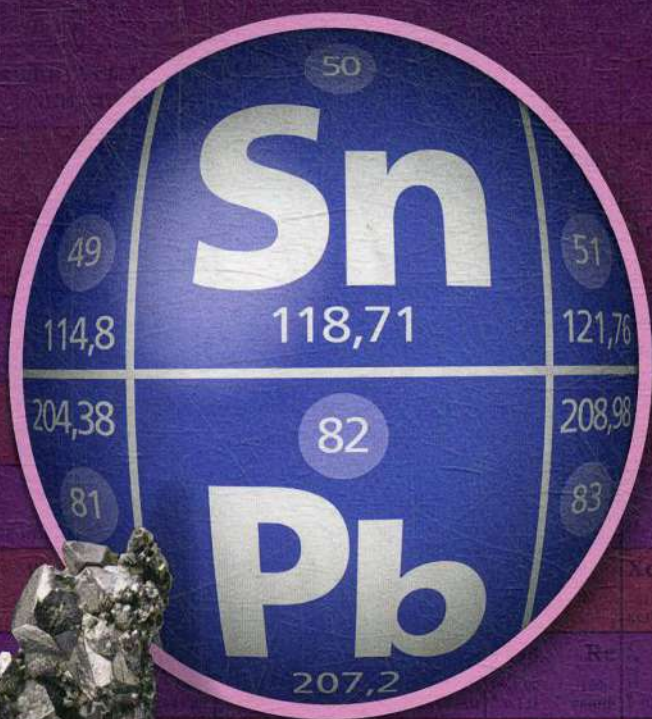


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ВОПРОСЫ  
И ЗАДАЧИ



Лаборатория  
ЗНАНИИ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Под редакцией  
профессора, доктора химических наук  
А. В. Шевелькова

Электронное издание

Рекомендовано  
Федеральным учебно-методическим объединением  
в системе высшего образования по укрупненной группе  
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия  
в качестве учебного пособия для обучающихся по основным  
образовательным программам высшего образования  
уровня бакалавриат и специалитет по направлению  
подготовки 04.03.01 и специальности 04.05.01



Москва  
Лаборатория знаний  
2021

УДК 544+546(075.8)  
ББК 24.1:528я73  
Н52

**А в т о р ы:**

Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо,  
М. Г. Розова, А. В. Шевельков

**Неорганическая химия. Вопросы и задачи /**  
Н52 Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо [и др.] ;  
под ред. А. В. Шевелькова. — Электрон. изд. — М. : Ла-  
боратория знаний, 2021. — 179 с. — Систем. требова-  
ния: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул.  
экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-939-8

Данный сборник вопросов, заданий и расчетных задач поможет студентам изучать основные законы общей и неорганической химии и проводить сравнительную характеристику свойств элементов и их соединений. Материал структурирован по темам семинарских занятий в соответствии со стандартами образовательной программы для классических университетов и дополнен примерами контрольных и экзаменационных заданий.

Представленное учебное пособие является составной частью учебно-методического комплекта, включающего учебник и практикум, написанного сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова под редакцией проф. А. В. Шевелькова.

Для студентов, преподавателей и научных сотрудников химических вузов.

УДК 544+546(075.8)  
ББК 24.1:528я73

**Деривативное издание на основе печатного аналога:** Неорганическая химия. Вопросы и задачи / Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо [и др.] ; под ред. А. В. Шевелькова. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 174 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-030-2

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие, которое вы держите в руках, является составной частью учебно-методического комплекта, включающего также «Практикум по неорганической химии» и учебник «Неорганическая химия», написанного коллективом преподавателей кафедры неорганической химии химического факультета МГУ под редакцией проф. А. В. Шевелькова.

Задачи и вопросы различной степени сложности, наполняющие этот задачник, охватывают основные законы общей и неорганической химии и все многообразие свойств элементов и их соединений. В первой части задачника представлены задания по общей химии и химии непереходных элементов. Вторая часть посвящена теории комплексных соединений и химии переходных элементов. В начале каждой темы приведен план семинаров с указанием рекомендованного количества занятий, отведенных на соответствующую тему. Представленные в каждой теме вопросы, задания и расчетные задачи позволяют достаточно полно провести сравнительную характеристику свойств элементов и их соединений. Сборник содержит примеры заданий контрольных и экзаменационных работ. Для большинства расчетных задач приведены ответы.

Данное учебное пособие полностью соответствует стандартам образовательной программы для классических университетов по специальности «Химия» и может быть полезным как для преподавателей при составлении заданий по неорганической химии, так и для студентов для самостоятельной подготовки к занятиям. Рекомендуется для использования на химических факультетах университетов и в химических вузах.

Авторы благодарят коллектив кафедры неорганической химии и особенно доцента А. Н. Григорьева за помощь при подготовке этого задачника.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

$\Delta_f H_T^\circ$	— стандартная энтальпия образования при температуре $T$ ;
$\Delta_r H_T^\circ$	— стандартная энтальпия реакции при температуре $T$ ;
$\Delta_{ат} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия атомизации при температуре $T$ ;
$\Delta_{гидр} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия гидратации при температуре $T$ ;
$\Delta_{дисс} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия диссоциации при температуре $T$ ;
$\Delta_{исп} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия испарения при температуре $T$ ;
$\Delta_{пл} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия плавления при температуре $T$ ;
$\Delta_{субл} H_T^\circ$	— стандартная энтальпия сублимации при температуре $T$ ;
$\Delta_o, \Delta_t$	— параметр расщепления в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов соответственно;
$\mu_{эфф}$	— эффективный магнитный момент;
$c_p$	— теплоемкость при постоянном давлении;
$E_r^\circ$	— ЭДС реакции в стандартных условиях;
$E_{P-H}$	— энергия связи P—H;
$E_{акт}$	— энергия активации;
$G$	— энергия Гиббса;
$H$	— энтальпия;
$I_1$	— первый потенциал ионизации;
$P$	— энергия спаривания электронов;
$p$	— давление;
$S$	— энтропия;
$s$	— растворимость;
м. Б	— магнетон Бора;
ЭСКП	— энергия стабилизации кристаллическим полем.

# 1. Введение. Методы очистки веществ

## План семинара

- Классификация химических реактивов по степени чистоты.
- Очистка веществ в лаборатории: методы перекристаллизации, сублимации, перегонки. Очистка газов.
- Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество, насыщенный раствор. Растворимость, способы выражения концентраций.
- Зависимость растворимости веществ от температуры. Таблица растворимости.

## Вопросы и задачи

1.1. Перечислите методы очистки веществ.

1.2. Какие вы знаете растворители?

1.3. Как очищают посуду в лаборатории?

1.4. Как проверить  $K_2Cr_2O_7$  на чистоту после перекристаллизации: а) на наличие  $Cl^-$ ; б) на наличие  $SO_4^{2-}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций. Почему эти реакции проводят в кислой среде?

1.5. Что такое влажность воздуха? Каким параметром можно ее охарактеризовать? Как можно осушить газообразные вещества в лаборатории? Предложите реактив для осушения следующих веществ:

- 1) аммиак;
- 2) диоксид серы;
- 3) хлороводород;
- 4) бромоводород;
- 5) диоксид углерода;
- 6) хлор;
- 7) водород.

1.6. Многие вещества очень чувствительны к воде даже в таких количествах, в которых она содержится в воздухе. При какой температуре лучше хранить гигроскопичные соединения — при  $30^\circ C$  или  $3^\circ C$ , если известно, что средняя молярная масса воздуха при  $30^\circ C$  равна  $28,64 \text{ г/моль}$ , а при  $3^\circ C$  —  $28,79 \text{ г/моль}$ ? Считать, что в воздухе присутствуют только кислород, азот и вода; отношение количеств азота и кислорода в воздухе постоянно и составляет 3,75.

**1.7.** Рассчитайте состав (в масс. %) насыщенного при  $10^\circ C$  раствора  $NaCl$ , используя данные таблицы растворимости, приведенные в табл. 1.1.



