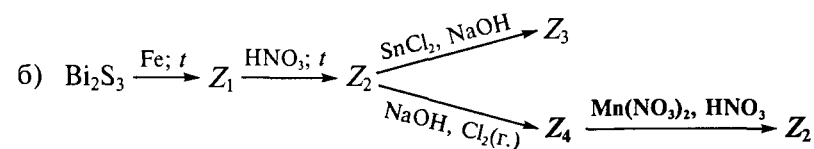
ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ РАБОТЫ

Тема «Химия неметаллов»

1. Напишите уравнения реакций следующих превращений* (число стадий должно быть минимальное):



где X_i — вещества, содержащие хлор;



где Z_i — вещества, содержащие висмут.

2. В четырех пробирках находятся сухие соли CaCO_3 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S . Используя минимальное число реагентов, распознайте химическим путем, какая соль находится в каждой пробирке. Проведите идентификацию каждого вещества на основе характерных для него реакций. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций и выполните следующие задания:

а) сравните восстановительные свойства Na_2S и Na_2Se в водных растворах; подтвердите ваш вывод уравнениями реакций;

б) определите pH 0,01 М раствора NH_4Cl ($K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$); напишите уравнение реакции гидролиза в ионной форме.

3. Проанализируйте фрагмент p — T -диаграммы серы ($p < 2 \text{ атм}$) (рис. 39) и выполните следующие задания:

а) обозначьте на диаграмме фазовые поля;

б) определите координаты тройной точки A , если известно, что температурная зависимость давления насыщенного пара над ромбической серой описывается уравнением $\lg p = 16,527 - 5172/T$,

* Для реакции, показанной жирным шрифтом, составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.

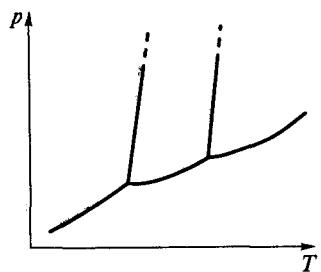


Рис. 39. Фрагмент p — T -диаграммы серы

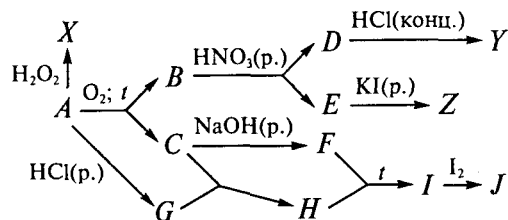
а над моноклинной $\lg p = 16,277 - 5080/T$ (давление выражено в паскалях);

в) покажите на диаграмме точку кипения серы при давлении 1 атм;

г) пары серы нагрели до 700°C и резко охладили, полученную серу растворили в сероуглероде CS_2 ; температура кипения раствора, содержащего 1,92 г серы в 100 г сероуглерода, на $0,23^\circ\text{C}$ выше, чем температура кипения чистого CS_2 (эбулиоскопическая постоянная 2,29); известно также, что раствор ромбической серы такой же концентрации кипит на $0,172$ градуса выше, чем чистый сероуглерод; объясните такое различие; ответ подтвердите расчетом.

4. Черное кристаллическое вещество A реагирует с раствором H_2O_2 с образованием белого осадка X . Взаимодействие 3,591 г вещества A с кислородом приводит к образованию твердого вещества B оранжевого цвета и 336 мл бесцветного газа C (подтвердите расчетом). Вещество B реагирует с раствором HNO_3 . При этом образуется темный осадок D и раствор вещества E , при добавлении к которому раствора KI наблюдается образование ярко-желтого раствора вещества Z . Если к веществу D прилить концентрированный раствор соляной кислоты, то выделяется желто-зеленый газ Y . Газ C поглощается раствором NaOH . При этом образуется раствор соли F . Если к веществу A прилить раствор соляной кислоты, то выделяется резко пахнущий газ G , пропускание которого через водный раствор S приводит к образованию желтоватого осадка H . Вещество H реагирует с раствором F при нагревании. При этом образуется раствор вещества I , обесцвечивающего иодную воду.

Определите соединения A — J , X — Z . Напишите уравнения всех химических реакций согласно схеме:



5. Изменение стандартной энтропии реакции образования оксида азота(II) из простых веществ составляет $12,32$ Дж/(моль · К). Выполните следующие задания:

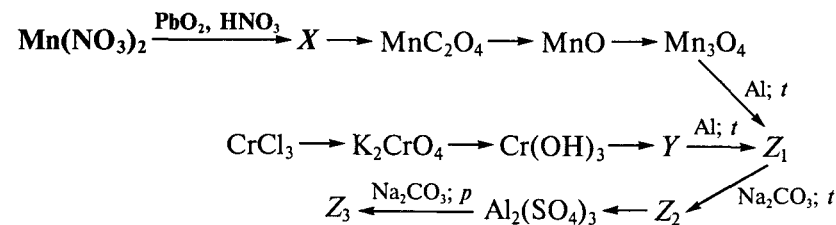
а) определите, при каких значениях температуры возможен синтез оксида азота(II) из простых веществ, если $E^\circ(\text{NO}/\text{N}_2) = 1,68$ В и $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ В при $\text{pH } 0$ и $T = 298$ К; напишите полуреакции, соответствующие данным потенциалам; при проведении расчетов зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ реакции от температуры следует пренебречь;

б) укажите, возможен ли синтез из простых веществ других оксидов азота; напишите уравнения реакций; объясните, какие знаки имеют значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ этих реакций; как вы думаете почему;

в) предложите способ синтеза хлорида гидроксилamina, используя в качестве единственного источника азота и хлора соответственно кристаллический нитрат натрия и газообразный хлор.

Тема «Химия металлов»

1. Напишите уравнения реакций* (все реакции одностадийные), укажите условия их проведения:



где X , Y , Z_i — вещества, содержащие марганец, хром и алюминий соответственно.

2. Опишите, как изменяются свойства гидроксидов в ряду: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$. Ответ подтвердите уравнениями реакций. Напишите уравнения реакций, протекающих при прибавлении к растворам солей SrCl_2 , ZnCl_2 , BeCl_2 раствора карбоната натрия.