**Таблица 1.1.** Растворимость солей в расчете на безводное вещество (г/100 г H<sub>2</sub>O)

Температура, °С	0	10	20	50	60	70	80
NaCl	35,7	35,8	36,0	37,0	37,3	37,8	38,4
KCl	27,6	31,0	34,0	42,6	45,5	48,1	51,1
KClO <sub>3</sub>	3,3	5,0	7,4	19,3	25,9	32,5	39,7
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5,0	7,0	12,0	37,0	46,9	58,0	70,1
KNO <sub>3</sub>	13,3	20,9	31,6	85,5	110,0	138,0	169,0
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	3,0	4,0	5,9	17,0	24,8	40,0	71,0
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	14,3	17,4	20,7	33,3	40,0	47,1	55,0

**1.8.** Используя данные таблицы растворимости (табл. 1.1), рассчитайте массу соли KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O, которую необходимо растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор, насыщенный при 50 °С.

**1.9.** Рассчитайте массу медного купороса, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, которую необходимо взять для приготовления 40 г насыщенного при 60 °С раствора. Сколько кристаллогидрата CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O можно получить после охлаждения этого раствора до 20 °С (теоретический выход, %)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.10.** Определите объем воды, необходимый для растворения смеси солей NaCl и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (32 г и 60 г соответственно) при 80 °С (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость). Как изменится содержание хлорида натрия (масс. %) в перекристаллизованном продукте (при снижении температуры от 80 °С до 0 °С)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.11.** Определите практический выход дихромата калия (в % от теоретического) после перекристаллизации (при снижении температуры от 70 °С до 0 °С), если экспериментально из 20 г исходной соли было получено 12 г очищенного продукта.

**1.12.** Смесь KCl и KClO<sub>3</sub> массой 37,18 г содержит 3,38 г KClO<sub>3</sub>. Станет ли содержание примеси KClO<sub>3</sub> в KCl меньше 5% после однократной перекристаллизации, если готовить раствор, насыщенный при 80 °С, и затем охладить его до 0 °С (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.13.** Сколько граммов нитрата калия можно получить при охлаждении до 10 °С 200 г 40%-го раствора KNO<sub>3</sub>? Будет ли про-

дукт содержать примесь  $\text{KCl}$ , если исходный раствор содержал 12 г хлорида калия? Считать, что соли не влияют на взаимную растворимость. При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.14.** Сколько граммов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и миллилитров воды надо взять для приготовления насыщенного при  $60^\circ\text{C}$  раствора, чтобы при охлаждении этого раствора до  $10^\circ\text{C}$  получить 0,2 моль кристаллогидрата  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.15.** При охлаждении насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора до  $20^\circ\text{C}$  выделилось 35,4 г  $\text{KNO}_3$ . Сколько было взято воды и соли для перекристаллизации? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

**1.16.** Какой объем 34%-го раствора соляной кислоты ( $d = 1,169$  г/мл) необходимо взять, чтобы получить 100 мл 0,1 М раствора?

**1.17.** В предварительно вакуумированном сосуде при температуре  $25^\circ\text{C}$  приготовили газовую смесь  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  (2 моль и 4 моль соответственно), после чего давление в сосуде составило 0,2 атм (рассчитайте относительную плотность газовой смеси по водороду). Затем сосуд нагрели до температуры  $300^\circ\text{C}$ . Какими будут при этом общее давление в сосуде и парциальные давления азота и кислорода?

**1.18.** Масса 12 л газовой смеси (при н. у.), состоящей из аммиака и монооксида углерода, равна 14 г. Сколько литров каждого газа содержится в смеси?

**1.19.** Зная парциальные давления компонентов газовой смеси при температуре  $350^\circ\text{C}$ :  $p(\text{NOCl}) = 380,0$  мм рт. ст.,  $p(\text{NO}) = 600,8$  мм рт. ст.,  $p(\text{Cl}_2) = 304,0$  мм рт. ст., а также объем смеси газов — 30,4 л, определите относительную плотность этой смеси газов по воздуху (средняя молярная масса воздуха при  $350^\circ\text{C}$  равна 26,04 г/моль) и количества (моль) газов, образующих газовую систему в этих условиях.

**1.20.** Как необходимо изменить температуру, чтобы при повышении давления до 103 кПа газ, занимающий объем 5,6 л при н. у., не изменил свой объем? Считайте газ идеальным.

**1.21.** Для двух газообразных образцов (аммиак и хлороводород) одинаковой массы рассчитайте:

- 1) соотношение числа молекул, содержащихся в этих порциях газов;
- 2) соотношение объемов этих газов при любых одинаковых условиях;
- 3) относительную плотность аммиака по хлороводороду.



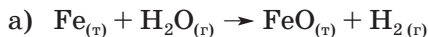
## 2. Первый закон термодинамики

### План семинара

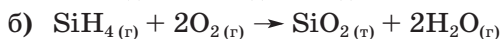
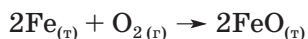
- Основные понятия: система (открытая, закрытая, изолированная); состояние системы — функции состояния, интенсивные и экстенсивные параметры состояния); процессы (равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые).
- Первый закон термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия.
- Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса.
- Энтальпия образования химических веществ. Стандартное состояние. Энтальпийная диаграмма.
- Понятие теплоемкости. Зависимость энтальпии реакции от температуры.

### Вопросы и задачи

**2.1.** Сформулируйте закон Гесса. Можно ли определить  $\Delta_r H_{298}^\circ$  приведенных ниже реакций? Если да, то как? Если нет, то каких данных не хватает?



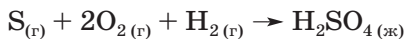
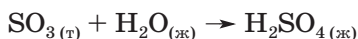
Известны  $\Delta_r H_{298}^\circ$  следующих процессов:



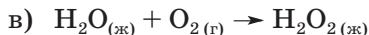
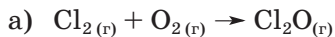
Известны  $\Delta_r H_{298}^\circ$  следующих процессов:

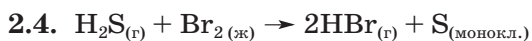


**2.2.** Изменение энтальпии какой приведенной ниже реакции называется энтальпией образования серной кислоты?



**2.3.** Среди следующих реакций выберите те, энтальпия которых соответствует  $\Delta_f H$  продукта реакции.





Известны стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})})$  и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HBr}_{(\text{г})})$ . Достаточно ли этих данных для расчета  $\Delta_r H_T^\circ$  при 25 °С? Если нет, укажите, для какой реакции необходимо знать еще и величину энтальпии. Напишите уравнение этой реакции и формулу для расчета  $\Delta_r H_{298}^\circ$  через указанные энтальпии образования (и, если необходимо, предложенную вами энтальпию реакции).

**2.5.** Напишите уравнения процессов, изменение энтальпии которых соответствует:

- а) энергии кристаллической решетки KCl;
- б) энергии гидратации  $\text{K}^+$ ;
- в) первому потенциалу ионизации K;
- г) энергии сродства к электрону Cl;
- д) стандартной энтальпии атомизации K;
- е) стандартной энтальпии диссоциации  $\text{Cl}_2$ ;
- ж) энергии связи C—H в молекуле  $\text{CH}_4$ .

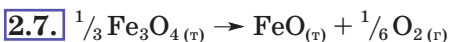
Какой знак (положительный или отрицательный) имеет каждая из указанных величин?

**2.6.** Рассчитайте энергию связи C—H в молекуле  $\text{CH}_4$ , если известны следующие данные:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_{4(\text{г})}) = -74,9 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{C}_{(\text{т})}) = 714,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = 431,6 \text{ кДж/моль}.$$

Как взаимосвязаны между собой энергия связи  $E_{\text{C—H}}$  и энтальпия реакции  $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{CH}_{4(\text{г})} \rightarrow \text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})})$ ?



Рассчитайте стандартную энтальпию приведенной реакции, если

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}) = -1117,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})}) = -23,0 \text{ кДж}.$$

**2.8.** Сколько теплоты выделится при сгорании 100 мл (н. у.) фосфина  $\text{PH}_{3(\text{г})}$  до  $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ? При расчетах используйте следующие данные:

$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = 432,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{субл}} H_{298}^\circ(\text{P}_{(\text{т})}) = 314,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})}) = -2984,0 \text{ кДж/моль}, \quad E_{\text{P—H}} = 319,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Какие процессы называют экзотермическими и эндотермическими?

**2.9.** Определите значение  $\Delta_f H(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , используя  $\Delta_r H$  приведенных ниже реакций.