Сравните устойчивость соединений $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Mn}(\text{VI})$, $\text{Fe}(\text{VI})$ в подкисленном водном растворе. Используя химические методы, подтвердите образование $\text{Fe}(\text{III})$ в результате соответствующей реакции. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Какие продукты образуются в результате взаимодействия ванадия, ниобия и тантала с газообразным хлором? Ответ поясните. Напишите уравнения реакций.

* Для стадии, выделенной жирным шрифтом, составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.

3. Смесь содержит кристаллические вещества CuCl , AgCl , Hg_2Cl_2 . Предложите химический способ разделения указанной смеси солей и выделите медь в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ртуть в виде $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и серебро в форме простого вещества. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

4. При взаимодействии солей кобальта(II) с оксалатом аммония и оксидом свинца(IV) в присутствии уксусной кислоты образуется зеленый раствор *трис*-(оксалато)кобальтата(III) аммония, а при окислении кислородом в присутствии аммиака хлорида аммония и активированного угля образуется коричневый раствор хлорида гексаамминкобальта(III).

Для описанных комплексов выполните следующие задания:

а) напишите уравнения реакций получения соответствующих комплексов;

б) нарисуйте, соблюдая масштаб, распределение электронов на расщепленных d -орбиталях центрального атома комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, используя следующие данные:

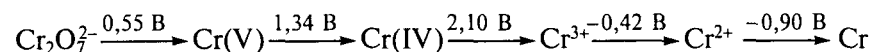
Комплексная частица	Энергия спаривания, кДж/моль	Энергия расщепления в октаэдрическом поле, кДж/моль
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	254	274
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	254	215
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	304	109

в) рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем;
г) известно, что $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$; объясните этот факт с точки зрения ТКП; как вы думаете, какова должна быть $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})$ по сравнению с этими двумя константами;

д) рассчитайте эффективный магнитный момент каждого комплексного иона;

е) приведите пример комплексного октаэдрического иона, для которого возможно образование *гран*-, *ос*-изомеров; изобразите эти изомеры.

5. Проанализируйте диаграмму Латимера (рН 0):



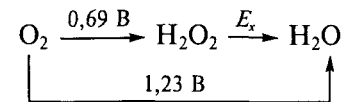
и выполните следующие задания:

а) определите, какие формы хрома будут диспропорционировать в кислой среде (рН 0); ответ поясните;

б) объясните, для каких форм хрома, устойчивых к диспропорционированию, термодинамически возможна окислительно-

восстановительная реакция с растворителем (водой) при рН 0, если $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$;

в) укажите, образование какой формы хрома: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или Cr^{2+} термодинамически наиболее вероятно при взаимодействии ионов Cr^{3+} с раствором пероксида водорода при рН 3, если

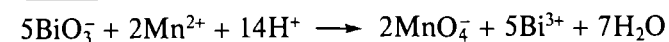
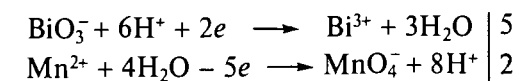
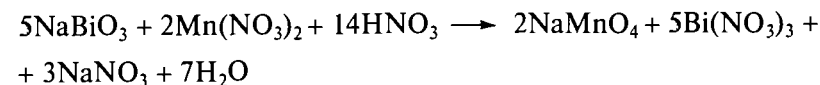
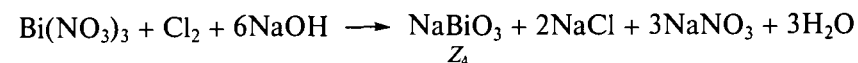
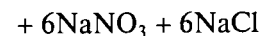
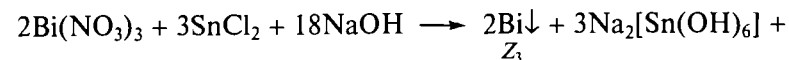
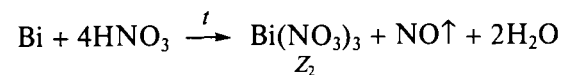
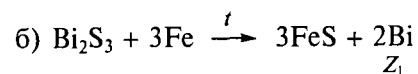
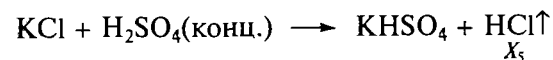
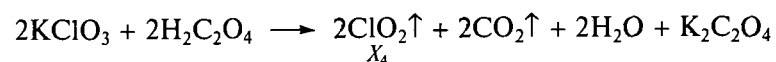
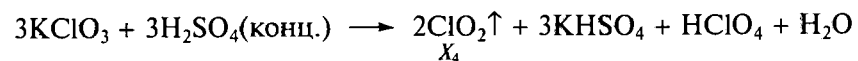
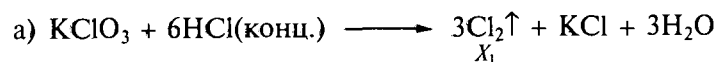


Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G$ (считайте активности всех ионов, кроме ионов H^+ , равными 1).

РЕШЕНИЯ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ РАБОТ

Тема «Химия неметаллов»

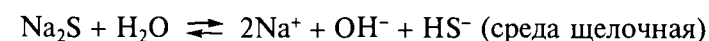
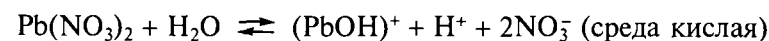
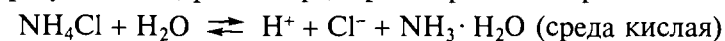
1. Превращения осуществляются по следующим реакциям:



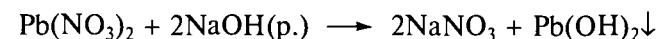
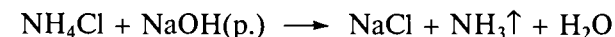
2. Для идентификации солей растворим их в воде и определим реакцию среды, а также проведем их реакции с растворами NaOH и H₂SO₄:

Реактив	H ₂ O	NaOH(p.)	H ₂ SO ₄ (p.)
CaCO ₃	В воде не растворим	—	Белый осадок и бесцветный газ
NH ₄ Cl	pH < 7	Бесцветный газ с резким запахом	—
Pb(NO ₃) ₂	pH < 7	Белый осадок	—
Na ₂ S	pH > 7	—	—