- 1)  $\text{Mg}_{(\text{т})} + 2\text{H}_{(\text{р-р})}^+ \rightarrow \text{Mg}_{(\text{р-р})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{г})}$  –467,0 кДж
- 2)  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{г})}$  –184,6 кДж
- 3)  $\text{HCl}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_{(\text{р-р})}^+ + \text{Cl}_{(\text{р-р})}^-$  –75,2 кДж
- 4)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{р-р})}^{2+} + 2\text{Cl}_{(\text{р-р})}^- + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  –12,2 кДж
- 5)  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  483,6 кДж
- 6)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  –44,0 кДж

**2.10.** При сгорании 5 л (н. у.) моносилана  $\text{SiH}_{4(\text{г})}$  до  $\text{SiO}_{2(\text{т})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  выделяется 338,0 кДж теплоты. Оцените среднюю энергию связи  $\text{Si—H}$  в силане, если известны следующие данные:

$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = 432,0$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{Si}_{(\text{т})}) = 445,2$  кДж/моль,  
 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiO}_{2(\text{т})}) = -908,3$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8$  кДж/моль.

**2.11.** Определите  $\Delta_r H_{298}^\circ$  реакции горения 2 л (н. у.) сероводорода  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$  до  $\text{SO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . При расчетах используйте следующие данные:  $E_{\text{S—H}} = 363,1$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = 432,0$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{S}_{(\text{ромб.})}) = 273,0$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_{2(\text{г})}) = -296,9$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8$  кДж/моль.

**2.12.**  $\text{NaH}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{NaOH}_{(\text{р-р})} + \text{H}_{2(\text{г})}$

Определите значение  $\Delta_r H_{298}^\circ$  приведенной реакции, если при растворении 13,3 г  $\text{NaOH}_{(\text{т})}$  в бесконечно большом количестве воды выделяется 14,9 кДж теплоты ( $p = \text{const}$ ). При расчете используйте данные таблицы:

	$\text{NaH}_{(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{NaOH}_{(\text{т})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	–56,4	–285,8	–456,6

**2.13.**  $\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{т})}$

Определите энтальпию реакции, если известны следующие данные:  
 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaO}_{(\text{т})}) = -635,5$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,5$  кДж/моль,  
 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaCO}_{3(\text{т})}) = -1206,9$  кДж/моль.

Как изменится  $\Delta_r H_T^\circ$  данной реакции, если процесс провести при 400 К, 600 К? Ответ подтвердите расчетом, используя данные таблицы:

	$T = 298$ К	$T = 400$ К	$T = 600$ К
$c_p(\text{CaO}_{(\text{т})})$ , Дж/(моль · К)	44,22	46,98	50,72
$c_p(\text{CaCO}_{3(\text{т})})$ , Дж/(моль · К)	85,76	96,98	109,86
$c_p(\text{CO}_{2(\text{г})})$ , Дж/(моль · К)	38,40	41,32	47,33

### 3. Второй закон термодинамики

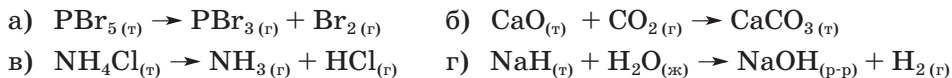
#### План семинара

- Общие понятия: энтропия как мера беспорядка; связь энтропии с законами микромира.
- Второй закон термодинамики. Критерий самопроизвольного протекания процесса.
- Изменение энтропии при обратимом процессе. Условие самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.
- Абсолютное значение энтропии. Расчеты изменения энтропии с температурой.
- Понятия энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Определение направления самопроизвольного протекания процесса.
- Зависимость  $\Delta_r G^\circ$  от температуры. Диаграмма Эллингема.

#### Вопросы и задачи

**3.1.** Рассчитайте изменение энтропии при плавлении и кипении серы, если известны следующие данные:  $\Delta_{\text{пл}} H_T^\circ = 1,59$  кДж/моль при  $T_{\text{пл}} = 386$  К,  $\Delta_{\text{исп}} H_T^\circ = 9,21$  кДж/моль при  $T_{\text{кип}} = 718$  К. Как объяснить тот факт, что при плавлении вещества изменение энтропии меньше, чем при испарении? Нарисуйте (схематически) зависимость  $S$  от  $T$  в интервале температур 0–750 К.

**3.2.** Не проводя вычислений, предположите, как изменится энтропия в результате протекания следующих реакций:



**3.3.** Переохлажденная вода замерзла при температуре  $-3^\circ\text{C}$ . Представьте этот необратимый процесс как последовательность обратимых процессов. Рассчитайте изменение энтропии замерзания переохлажденной воды при  $-3^\circ\text{C}$  в количестве 1 моль, если известны следующие данные:

$$\Delta_{\text{пл}} H_{273}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ т. е. льда}) = 6,01 \text{ кДж/моль};$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 75,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}) = 34,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Объясните, почему этот процесс протекает самопроизвольно.

**3.4.** Будет ли в стандартных условиях при  $T = 298$  К наблюдаться разложение оксида меди(+2) до оксида меди(+1)? Рассчитайте температуру, при которой такая реакция проходит самопроизвольно. Считайте, что функции  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчетах используйте следующие данные:

	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{т})}$	$\text{CuO}_{(\text{т})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-173,2	-162,0	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	92,9	42,6	205,0

3.5. На основании диаграммы Эллингема для стандартных условий, на которой энергия Гиббса  $\Delta_r G^\circ$  приведена в расчете на 1 моль кислорода (рис. 3.1), дайте ответы на приведенные ниже вопросы.

- Возможно ли восстановление оксида титана углеродом при  $1000^\circ\text{C}$ ?
- Возможно ли восстановление оксида кремния магнием при  $500^\circ\text{C}$ ?
- Выше какой температуры возможно восстановление оксида цинка углеродом?
- Выше какой температуры возможно термическое разложение оксида ртути?

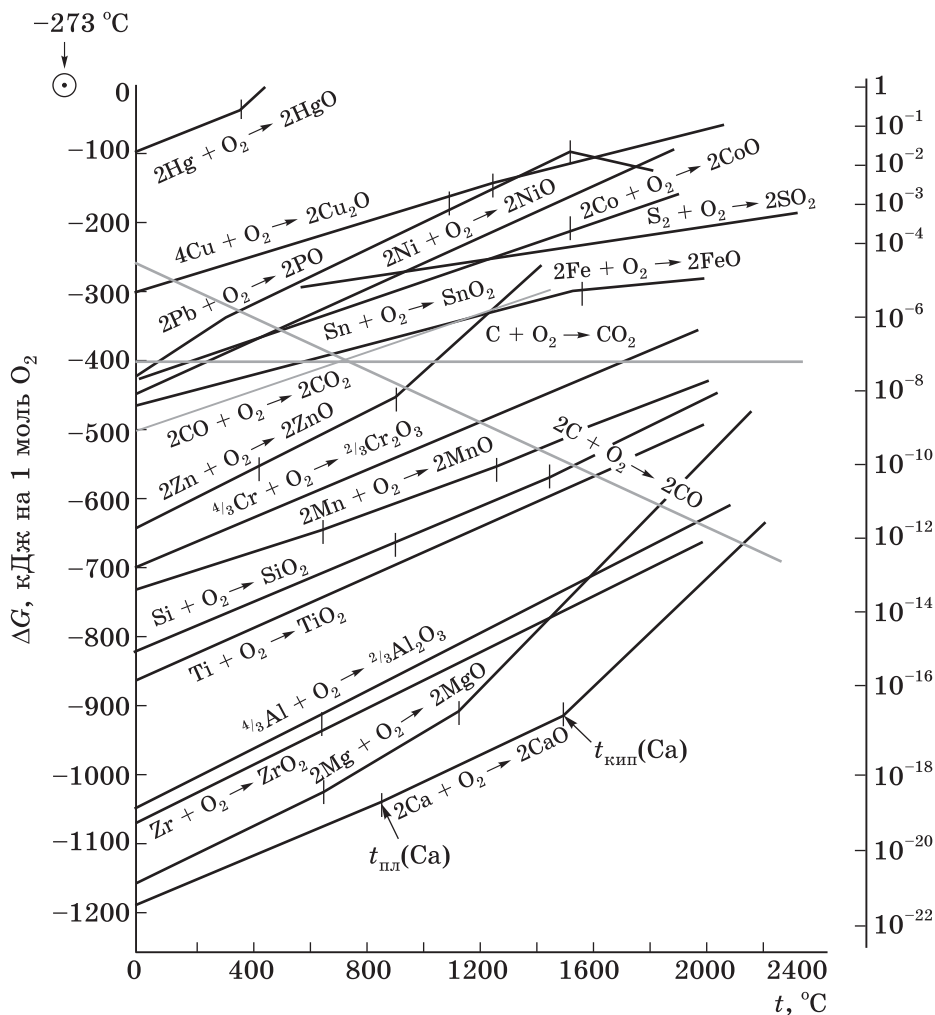


Рис. 3.1. Диаграмма Эллингема для свободной энергии образования оксидов



Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  этой реакции и определите температуру, при которой  $\Delta_r G_T^\circ = 0$ . Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчете используйте следующие данные:

	$\text{NO}_{2(\text{г})}$	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	33,0	90,3	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	240,2	210,6	205,0

Какой вывод можно сделать о самопроизвольности протекания этой реакции на основании проведенных расчетов?