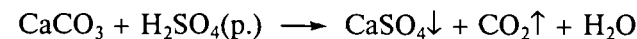
В результате гидролиза среда растворов солей различна:



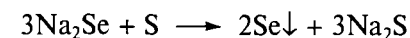
К пробам веществ, растворы которых имеют кислую среду, добавляем раствор NaOH:



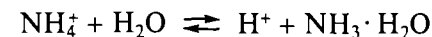
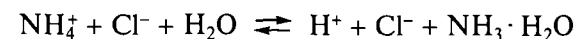
К не растворимой в воде соли CaCO₃ добавляем раствор серной кислоты:



Селенид натрия — более сильный восстановитель, чем сульфид натрия:



В растворе хлорида аммония реализуется равновесие



$$K_r = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{a(\text{NH}_4^+)a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,56 \cdot 10^{-9};$$

$$K_r \approx a(\text{H}^+)^2 / C = a(\text{H}^+)^2 / 0,01;$$

тогда $a(\text{H}^+) = 2,37 \cdot 10^{-6}$, т.е. pH 5,63.

3. Выполним задания поэтапно:

а) фазовые поля обозначены на рис. 40;

б) в тройной точке значения давления пара серы над моноклинной и ромбической модификациями равны

$$\lg p = 16,527 - 5172/T = 16,277 - 5080/T,$$

тогда $T = 368 \text{ K (95 }^\circ\text{C)}$, $p = 2,473 \text{ Па}$;

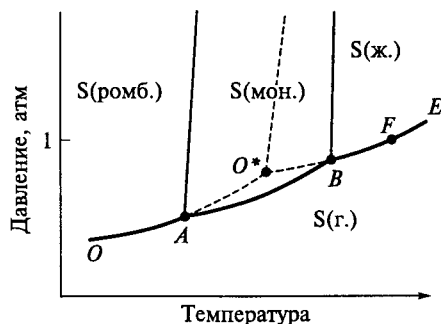


Рис. 40. Фрагмент фазовой диаграммы серы

в) точка F на диаграмме (см. рис. 40);

г) $\Delta T_{\text{кип}} = Em$, где m — моляльная концентрация (число молей вещества в 1 000 г раствора); E — эбулиоскопическая постоянная; различие в температурах кипения указывает на то, что средняя молярная масса конденсированного продукта отличается от молярной массы ромбической серы, состоящей из молекул S_8 ($M(S_8) = 256$):

$$0,172 = 2,29 \cdot 1,92 \cdot 10 : M(S(\text{ромб.})), \text{ тогда } M(S(\text{ромб.})) = 255,6;$$

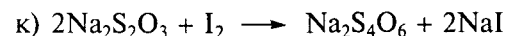
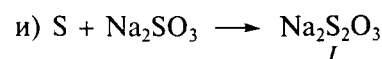
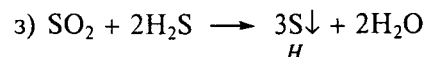
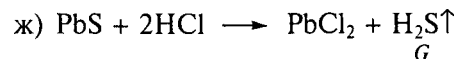
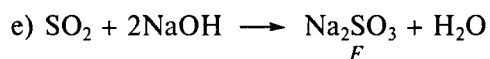
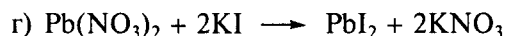
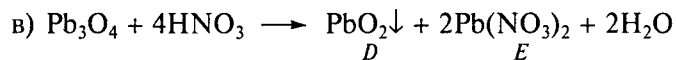
$$0,23 = 2,29 \cdot 1,92 \cdot 10 : M_x, \text{ тогда } M_x = 191,2;$$

вероятно, состав молекул серы, полученной конденсацией пара, — S_6 ($191,2 : 32 = 6$).

4. Превращения описываются следующими уравнениями:

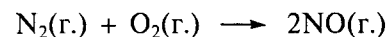
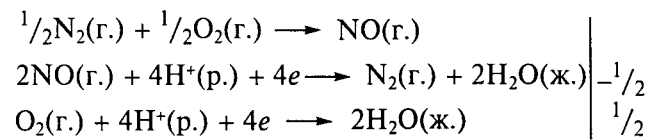


(из 1 моля PbS (239 г) образуется 1 моль SO_2 (22,4 л), а из 3,591 г PbS — x л SO_2 , тогда $x = 3,591 \cdot 22,4 : 239 = 0,336$ л, что подтверждает условие задачи);



5. Выполним задания поэтапно:

а) для реакции



рассчитаем значение $\Delta_r G_{298}^\circ$, используя электродные потенциалы:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -n\Delta_r E^\circ F,$$

$$E^\circ(\text{NO}/\text{N}_2) = 1,68 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В},$$

$$E_r^\circ = E^\circ(\text{O}_2(\text{г.})/\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - E^\circ(\text{NO}(\text{г.})/\text{N}_2(\text{г.})) = 1,23 - 1,68 = -0,45 \text{ В},$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298\Delta_r S_{298}^\circ = -n\Delta_r E^\circ F,$$

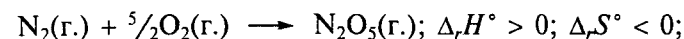
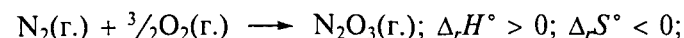
$$\Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot 12,32 = (-2) \cdot 96 500 \cdot (-0,45),$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 86 850 + 298 \cdot 12,32 = 90 521 \text{ Дж},$$

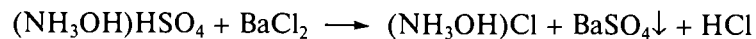
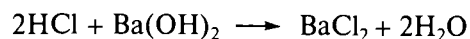
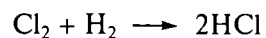
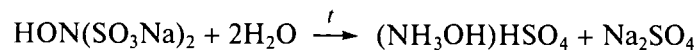
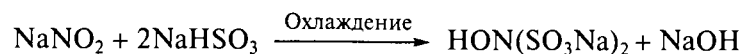
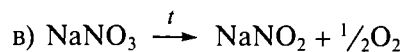
$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ < 0,$$

$$T > \Delta_r H_{298}^\circ / \Delta_r S_{298}^\circ = 90 521 : 12,32 = 7 347 \text{ К};$$

таким образом, взаимодействие возможно при очень высокой температуре; рассчитанная температура явно завышена, так как в столь широком диапазоне температуры нельзя пренебрегать температурной зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$;



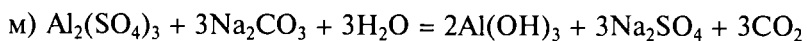
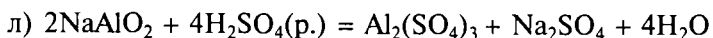
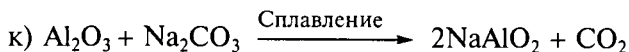
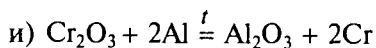
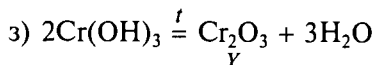
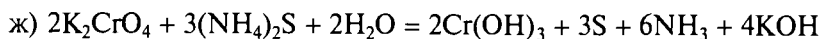
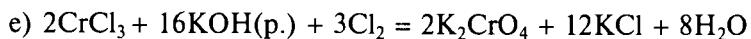
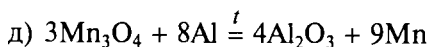
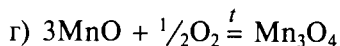
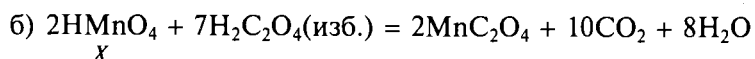
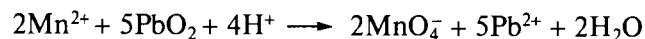
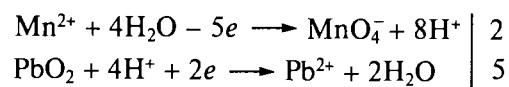
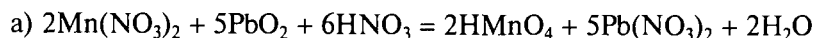
синтез из простых веществ других оксидов азота невозможен, так как при любых температурах $\Delta_r G^\circ > 0$;



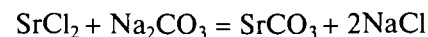
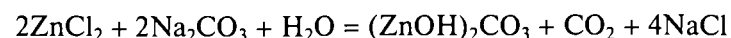
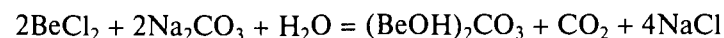
хлорид гидроксилamina $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ отделяют от примеси NaCl экстракцией спиртом.

Тема «Химия металлов»

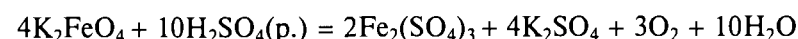
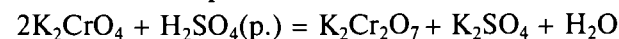
1. Запишем уравнения реакций:



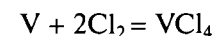
2. Основные свойства $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$ приблизительно одинаковы и выражены слабее, чем $\text{Sr}(\text{OH})_2$:



Хромат калия устойчив к окислительно-восстановительным процессам, в кислой среде происходит димеризация; манганат калия в кислой среде неустойчив — он диспропорционирует; феррат калия в кислой среде является сильным окислителем; он неустойчив по отношению к растворителю — воде, окисляет ее, выделяется кислород:

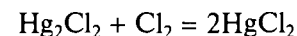
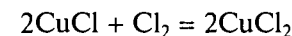


Устойчивость соединений высших степеней окисления повышается в ряду $\text{V}-\text{Nb}-\text{Ta}$:



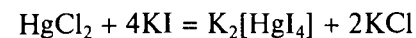
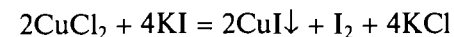
3. Все указанные соли не растворимы в воде. Разделение можно провести по следующей схеме:

а) обработать смесь хлором — образуются соответственно хлорид меди(II), хлорид серебра(I) (остается без изменений) и хлорид ртути(II):

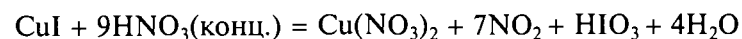


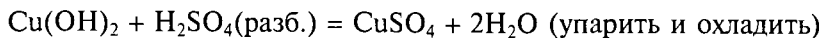
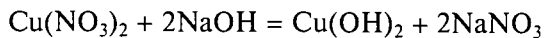
б) продукты обработки исходной смеси хлором: CuCl_2 , AgCl , HgCl_2 растворить в воде; в воде растворятся CuCl_2 , HgCl_2 ; нерастворимый AgCl можно отделить от раствора;

в) раствор, содержащий соли CuCl_2 , HgCl_2 , обработать избытком раствора KI :



Выделение меди в виде гидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно осуществить следующим образом:

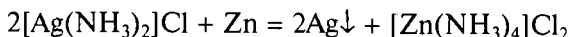
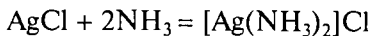




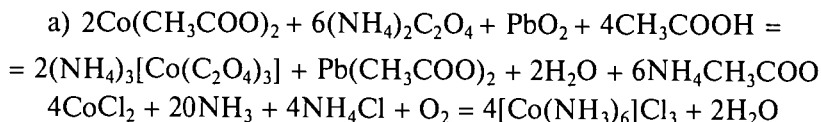
выделение ртути в виде $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно провести по реакции



серебро в форме простого вещества можно выделить следующим образом:



4. Выполним задания поэтапно:



б) распределение электронов на расщепленных d -орбиталях центрального атома комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ показано на рис. 41.

в) $F([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{12}{5}\Delta_o - 2P = 149,6 \text{ кДж};$

$F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = \frac{2}{5}\Delta'_o = 86,0 \text{ кДж};$

$F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = \frac{4}{5}\Delta''_o = 85,6 \text{ кДж};$

г) термодинамическая устойчивость комплексов коррелирует с ЭСКП: $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$, так как $F([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) > F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$.

Аналогично имеем $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) \geq K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$;

д) $\mu = \sqrt{n(n+2)}$; для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - \mu = 0$; для $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} - \mu = 4,9 \text{ м. Б.};$ для $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} - \mu = 3,87 \text{ м. Б.};$

е) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (рис. 42).