Для реакции диссоциации воды рассчитайте  $\Delta_r G$ , если известно:

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -237,23, \quad \Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_{(\text{р-р})}^+) = 0,$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}_{(\text{р-р})}^-) = -157,45 \text{ кДж/моль}.$$

**3.8.** Используя данные задачи 2.7, определите, возможно ли термодинамически восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  водородом до  $\text{FeO}$  при  $T = 800 \text{ К}$  в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_T^\circ$ . Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчете используйте данные, приведенные в таблице:

	$\text{FeO}_{(\text{г})}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	60,8	146,2	188,7	130,5

**3.9.** Рассчитайте значения температуры кипения спирта и воды в стандартных условиях, используя приведенные ниже данные. Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.

	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-285,8	-241,8	-277,6	-235,4
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	70,1	188,7	161,0	282,0



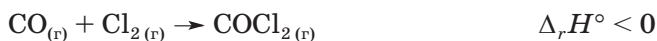
## 4. Химическое равновесие

### План семинара

- Химический потенциал как мольная энергия Гиббса. Стандартный химический потенциал. Зависимость значения химического потенциала от реальных условий состояния системы.
- Равновесие и химические потенциалы. Уравнение изотермы химической реакции.
- Константа равновесия химической реакции. Взаимосвязь константы равновесия с термодинамическими функциями. Принцип Ле Шателье.
- Расчет констант равновесия.
- Способ определения  $\Delta_r H_T^\circ$  по графику зависимости  $\ln K$  от обратной температуры.
- Константа равновесия и степень превращения реагирующих веществ.

### Вопросы и задачи

4.1. Для приведенных ниже реакций напишите выражения для констант равновесия. Предположите, как изменится относительное количество исходных веществ в равновесии, если увеличить температуру (а); увеличить давление (б)?



4.2. Какой из оксидов —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — будет образовываться при окислении железа смесью аргона и кислорода при следующих условиях:  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  атм,  $p_{\text{общ}} = 1$  атм,  $T = 1300$  К? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_T$ . Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчете используйте также данные таблицы:

	$\text{O}_{2(г)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(г)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)}$	$\text{Fe}_{(г)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	-1117,1	-822,2	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	205,0	146,2	87,4	27,2

4.3.  $\text{SO}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(г)}$

Определите среднее значение  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S$  приведенной реакции, если степень термической диссоциации сульфурилхлорида при  $110^\circ\text{C}$  и общем давлении 1 атм равна 0,85, а при  $138^\circ\text{C}$  и том же давлении — 0,94.

**4.4.**

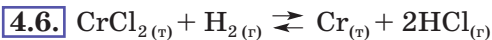
- а) Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ . При расчетах используйте данные, приведенные в таблице.
- б) В ампулу поместили смесь оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  и оксид марганца  $\text{MnO}$  таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца не соприкасаются. Ампулу вакуумировали, отпаяли и нагрели до  $800^\circ\text{C}$ . Будет ли в данных условиях оксид марганца  $\text{MnO}$  окисляться до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_T$ . Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.

	$\text{Cu}_2\text{O}_{(т)}$	$\text{CuO}_{(т)}$	$\text{O}_{2(г)}$	$\text{MnO}_{(т)}$	$\text{Mn}_3\text{O}_{4(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-173,2	-162,0	0	-385,1	-1387,6
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	92,9	42,6	205,0	61,5	154,8



Определите знак  $\Delta_r H_{298}^\circ$  (а) и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  (б) реакций (1) и (2), не проводя расчетов; сравните по модулю эти величины. Чем можно объяснить различия в значениях этих величин в двух реакциях?

Для обеих реакций схематически изобразите на одном графике зависимость  $\Delta_r G^\circ$  от температуры. В какую сторону сместится равновесие реакций (1) и (2) при повышении температуры? Аргументируйте ответ. Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.



При температуре 1100 К и общем давлении 121 590 Па в данной реакционной системе не происходит изменений, если газовая смесь содержит 41,28 масс. %  $\text{H}_2$  и 58,72 масс. %  $\text{HCl}$ .

- а) Рассчитайте  $K_{\text{равн}}$  и  $\Delta_r G_T^\circ$  при температуре 1100 К.
- б) Объясните изменение энтальпии и энтропии в ходе реакции.
- в) Изобразите схематически зависимость  $\Delta_r G^\circ$  от температуры.



- а) Определите температуру, при которой данная система находится в равновесии, если общее давление в системе составляет 1,2 атм.
- б) Каким будет парциальное давление хлора в равновесной газовой смеси при данных условиях?

- в) Будет ли данная система находиться в равновесии при следующих условиях:  $T = 300 \text{ К}$  и  $p_{\text{общ}} = 1,3 \text{ атм}$ ? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_T$ , используя данные, приведенные в таблице. Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.

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

**4.8.** При нагревании  $\text{NOCl}$  протекает реакция:



При температуре  $450 \text{ К}$  и давлении  $0,5 \text{ атм}$  степень диссоциации составляет  $0,53$ , а при нагревании до  $550 \text{ К}$  и давлении  $0,5 \text{ атм}$  —  $0,78$ .

- Рассчитайте равновесное давление пара  $\text{Cl}_2$  при температуре  $550 \text{ К}$  и общем давлении  $0,5 \text{ атм}$ .
- Определите среднее значение  $\Delta_r H_T^\circ$  в интервале температур  $450\text{--}550 \text{ К}$ .
- Как изменится степень диссоциации при увеличении общего давления в системе?

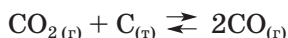
**4.9.** При взаимодействии  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$  и  $\text{CO}_{(\text{г})}$  при температуре  $827^\circ\text{C}$  и общем давлении  $101\,325 \text{ Па}$  в системе устанавливается равновесие:



Содержание  $\text{CO}_2$  в равновесной газовой смеси составляет  $87 \text{ об. \%}$ . При понижении температуры в системе увеличивается содержание  $\text{CO}$ .

- Определите  $K_{\text{равн}}$  и  $\Delta_r G^\circ$  для данной реакции при температуре  $827^\circ\text{C}$ .
- Предположите, как будут изменяться (увеличиваться или уменьшаться) в ходе этой реакции энтропия и энтальпия.
- Изобразите схематически зависимость  $\Delta_r G_T^\circ$  от температуры. Считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.

**4.10.** В закрытом сосуде протекает реакция:



При температуре  $800 \text{ К}$  и общем давлении  $1,1 \text{ атм}$  в системе установилось равновесие, после чего равновесную смесь газов пропустили при той же температуре над оксидом железа  $\text{FeO}$ . Определите, будет ли происходить в указанных условиях восстановление оксида железа по реакции  $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ .

При расчетах используйте данные таблицы (считать, что  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f S_T^\circ$  не зависят от температуры):

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

**4.11.** Определите температуру кипения воды и брома при давлении 0,8 атм, используя данные приведенной ниже таблицы. Считайте, что  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f S_T^\circ$  не зависят от температуры. Как изменятся температуры кипения, если давление увеличится на 0,4 атм?

	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$\text{Br}_{2(ж)}$	$\text{Br}_{2(r)}$	$\text{C}_{(r)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-285,8	-241,8	0	30,9	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	70,1	188,7	152,2	245,5	5,7

## 5. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. Растворы

### План семинара (3 занятия)

- Основные понятия: фаза, гомогенные и гетерогенные системы, компоненты системы, степень свободы.
- Условия равновесия фаз. Правило фаз.
- Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.
- Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Конденсированные системы, использование правила фаз. Линии ликвидуса и солидуса.
- Типы фазовых диаграмм ( $T-x$ ) конденсированных систем: с неограниченной растворимостью в твердой фазе, с простой эвтектикой и с ограниченной растворимостью в твердой фазе, с конгруэнтно плавящимся соединением.
- Фазовые диаграммы с участием воды. Зависимость растворимости вещества от температуры и состава твердой фазы. Насыщенные растворы. Произведение растворимости. Кристаллогидраты. Понятие о перитектике.
- Типы фазовых диаграмм с участием газовой фазы: диаграммы в координатах  $T-x$  (в том числе системы с азеотропом) и диаграммы в координатах  $p-x$  (закон Рауля).
- Растворы неэлектролитов и электролитов. Изотонический коэффициент. Диссоциация в водных растворах электролитов. Взаимосвязь степени электролитической диссоциации и изотонического коэффициента.
- Равновесия в растворах слабых и сильных электролитов. Константа диссоциации. Сравнение свойств слабых и сильных электролитов.
- Кислотно-основные равновесия. Основные положения теорий Аррениуса и Бренстеда–Лоури. Расчет pH растворов.