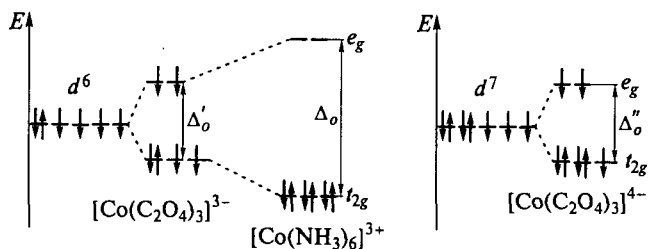


Рис. 41. Распределение электронов по расщепленным d -орбиталям центрального атома для комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$

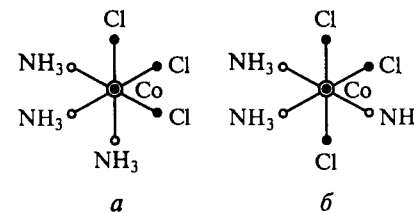
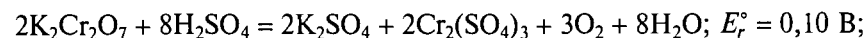


Рис. 42. Гран (а) и ос (б) изомеры комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

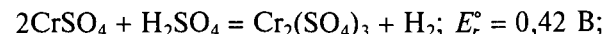
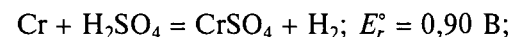
5. Выполним задания поэтапно:

а) диспропорционировать в кислой среде будут ионы $\text{Cr}(\text{V})$ и $\text{Cr}(\text{IV})$, так как только для них выполняется следующее условие: $E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} > 0$ (на диаграмме Латимера потенциал справа от данной формы больше, чем потенциал слева);

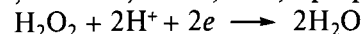
б) чтобы соединение хрома могло окислить воду, должно выполняться условие $E_{\text{ox}} > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > 1,23 \text{ В}$; из устойчивых форм такой потенциал имеет только ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = (0,55 + 1,34 + 2,10) : 3 = 1,33 \text{ В}$; термодинамически вероятна реакция



чтобы соединение хрома могло восстановить воду, должно выполняться условие $E_{\text{red}} < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) < 0 \text{ В}$; из устойчивых форм такой потенциал имеют только Cr и ион Cr^{2+} ; термодинамически вероятны реакции



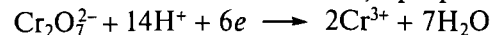
в) *первый вариант*: H_2O_2 — окислитель; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \cdot 2 - 0,70 = 1,76 \text{ В}$; при pH 3 для полуреакции



получим

$$E = E^\circ - 0,059(\text{pH}) = 1,58 \text{ В};$$

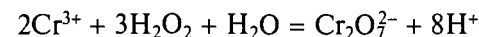
ион Cr^{3+} — восстановитель; при pH 3 для полуреакции



имеем

$$E = E^\circ - (0,059 \cdot 7/3)\text{pH} = 0,917 \text{ В}.$$

Поскольку $E_r = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} = 1,58 - 0,92 = 0,66 > 0$, возможна реакция



для которой $\Delta_r G = -nFE = -6 \cdot 0,66 \cdot 96500 = -38210 \text{ Дж}$;

второй вариант: H_2O_2 — восстановитель; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70 \text{ В}$; ион Cr^{3+} — окислитель; $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,42 \text{ В}$; для такой реакции $E_r = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} < 0$; реакция невозможна.

ПЛАНЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

Первый закон термодинамики

1. Общие понятия (система, состояние системы, функция состояния, параметры состояния, равновесные и обратимые процессы).
2. Первый закон термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия.
3. Тепловой эффект химической реакции, закон Гесса, энтальпия образования химических веществ, стандартные условия, энтальпийная диаграмма.
4. Понятие теплоемкости, зависимость энтальпии реакции от температуры (формула Кирхгофа).

Второй закон термодинамики

1. Второй закон термодинамики, понятие энтропии.
2. Изменение энтропии при изменении температуры, условие самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.
3. Понятия энергии Гиббса и энергии Гельмгольца; направление самопроизвольного протекания процесса.

Химическое равновесие

1. Обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для систем с химическими реакциями.
2. Химический потенциал как молярная энергия Гиббса. Стандартный химический потенциал. Зависимость химического потенциала от реальных условий. Термодинамическая активность газов, растворов, чистых твердых веществ и жидкостей.
3. Условие равновесия, взаимосвязь с химическими потенциалами. Уравнение изотермы химической реакции.
4. Константа равновесия (K).
5. Расчет констант равновесия различных реакций. Определение $\Delta_r H_T^\circ$ по графику зависимости $\ln K = f(1/T)$.
6. Взаимосвязь константы равновесия со степенью превращения реагирующих веществ. Принцип Ле Шателье.

Фазовые равновесия

1. Основные понятия: фаза, гомогенные и гетерогенные системы, компоненты системы, степень свободы.
2. Условия равновесия фаз. Правило фаз.

3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах (вода, сера).
4. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Конденсированные системы, использование правила фаз. Линии ликвидуса и солидуса:
 - типы фазовых диаграмм систем с участием газовой фазы в координатах $T-x$ (в том числе и систем с азеотропом);
 - типы фазовых диаграмм ($T-x$) конденсированных систем: с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, с простой эвтектикой и с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, с конгруэнтно плавящимся соединением;
 - фазовые диаграммы с участием воды — зависимость растворимости вещества от температуры и состава твердой фазы; кристаллогидраты.
5. Использование фазовых диаграмм. Очистка веществ.

Растворы

1. Основные понятия учения о растворах: раствор, растворенное вещество, растворитель, растворимость. Способы выражения концентрации растворов. Термодинамика растворения.
2. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов. Закон Рауля, следствия из закона Рауля. Закон осмотического давления.
3. Равновесия в растворах электролитов:
 - диссоциация в водных растворах электролитов;
 - изотонический коэффициент как показатель неидеальности растворов; взаимосвязь степени электролитической диссоциации и изотонического коэффициента;
 - равновесия в растворах слабых и сильных электролитов, константа диссоциации; сравнение свойств слабых и сильных электролитов;
 - гетерогенные равновесия; произведение растворимости.
4. Основные положения теорий кислотно-основных равновесий (теорий Аррениуса, Бренстеда—Лоури, Льюиса и др.). Понятия «кислота» и «основание» в различных теориях.
5. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури: основные положения, сопряженные пары кислот и оснований; равновесия в среде неводных протонных растворителей; гидролиз как частный случай протолитического равновесия (примеры).
6. Расчет значений pH и концентраций водных растворов электролитов.

Окислительно-восстановительные процессы

1. Основные понятия учения об окислительно-восстановительных процессах:
 - степень окисления;
 - нормальный (стандартный) водородный электрод;

- электродный потенциал; стандартный электродный потенциал;
 - гальванический элемент; ЭДС и ΔG° реакции в гальваническом элементе;
 - определение направления протекания окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях;
 - уравнивание окислительно-восстановительных реакций методом полуреакций.
2. Диаграммы окислительных состояний:
- диаграммы Латимера; расчет неизвестных электродных потенциалов;
 - диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления (диаграммы Фроста); принципы построения и использования.
3. Изотерма химической реакции. Уравнение Нернста. Константа равновесия:
- зависимость электродного потенциала от активности и температуры;
 - определение вероятности протекания окислительно-восстановительной реакции в нестандартных условиях.

Строение атома и модели химической связи

1. Модели строения атома. Современные представления.
2. Уравнение Шрёдингера. Квантовые числа, расчет максимальной емкости уровней и подуровней в атоме, правила заполнения их электронами.
3. Граничные поверхности и функции радиального распределения s -, p -, d - и f -орбиталей. Атомные и ионные радиусы; p -, d - и f -сжатие. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Изменение этих свойств в периодах и группах Периодической системы элементов.
4. Представление о химической связи. Количественные характеристики связи: прочность, геометрическое строение, потенциал ионизации, магнитные свойства, дипольный момент.
5. Модели химической связи:
 - ковалентная связь; метод валентных связей (МВС), пространственная конфигурация молекул (типы гибридизации);
 - теория взаимного отталкивания электронных пар валентной оболочки (модель Гиллеспи) для определения геометрического строения молекул и ионов p -элементов;
 - метод молекулярных орбиталей (ММО); описание гомо- и гетероатомных частиц;
 - металлическая связь; металлы, неметаллы, полупроводники; зонная модель твердого тела;
 - ионная связь; энергия кристаллической решетки;
 - взаимодействие между молекулами; ван-дер-ваальсово взаимодействие; водородная связь;
 - влияние природы химической связи на химические и физические свойства веществ.

Элементы 17-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Простые вещества:
 - методы получения в лаборатории и промышленности;
 - химическая связь (с позиций ММО), химические свойства; изменение окислительной активности;
 - взаимодействие галогенов с водой, диспропорционирование в водных растворах, условия смещения равновесия; диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления для галогенов.
3. Соединения элементов 17-й группы:
 - галогеноводороды: получение, закономерности в изменении строения, свойств в ряду галогеноводородов;
 - межгалогенные соединения: состав и строение (применение метода Гиллеспи для описания геометрии частиц); аналогия в химических свойствах межгалогенных соединений и галогенов;
 - кислородсодержащие соединения; основные типы оксидов и кислотородных кислот галогенов; строение кислот (анионов); сравнение кислотных, окислительно-восстановительных свойств, термической устойчивости кислот в рядах $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$; $\text{X}(\text{I})-\text{X}(\text{III})-\text{X}(\text{V})-\text{X}(\text{VII})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Элементы 16-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Простые вещества:
 - формы существования в природе; методы получения и очистки;
 - фазовая диаграмма серы; полиморфные модификации: получение и строение; образование гомоядерных цепей.
3. Соединения серы, селена, теллура:
 - соединения с водородом (строение, свойства, получение); сопоставление свойств водородных соединений в подгруппе;
 - сульфиды, селениды и теллуриды металлов;
 - галогениды серы (строение, свойства, получение);
 - соединения элементов в степени окисления +4: диоксиды EO_2 (строение, свойства, получение); сернистая кислота и ее соли; сравнение окислительно-восстановительных и кислотных свойств кислот H_2EO_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$);
 - соединения элементов в степени окисления +6: триоксиды EO_3 , изменение устойчивости в подгруппе; серная кислота и ее соли; полисульфаты; термодинамическая оценка устойчивости сульфатов; сравнение силы кислот и окислительной активности в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SeO}_4-\text{H}_6\text{TeO}_6$;
 - другие кислородсодержащие кислоты серы и их соли, изоэлектронные замещения атома кислорода в H_2SO_4 : тиосерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пероксомоносерная H_2SO_5 , пироксодисерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, дитионовая $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, политионовые $\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$, дисернистая $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, дитионистая $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и т. д.;

- диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления для серы, селена, теллура.

Элементы 15-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Азот: строение простого вещества (с позиций ММО) и свойства. Получение азота в лаборатории и промышленности.
3. Соединения азота с водородом (строение и свойства): аммиак и его производные, гидразин, гидроксилламин.
4. Кислородсодержащие соединения азота: оксиды, кислоты HNO_2 , HNO_3 и их соли.
5. Взаимные переходы между соединениями азота с различными степенями окисления (-3, ..., 0, ..., +5). Сравнение свойств (кислотно-основных и окислительно-восстановительных) в рядах $\text{NH}_3\text{—N}_2\text{H}_4\text{—NH}_2\text{OH—HN}_3\text{—HNO}_2\text{—HNO}_3$; $\text{N}_2\text{O—NO—N}_2\text{O}_3\text{—NO}_2\text{—N}_2\text{O}_5$. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для азота.
6. Фосфор: строение простого вещества, свойства, получение.
7. Соединения фосфора с водородом.
8. Галогениды азота и фосфора.
9. Кислородсодержащие соединения фосфора. Сопоставление их строения и свойств с аналогичными соединениями азота:
 - оксиды;
 - кислоты: фосфорноватистая, фосфористая, мета-, орто- и пиррофосфорная;
 - соли фосфорных кислот: гидролиз, термическая устойчивость, устойчивость кальциевых и серебряных солей в различных средах;
 - знакомство с изополи- и гетерополисоединениями;
 - типы гибридизации в соединениях азота и фосфора; причины стабилизации PO_4 -группировок.
10. Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений в ряду N—P—As—Sb—Bi для Э(III) и Э(V), а также в ряду Э(III)—Э(V). Диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления для элементов 15-й группы.
11. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с водородом. Идентификация мышьяка, сурьмы и висмута в сложных объектах.
12. Сульфиды Э(III) и Э(V). Тиосоли.