### Вопросы и задачи

5.1. Определите число фаз, число независимых компонентов и степеней свободы в заданных системах:

- а) насыщенный раствор  $KCl$  + кристаллы  $KCl$  + водяной пар над раствором;
- б) насыщенный раствор  $K_2Cr_2O_7$  + лед + кристаллы  $K_2Cr_2O_7$  + водяной пар над раствором;
- в) смесь твердых кристаллогидратов  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$  + раствор хлорида кальция + насыщенный водяной пар;

- г) смесь твердых оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  + газообразный кислород;  
д) карбонат магния + продукты его разложения.

**5.2.** Дана равновесная система при постоянном давлении: насыщенный водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — твердый  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  — лед. Сколько степеней свободы имеет такая система? Изменится ли число фаз при понижении температуры на один градус?

**5.3.** Можно ли при постоянном давлении кислорода в системе  $\text{FeO}_{(т)} - \text{Fe}_3\text{O}_{4(т)} - \text{O}_{2(г)}$  произвольно менять температуру без изменения фазового состава системы?

**5.4.** Изобразите фазовую диаграмму воды в координатах  $p-T$ .

- а) Укажите на диаграмме: линии, соответствующие давлению насыщенного пара над жидкостью (1), над твердым веществом (2), тройную точку (3), область существования твердой фазы (4).  
б) Какие фазы находятся в равновесии при значениях  $T$  и  $p$ , соответствующих тройной точке? Что такое температура кипения? От каких факторов зависит температура кипения?  
в) Укажите на диаграмме точку, соответствующую температуре кипения воды при давлении 1 атм. Рассчитайте значение температуры кипения воды при  $p = 1$  атм, если  $\Delta_{\text{исп}} H_T^\circ = 44,0$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{исп}} S_T^\circ = 118,0$  Дж/(моль  $\cdot$  К).  
г) Укажите на диаграмме точку, соответствующую  $p = 0,5$  атм и  $t = 100^\circ\text{C}$ . Сколько фаз и какого состава находятся в равновесии в этих условиях? Как будет меняться давление и число фаз в этой системе при понижении температуры, если объем остается постоянным? Какие еще данные необходимы для ответа на этот вопрос?  
д) Имеет ли смысл продолжение линии  $p = f(T)$  для насыщенного пара над водой ниже температуры тройной точки? Если да, то объясните, что эта линия характеризует. Почему эта линия всегда выше линии давления пара над льдом? Объясните, почему переход из переохлажденной жидкости в твердую фазу является самопроизвольным процессом.

**5.5.** В закрытый, предварительно вакуумированный сосуд объемом 2 л при температуре  $350^\circ\text{C}$  внесли  $2 \cdot 10^{-2}$  моль вещества А.

- а) Будет ли пар в сосуде насыщенным?  
б) Определите координаты тройной точки и схематически изобразите  $p-T$ -диаграмму для вещества А. Считать, что в рассматриваемом диапазоне температур  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  фазовых переходов не зависят от  $T$ .  
в) Как будет изменяться давление в системе при понижении температуры. Будет ли пар сначала конденсироваться в жидкость или сразу переходить в твердую фазу? Какие допущения надо принять, чтобы ответить на этот вопрос?



Для ответа используйте данные таблицы:

	$A_{(r)}$	$A_{(ж)}$	$A_{(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-292,0	-286,0	-242,0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	48,0	70,0	189,0

**5.6.** Изобразите схематически  $p$ – $T$ -диаграмму брома, если давление ( $p$ , атм) насыщенного пара над жидким  $\text{Br}_2$  определяется уравнением  $\lg p = \frac{-1629}{T} + 4,9$ , а над твердым  $\text{Br}_2$   $\lg p = \frac{-2351}{T} + 7,6$ . Определите координаты тройной точки, температуру кипения брома при атмосферном давлении и давление насыщенного пара брома при 298 К.

**5.7.** Используя данные в приведенной ниже таблице, изобразите  $T$ – $x$ -диаграмму системы бензол — толуол.

- Укажите на схеме фазовые поля.
- Определите состав пара, который находится в равновесии с жидкостью состава 30 мол. %  $\text{C}_6\text{H}_6$ , а также температуру кипения этого раствора.
- Определите, сколько фаз и какого состава находятся в равновесии при нагревании раствора состава 50 мол. %  $\text{C}_6\text{H}_6$  до 94 °С.
- Определите, можно ли из раствора, содержащего 80 мол. %  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получить чистый бензол (если да, то как это сделать?).
- Всегда ли пар над раствором обогащен легкокипящим компонентом? Приведите пример.

Температура, °С	110	101	95	90	85	80
Состав жидкости (мол. % $\text{C}_6\text{H}_6$ )	0	20	40	60	80	100
Состав пара (мол. % $\text{C}_6\text{H}_6$ )	0	37	62	79	91	100

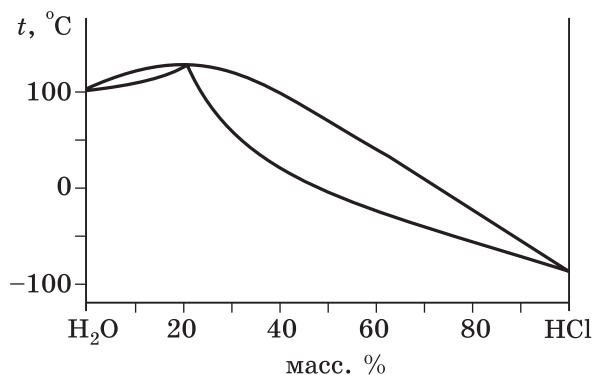
**5.8.** Как на фазовой диаграмме изображается состав насыщенного раствора, ненасыщенного раствора? Есть ли на фазовых диаграммах области пересыщенных растворов?

**5.9.** На рис. 5.1 приведена схема  $T$ – $x$ -сечения при  $p = 1$  атм фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HCl}$ .

1) Укажите на диаграмме все неинвариантные точки. Ответ подтвердите расчетом числа степеней свободы, используя правило фаз Гиббса.

2) Определите максимальную концентрацию раствора  $\text{HCl}$  при комнатной температуре (25 °С).

**5.10.** Используя данные в приведенной ниже таблице, изобразите фрагмент  $T$ – $x$ -сечения системы  $\text{KI}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 5.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{KI}$

- Почему эта диаграмма называется диаграммой конденсированного состояния? Какие дополнительные условия накладываются на эту систему?
- Сколько фаз находится в равновесии при  $t = 0^\circ\text{C}$  и  $x = 0; 6,0; 12,1; 15,0$  мол. % KI? В случае двухфазных равновесий укажите на диаграмме, какие это фазы и каков их состав.
- Если растворы, содержащие 10,5 и 15,0 мол. % KI, охладить до  $-30^\circ\text{C}$ , то сколько будет существовать фаз? Какие из них будут находиться в равновесии? Чем отличается фазовый состав этих точек?
- Можно ли получить твердый иодид калия из растворов, содержащих 9,0; 10,5; 12,0 мол. % KI при  $t = 50^\circ\text{C}$ ? Если можно, то как?
- Сколько граммов иодида калия можно получить при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  200 г раствора, содержащего 15 мол. % KI?

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав раствора, мол. % KI	Состав равновесной твердой фазы
0	0	$\text{H}_2\text{O}$
-10	5,0	$\text{H}_2\text{O}$
-15	7,3	$\text{H}_2\text{O}$
-22,2	10,5	$\text{H}_2\text{O} + \text{KI}$
0	12,1	KI
20	13,5	KI
40	14,7	KI
60	15,9	KI
80	17,1	KI

5.11. На рис. 5.2 приведен фрагмент  $T$ - $x$ -диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $p = \text{const}$ ).