Углерод, кремний, бор

1. Положение углерода, кремния, бора в Периодической системе элементов. Электронная конфигурация атомов, размеры, электроотрицательность:
 - диагональное сходство бора и кремния;
 - устойчивость гомоцепей —Э—Э—;
 - сопоставление строения (с позиции МВС) и свойств водородных, галоген- и кислородсодержащих соединений углерода, кремния, бора.

2. Углерод. Оксид углерода(II). Строение молекулы CO (с позиции МВС, ММО). Оксид углерода(II) как лиганд; координация в карбонилах. Восстановительные свойства оксида углерода(II). Карбонат-ион: строение, термическая устойчивость; гидролиз карбонатов.

3. Кремний. Строение и гидролиз силикатов. Способы перевода диоксида кремния в растворимые соединения. Фторсодержащие соединения кремния.

4. Бор. Борная кислота: получение (из буры), свойства. Строение различных оксоборат-ионов. Эфиры борной кислоты. Усиление кислотных свойств по сравнению с борной кислотой.

Элементы 14-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Простые вещества: методы получения; реакционная способность по отношению к растворам кислот и щелочей.
3. Соединения элементов подгруппы германия:
 - галогениды;
 - сульфиды и тиосоли;
 - кислородсодержащие соединения: оксиды, гидроксиды; сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в подгруппе и в ряду Э(II)—Э(IV).

s-Элементы 1-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Простые вещества: методы получения; взаимодействие с кислородом.
3. Соединения щелочных элементов:
 - методы получения гидроксидов, карбонатов и их термическая устойчивость;
 - особенности химии лития;
 - малорастворимые соединения;
 - растворимость солей и ее взаимосвязь с энергией кристаллической решетки (размерами ионов); типы кристаллических решеток.

s-Элементы 2-й группы и алюминий

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Простые вещества. Методы получения.
3. Соединения s-элементов 2-й группы и алюминия:
 - изменение характера связи в соединениях элементов 2-й группы; устойчивость комплексных соединений; диагональное сходство Be—Al , Li—Mg ;
 - методы получения гидроксидов, их свойства; процессы оляции и оксоляции;

- гидролиз соединений;
 - получение карбонатов и карбонатных комплексов, их свойства;
 - получение хлоридов, их свойства;
 - получение, строение, свойства оксоацетатов бериллия и алюминия;
 - получение фторидов и фторидных комплексов, их свойства.
4. Принципы вскрытия руд (серноокислотный, фторидный, хлоридный, сульфидный).
 5. Методы разделения бериллия и алюминия (гидроксидный, карбонатный, оксоацетатный, хлоридный, фторидный, сульфатный).

Комплексные соединения

1. Основные понятия: центральный атом, одно- и многоядерные комплексные соединения; координационное число; лиганды (адденды); дентатность лигандов; координационная сфера; заряд комплекса.
2. Номенклатура комплексных соединений.
3. Изомерия комплексных соединений: пространственная (геометрическая и оптическая); координационная; ионизационная; изомерия связи.
4. Химическая связь в комплексных соединениях:
 - метод валентных связей; применение основных положений МВС к комплексным соединениям; достоинства и недостатки МВС;
 - теория кристаллического поля (ТКП): основные положения; расщепление *d*-орбиталей: а) в октаэдрическом поле; б) в тетраэдрическом поле; в) в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле; г) в квадратном поле; распределение электронов и энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в сильном поле и в слабом поле; энергия расщепления; энергия спаривания; спектроскопический ряд; эффект Яна—Теллера; достоинства и недостатки ТКП;
 - зависимость физико-химических свойств соединений от числа электронов на *d*-подуровне центрального атома; окраска комплексных соединений: а) *d*—*d*-переходы; б) спектры переноса заряда; магнитные свойства комплексных соединений;
 - метод молекулярных орбиталей; применение основных положений ММО к комплексным соединениям; строение октаэдрических комплексов (без π -связывания); достоинства и недостатки ММО; сопоставление ТКП и ММО.
5. Устойчивость комплексных соединений:
 - термодинамическая устойчивость; ступенчатые и полные константы устойчивости;
 - кинетическая устойчивость; инертность и лабильность.

Переходные элементы. Элементы 4-й и 5-й групп

1. Общая характеристика переходных элементов:
 - заполнение электронами энергетических уровней; электронные конфигурации атомов и ионов;

- степени окисления *d*-элементов;
- способность к комплексообразованию;
- способность *d*-элементов к образованию кратных связей металл—металл.

2. Элементы 4-й группы:

- сравнительная характеристика элементов;
- получение и гидролиз тетрахлорида титана; проблема существования титанил-иона;
- пероксидные соединения титана(IV);
- соединения титана(III); электронные спектры титана(III); окраска.

3. Элементы 5-й группы:

- сравнительная характеристика элементов;
- ванадаты, ниобаты, танталаты; восстановление ванадатов в кислом растворе;
- катионные комплексы ниобия и тантала низших степеней окисления;
- галогениды;
- пероксидные соединения ванадия.

Элементы 6-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Основные минералы. Методы их переработки. Перевод хромистого железняка и прокаленного оксида хрома(III) в растворимые соединения. Способы получения металлов.
3. Сопоставление свойств соединений хрома разной степени окисления.
4. Соединения молибдена и вольфрама.
5. Пероксосоединения: строение, получение, свойства.
6. Комплексные соединения хрома, молибдена, вольфрама:
 - гидратная и другие виды изомерии;
 - изо- и гетерополисоединения;
 - способность *d*-элементов к образованию кратных связей металл—металл; многоядерные комплексы; карбонилы; кластерные соединения;
 - тиосоли молибдена и вольфрама.
7. Соединения низких степеней окисления. Молибденовые и вольфрамовые сини. Вольфрамовые бронзы.