- Определите состав кристаллогидрата, образующегося в системе.
- Используя правило фаз Гиббса, определите число, агрегатное состояние и состав фаз, которые находятся в равновесии в фигуративных точках 1–4. Каким числом степеней свободы характеризуется каждая точка на диаграмме?
- Начало процесса кристаллизации в 0,03 М растворе соли наблюдается при температуре  $-0,5^\circ\text{C}$ . Отметьте соответствующую точку на фазовой диаграмме.

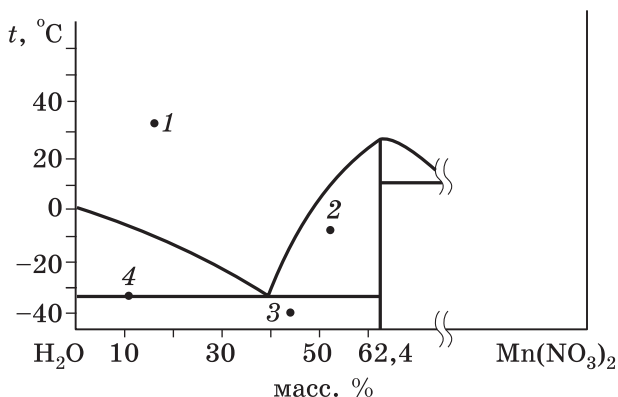


Рис. 5.2. Фрагмент фазовой диаграммы двухкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

5.12. На рис. 5.3 представлена  $T$ - $x$ -диаграмма системы  $\text{LiI} - \text{YbI}_3$ .

- Рассчитайте и напишите формулу конгруэнтно плавящегося соединения (А или В) в данной системе.

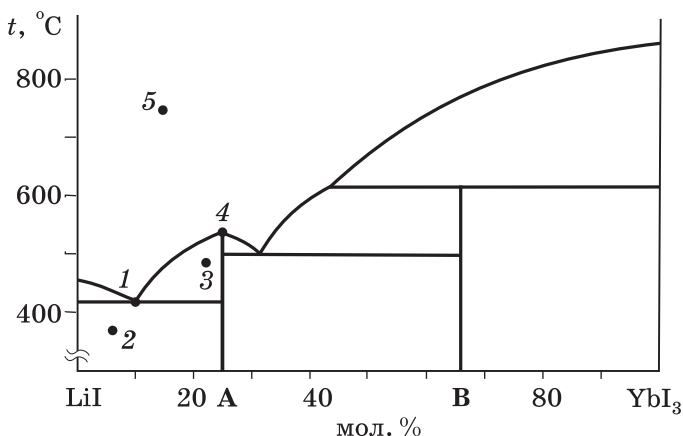


Рис. 5.3. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{LiI} - \text{YbI}_3$

б) Используя правило фаз Гиббса, определите число, агрегатное состояние и количественный состав фаз, которые находятся в равновесии в точках 1–5. Каким числом степеней свободы характеризуется каждая точка на диаграмме?

5.13. На рис. 5.4 представлена фазовая диаграмма системы  $\text{SrCl}_2$  —  $\text{LiCl}$ .

- а) Укажите формулу конгруэнтно плавящегося соединения, образующегося в данной системе.
- б) Определите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–4. Укажите, какие из точек 1–4 являются: невариантными, моновариантными, бивариантными?

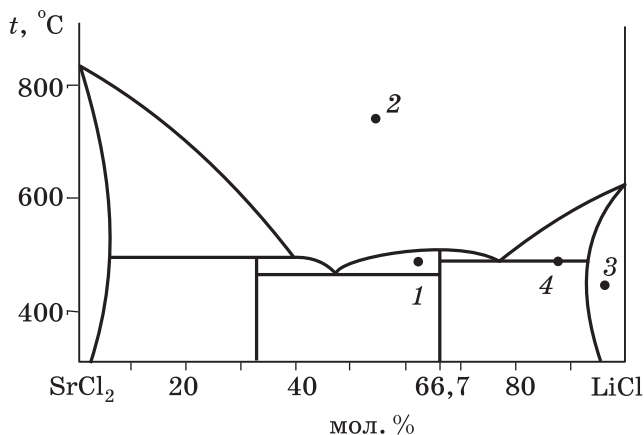
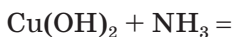
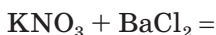
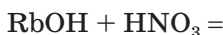
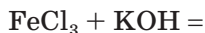
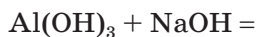
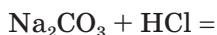


Рис. 5.4. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{SrCl}_2$  —  $\text{LiCl}$

5.14. От каких факторов зависит степень диссоциации электролитов? Перечислите в порядке возрастания степени диссоциации следующие растворы: 0,1 М водный раствор  $\text{KOH}$ ; 0,1 М спиртовой раствор  $\text{KOH}$ ; 0,1 М водный раствор  $\text{NH}_3$ ; 0,01 М водный раствор  $\text{NH}_3$ .

5.15. Какой смысл вкладывают в понятия сильных и слабых кислот? Выберите из приведенного ниже списка кислот сильные:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

5.16. Допишите приведенные ниже реакции и запишите их в ионной и сокращенно-ионной форме.



**5.17.** Определите значение pH среды при 25 °C:

- а) 0,01 М раствора HCl;
- б) 0,01 М раствора KOH;
- в) воды;
- г) 0,01 М раствора  $\text{HNO}_2$  ( $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$ ).

**5.18.** Какой объем воды надо добавить к 0,2 л 5%-го раствора муравьиной кислоты ( $d \approx 1$  г/мл), чтобы при  $t = 25$  °C pH полученного раствора стал равен 2,5?  $K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

**5.19.** На основании приведенных в таблице данных определите  $\Delta_{\text{дисс}} H_T^\circ$  воды. Постройте график зависимости  $\ln K$  от  $1/T$ . Можно ли считать во всем диапазоне температур величину  $\Delta_{\text{дисс}} H_T^\circ$  постоянной?

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

**5.20.** На основании приведенных ниже данных о растворимости иодида свинца(+2) определите  $\Delta_r H_{298}^\circ$  реакции растворения  $\text{PbI}_2$  в воде и  $\text{PP}(\text{PbI}_2)$  при температуре 25 °C. Постройте график зависимости  $\ln K$  от  $1/T$ . Можно ли считать во всем диапазоне температур величину  $\Delta_r H_T^\circ$  реакции растворения постоянной?

$t, ^\circ\text{C}$	0	15	25	30	50
$s(\text{PbI}_2), \text{ г/100 г H}_2\text{O}$	0,044	0,061	0,076	0,090	0,170

**5.21.** Напишите уравнение реакции, константой равновесия которой является  $\text{PP}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ . Рассчитайте значение pH насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d \approx 1$  г/мл,  $\text{PP}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}$ ). Какой объем воды потребуется для растворения 1 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

**5.22.** Напишите уравнения и укажите сопряженные пары кислот и оснований в следующих реакциях:



**5.23.** Определите значение pH 1,2%-го раствора ( $d = 1,03$  г/см<sup>3</sup>)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 25 °C, если  $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ . Протолитическая реакция протекает только по первой ступени. Напишите уравнение кислотно-основного равновесия в сокращенной ионной форме. Укажите сопряженные пары кислот и оснований.

**5.24.** Какую навеску  $\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нужно взять, чтобы приготовить 70 г 1,06%-го водного раствора? Определите значение pH этого раствора при 25 °C ( $d = 1,01$  г/мл,  $K_a(\text{HNO}_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$ ). Напиши-

те в ионной форме уравнение реакции, протекающей в растворе, и укажите сопряженные пары кислот и оснований.

**5.25.** Определите pH 0,98%-го раствора ( $d = 1$  г/мл)  $\text{NH}_4\text{Br}$  при  $25^\circ\text{C}$ , если  $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ . Считайте, что соль диссоциирует полностью. Во сколько раз изменится pH этого раствора при разбавлении в 10 раз?

**5.26.** Сколько  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно взять по массе, чтобы приготовить 40 г 2%-го водного раствора сульфата железа(+2)? Определите  $K_b[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ , если значение pH этого раствора ( $d = 1,1$  г/мл) при  $25^\circ\text{C}$  равно 4,1. Напишите в ионной форме уравнение реакции, протекающей в растворе, и укажите сопряженные пары кислот и оснований.



## 6. Химическая кинетика

### План семинара

- Скорость химической реакции. Понятие истинной и средней скорости. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
- Основной постулат химической кинетики. Константа скорости химической реакции.
- Расчет энергии активации химического процесса.
- Период полупревращения вещества.
- Молекулярность и порядок реакции. Определение порядка реакции.

### Вопросы и задачи

**6.1.** Как соотносятся между собой константы скорости реакций распада  ${}_{92}^{238}\text{U}$  и  ${}_{90}^{238}\text{Th}$ , если периоды полураспада этих изотопов равны  $4,5 \cdot 10^9$  лет и  $1,4 \cdot 10^{10}$  лет соответственно?

**6.2.** Каков отличительный признак цепной реакции? В чем разница между разветвленными и неразветвленными цепными реакциями? Для цепной реакции  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  какая из указанных ниже стадий не является стадией обрыва цепи?



**6.3.** Для реакции разложения  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  получены следующие кинетические данные:

$\tau$ , 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

а) Рассчитайте среднюю скорость реакции во временных интервалах  $\tau = 0 - 1$  мин и  $\tau = 3 - 4$  мин. Как изменяется средняя скорость реакции со временем? Почему?

б) Определите порядок реакции.

**6.4.** Выберите верные утверждения о роли катализатора:

- а) катализатор увеличивает скорость только прямой реакции;
- б) катализатор увеличивает скорость только обратной реакции;
- в) катализатор увеличивает скорость и прямой, и обратной реакции одинаково;
- г) катализатор увеличивает скорость достижения состояния равновесия;
- д) катализатор изменяет путь реакции и уменьшает энергию активации.

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

**6.6.** Постройте график зависимости доли молекул, обладающих энергией  $E$ , от энергии при двух ( $T_1$  и  $T_2$ ) разных температурах, причем  $T_1 < T_2$ . Обозначьте положение энергии активации  $E_{\text{акт}}$  на рисунке. При какой температуре —  $T_1$  или  $T_2$  — доля «горячих» молекул (с энергией, превышающей значение  $E_{\text{акт}}$ ) будет выше? Зависит ли  $E_{\text{акт}}$  от температуры? Как влияет температура на скорость реакции? Предложите несколько способов увеличения скорости реакции.

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

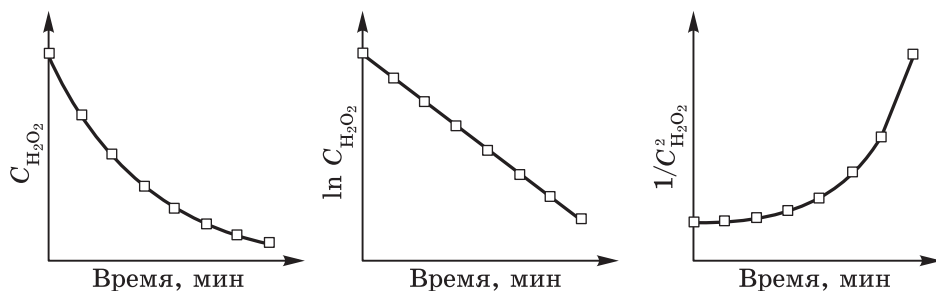
$T, \text{ К}$	295	298	305	310	320
$k, \text{ с}^{-1}$	$4,93 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$

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

**6.8.** Для реакции  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})}$ , проведенной в присутствии катализатора, получены следующие кинетические данные:

$\tau, \text{ мин}$	0	5	10	15	20	25	30	35
$c(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ моль/л}$	0,050	0,036	0,026	0,018	0,013	0,009	0,007	0,005

- Рассчитайте среднюю скорость реакции в интервале времени от 5 до 25 мин.
- Определите порядок реакции по  $\text{H}_2\text{O}_2$ , используя графики на рис. 6.1. Ответ поясните.
- Запишите в общем виде выражение зависимости скорости реакции от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Рис. 6.1.** Кинетические кривые для реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$

## 7. Окислительно-восстановительные реакции

### План семинара

- Гальванический элемент. ЭДС и  $\Delta G^\circ$  реакции в гальваническом элементе. Электролиз. Стандартный (нормальный) водородный электрод, электродный потенциал, стандартный электродный потенциал.
- Степень окисления. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций методом электронно-ионного баланса.
- Определение направления протекания окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях.
- Диаграммы Латимера. Расчет стандартных электродных потенциалов.
- Диаграммы Фроста.
- Изотерма химической реакции. Уравнение Нернста. Константа равновесия.
- Зависимость электродного потенциала от активности и температуры.
- Термодинамическая вероятность протекания окислительно-восстановительных реакций в нестандартных условиях.

### Вопросы и задачи

**7.1.** Что подразумевают под степенью окисления элемента? Рассчитайте степень окисления элементов в следующих частицах:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{VO}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

**7.2.** Уравняйте следующие окислительно-восстановительные реакции методом электронно-ионного баланса и запишите реакции в молекулярном виде:

- 1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \dots$
- 2)  $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \dots$
- 3)  $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Mn}^{2+} + \dots$
- 4)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \dots$
- 5)  $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- 6)  $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{H}_2 + \dots$
- 7)  $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \dots$

**7.3.** Какому приведенному ниже процессу соответствует обозначение  $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})$ ?

- 1)  $\text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{кр})}$
- 2)  $\text{Ca}_{(\text{кр})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^+ \rightarrow \text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{r})}$
- 3)  $\text{Ca}_{(\text{кр})} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+}$
- 4)  $\text{Ca}_{(\text{кр})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p-p})} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{p-p})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
- 5)  $\text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{кр})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^+$

**7.4.** Напишите уравнение, связывающее ЭДС ( $E_r^\circ$ ) и константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

**7.5.** Для реакции  $2\text{Ag}_{(\text{p-p})}^+ + \text{Zn}_{(\text{r})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{p-p})}^{2+} + 2\text{Ag}_{(\text{r})}$  рассчитайте значения  $E_r^\circ$ ,  $\Delta_r G_T^\circ$  и  $K_{\text{равн}}$ , если известно, что  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$ .

**7.6.** Возможно ли восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  металлической медью? Какие продукты образуются в этом процессе? Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$  и  $\Delta_r G_{298}^\circ$  на основании следующих данных:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$ .

**7.7.** Для реакции  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{KI} + \text{CrI}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

- а) расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса;
- б) определите  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , используя приведенные в таблице данные;
- в) рассчитайте значение  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ , зная, что  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ .

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{p-p})}$	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{p-p})}$	$\text{I}_{2(\text{r})}$	$\text{I}^-_{(\text{p-p})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-1491,9	-236,1	0	-56,9	-286,0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	270,6	-215,6	116,15	109,4	70,0

**7.8.** Закончите уравнение реакции:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \dots$

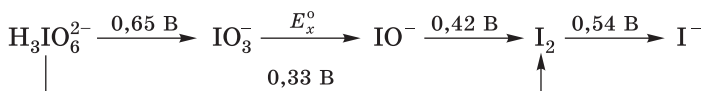
Расставьте коэффициенты с помощью метода электронно-ионного баланса. Используя значения электродных потенциалов  $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = 0,43 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,17 \text{ В}$  (рН 0), определите, какая реакция (прямая или обратная) термодинамически более вероятна. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$  этой реакции.

**7.9.** Влияет ли изменение температуры на значение ЭДС окислительно-восстановительной реакции? Можно ли предсказать, как изменится  $E_r^\circ$  экзотермической реакции при понижении температуры? На основании уравнения изотермы химической реакции и формулы взаимосвязи  $\Delta_r G^\circ$  и  $E_r^\circ$  выведите выражение для  $E_r^\circ$ , учитывающее реальные условия (уравнение Нернста). Какие

факторы наиболее существенно влияют на величину электродного потенциала?

**7.10.** Можно ли селективно окислить перманганатом калия хлорид-ионы в присутствии бромид-ионов? Возможно ли такое селективное окисление другим окислителем? Для ответа на вопрос используйте следующие значения стандартных электродных потенциалов:  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,68 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$ .