Элементы 7-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Сопоставление кислотно-основных свойств в ряду Mn(II)—Mn(IV)—Mn(VII).
3. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца. Диаграммы Фроста для pH 0 и pH 14:

- устойчивость ионов марганца различных степеней окисления к диспропорционированию и по отношению к растворителю (воде);
 - зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений марганца от pH среды;
 - способы стабилизации различных соединений марганца в растворе.
4. Комплексные соединения марганца: карбонильные соединения марганца; соединения Mn(II); соединения Mn(III). Проявление эффекта Яна—Теллера на примере шпинели Mn_3O_4 .
5. Свойства соединений технеция и рения в степенях окисления +6 и +7.

Элементы семейства железа

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Особенности химии элементов семейства железа. Сходство химии элементов семейства железа и других $3d$ -элементов.
3. Соединения железа, кобальта, никеля:
 - восстановительные свойства соединений Э(II) в кислой и щелочной средах;
 - кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов Э(II) и Э(III);
 - соединения Fe(VI).
4. Комплексные соединения железа, кобальта, никеля:
 - хлоридные, аммиачные, цианидные комплексы;
 - «нормальные» и «обращенные» шпинели;
 - карбонилы железа, кобальта, никеля.

Элементы 11-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Сопоставление свойств элементов 1-й и 11-й групп.
3. Простые вещества:
 - получение металлов; гидрометаллургические и пирометаллургические процессы;
 - взаимодействие металлов с кислотами (окислителями, неокислителями в присутствии (в отсутствие) окислителей или комплексообразователей).
4. Соединения меди, серебра, золота:
 - галогениды: получение, свойства;
 - гидроксиды: получение, свойства.
5. Комплексные соединения меди, серебра, золота:
 - эффект Яна—Теллера в соединениях Cu(II);
 - окислительно-восстановительные свойства ионов и комплексных соединений; устойчивость ионов к диспропорционированию в растворах;

- перевод в раствор металлов и галогенидов за счет комплексообразования (лиганды NH_3 , $S_2O_3^{2-}$, CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^-).

Элементы 12-й группы

1. Сравнительная характеристика элементов.
2. Биологическая активность элементов 12-й группы.
3. Простые вещества:
 - получение металлов из природных соединений;
 - взаимодействие с кислотами и щелочами;
 - амальгамы.
4. Соединения цинка, кадмия и ртути:
 - оксиды и гидроксиды: получение, свойства;
 - сульфиды: осаждение и растворение;
 - галогениды: получение и свойства;
 - азотсодержащие соединения Hg(II): аммино-, амидо-, нитридо-комплексы.
5. Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути. Устойчивость галогенидных комплексов (с позиции теории мягких и жестких кислот и оснований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлетт Б.* Задачи и упражнения по неорганической химии / Б. Айлетт, Б. Смит. — М. : Мир, 1967.
- Ардашникова Е. И.* Вопросы и задачи к курсу неорганической химии / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. — М. : Изд-во МГУ, 2000.
- Ахметов Н. С.* Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. — 2-е изд. — М. : Высш. шк., 1988.
- Корнев Ю. М.* Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю. М. Корнев, А. Н. Григорьев, Н. Н. Желиговская, К. М. Дунаева. — М. : Мир, 2004.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — 6-изд. — М. : Химия, 1989.
- Свойства неорганических соединений / под ред. В. А. Рабиновича. — Л. : Химия, 1983.
- Штраусс С.* Решбник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса / С. Штраусс. — М. : Мир, 2005.
- Эмсли Дж.* Элементы / Дж. Эмсли. — М. : Мир, 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Список обозначений	4
Глава 1. Начала химической термодинамики	5
1.1. Энергетика химических и фазовых превращений	5
1.2. Направление процессов в физико-химических системах	9
1.3. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы	16
1.4. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях	22
1.5. Равновесия в растворах	28
Глава 2. Основы химической кинетики и механизмы химических реакций	34
Глава 3. Строение атома и Периодический закон Д. И. Менделеева	37
Глава 4. Химическая связь и строение вещества	39
4.1. Химическая связь	39
4.2. Основные представления о строении твердого тела	42
4.3. Комплексные соединения	44
Глава 5. Водород	48
Глава 6. Химия элементов 1-й группы	51
Глава 7. Химия элементов 2-й группы	57
Глава 8. Химия элементов 13-й группы	64
Глава 9. Химия элементов 14-й группы	70
Глава 10. Химия элементов 15-й группы	78
Глава 11. Химия элементов 16-й группы	87
Глава 12. Химия элементов 17-й группы	96
Глава 13. Химия элементов 18-й группы	106
Глава 14. Химия элементов 4-й группы	108
Глава 15. Химия элементов 5-й группы	115
Глава 16. Химия элементов 6-й группы	119
Глава 17. Химия элементов 7-й группы	125
Глава 18. Химия элементов 8-й — 10-й групп	132
Глава 19. Химия элементов 11-й группы	141
Глава 20. Химия элементов 12-й группы	146
Глава 21. Химия элементов 3-й группы. Лантаноиды. Actиноиды	150
Ответы	154

Контрольные работы	158
Решения контрольных работ	167
Экзаменационные работы	183
Решения экзаменационных работ	188
План семинарских занятий	196
Список литературы	206

Учебное издание

**Ардашниковна Елена Иосифовна,
Мазо Галина Николаевна,
Тамм Марина Евгеньевна**

Сборник задач по неорганической химии

Учебное пособие

Редактор *И. Б. Ковалева*
Технический редактор *О. Н. Крайнова*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректоры *Л. В. Гаврилина, В. М. Малек*

Изд. № 101112132. Подписано в печать 22.06.2007. Формат 60 × 90/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 13,0.
Тираж 2 000 экз. Заказ №19935.

Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.0047963.07.04 от 20.07.2004.
117342, Москва, ул. Бултерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (495)330-1092, 334-8337.

Отпечатано в ОАО «Саратовский полиграфкомбинат». www.sarpk.ru
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.