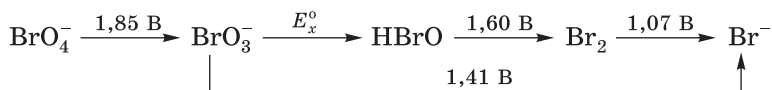
**7.11.** На основании диаграммы Латимера для иода ( $\text{pH } 14$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$ )



определите:

- а) неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- б) константу равновесия реакции диспропорционирования иона  $\text{IO}^-$  с образованием  $\text{I}^-$  и  $\text{IO}_3^-$  в щелочной среде ( $\text{pH } 14$ ) при  $25^\circ \text{C}$ ;
- в) максимальное значение  $\text{pH}$ , при котором реакция сопропоорционирования  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{I}^-$  с образованием  $\text{I}_2$  термодинамически разрешена. Активности всех ионов, кроме  $\text{OH}^-$ , считайте равными 1.

**7.12.** На основании диаграммы Латимера для брома ( $\text{pH } 0$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$ )



определите:

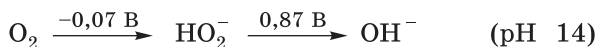
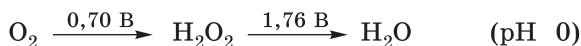
- а) неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- б) константу равновесия реакции диспропорционирования  $\text{HBrO}$  с образованием  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{Br}_2$  в кислой среде ( $\text{pH } 0$ ) при  $t = 25^\circ \text{C}$ ;
- в) максимальное значение  $\text{pH}$ , при котором реакция окисления  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$  ионом  $\text{ClO}_3^-$  термодинамически разрешена, если  $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,46 \text{ В}$ . Считайте активности всех ионов в растворе, кроме  $\text{H}^+$ , равными 1.

**7.13.** Постройте диаграмму Фроста для брома при  $\text{pH } 14$ , используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{BrO}^-/\text{Br}_2) = 0,46 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-) = 0,49 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) = 1,03 \text{ В}$ . На основании полученной диаграммы ответьте на вопросы, не проводя расчетов:

- а) какая степень окисления брома неустойчива к диспропорционированию и какие продукты диспропорционирования будут наиболее термодинамически вероятны;

- б) какая частица является более сильным окислителем —  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  или  $\text{BrO}_4^-$ ?

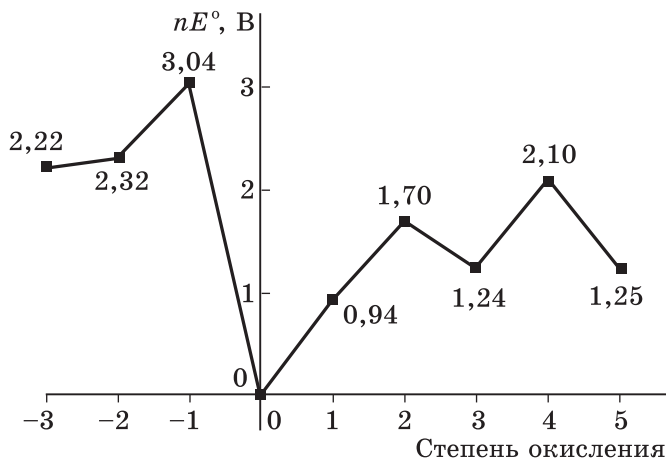
**7.14.** Постройте диаграммы Фроста, отталкиваясь от следующих диаграмм Латимера для кислорода (25 °C):



- а) В каких условиях — pH 0 или pH 14 — пероксид водорода неустойчив к диспропорционированию? Напишите уравнение реакции диспропорционирования, рассчитайте  $E_r^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$ .
- б) Определите по полученной диаграмме, при каких условиях (pH 0 или pH 14) кислород является более сильным окислителем.

**7.15.** Изучите приведенную на рис. 7.1 диаграмму Фроста для азота.

- а) Предположите, будет ли гидроксилламин устойчивым к диспропорционированию на азот и гидразин в стандартных условиях. Ответ обоснуйте.
- б) Определите термодинамическую возможность окисления гидразина до азота перманганатом калия в стандартных условиях, если  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,59 \text{ В}$ . Напишите уравнение реакции. Расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции.
- в) Рассчитайте ЭДС этой реакции при pH 12. Активности всех ионов в растворе, кроме  $\text{OH}^-$ , считайте равными 1.



**Рис. 7.1.** Диаграмма Фроста для азота при pH 14



## **8. Электронное строение атома. Периодический закон. Химическая связь**

### **План семинара (2 занятия)**

- Современное представление об атоме.
- Уравнение Шрёдингера. Квантовые числа, расчет максимальной емкости уровней и подуровней в атоме, правила заполнения их электронами. Структура Периодической системы элементов.
- Функции радиального распределения *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей. Атомные и ионные радиусы, *p*-, *d*- и *f*-сжатие. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность; зависимость этих характеристик от электронного строения атома.
- Ковалентная связь. Теория Льюиса.
- Модель Гиллеспи для определения геометрической формы молекул и ионов.
- Метод валентных связей (МВС). Понятие о гибридизации.
- Метод молекулярных орбиталей (МО-ЛКАО). Описание двух-атомных частиц.
- Количественные характеристики связи: порядок связи, энергия диссоциации, потенциал ионизации, магнитные свойства.
- Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь.
- Металлическая связь как разновидность ковалентной связи. Зонная модель твердого тела. Металлы, неметаллы, полупроводники. Плотнейшие упаковки: гексагональная плотнейшая упаковка и кубическая плотнейшая упаковка.
- Ионная связь. Энергия кристаллической решетки. Уравнение Борна–Ландэ. Константа Маделунга. Структурные типы решеток NaCl, CsCl и CaF<sub>2</sub>.
- Влияние природы химической связи на химические и физические свойства веществ.

### **Вопросы и задачи**

**8.1.** Из приведенных на следующей странице наборов квантовых чисел выберите те, которые корректно определяют состояние электрона в атоме. Для выбранных вариантов приведите примеры атомов в основном состоянии, у которых есть единственный электрон на данном подуровне.

	$n$	$l$	$m_l$
1)	2	1	-1
2)	1	0	0
3)	2	2	0
4)	1	1	-1
5)	3	0	0
6)	2	1	0
7)	3	1	2
8)	2	0	0
9)	3	2	1

**8.2.** Напишите электронные конфигурации следующих атомов и ионов в основном состоянии: Sn и  $\text{Sn}^{2+}$ ; Na и  $\text{Na}^+$ ; O и  $\text{O}^{2-}$ .

**8.3.** Напишите электронные конфигурации атомов C, N, O. Объясните тенденции изменения атомного радиуса и первого потенциала ионизации при переходе от атома C к атому O. Как можно охарактеризовать эти атомы по их магнитным свойствам?

**8.4.** В каждой из приведенных ниже пар выберите частицу, имеющую:

- а) бóльшее значение радиуса: P и As; B и C; S и  $\text{S}^{2-}$ ;
- б) бóльшую величину первого потенциала ионизации: He и Li; Be и B; I и  $\text{I}^-$ ; P и S.

**8.5.** Рассчитайте магнитный момент (м. Б) следующих частиц:  $\text{Br}^-$ ;  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ . Укажите, какие из этих ионов являются парамагнитными, а какие — диамагнитными.

**8.6.** Объясните различие в геометрическом строении следующих молекул и атомов:

- а)  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  и  $\text{BrF}_3$ ; б)  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{SF}_4$  и  $\text{BeF}_4^{2-}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ICl}_2^-$ .

**8.7.** Опишите пространственное строение частиц  $\text{BF}_3$  и  $\text{BF}_4^-$ . Приведите примеры четырехатомной и пятиатомной частиц, имеющих другую геометрию.

**8.8.** Нарисуйте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для CN и  $\text{N}_2$ . Объясните, почему значение первого потенциала ионизации для частицы CN (14,2 эВ) меньше, чем для  $\text{N}_2$  (15,6 эВ).

**8.9.** Постройте диаграммы молекулярных орбиталей для молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ . Сравните:

- а) межатомное расстояние в  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_2^+$ ;
- б) величины первого потенциала ионизации  $\text{N}_2$  и N.

Какие из вышеназванных частиц являются парамагнитными? Все ответы поясните.

**8.10.** Чем отличаются ионные, металлические, ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы? Как можно определить ионные радиусы, например ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ?

**8.11.** Используя данные приведенной ниже таблицы для водородных соединений элементов 14 и 17 групп:

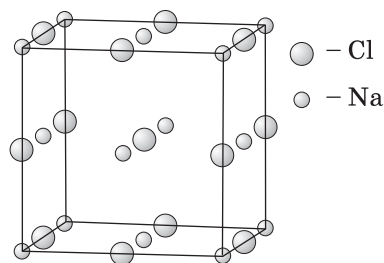
- объясните причину изменения расстояния Э–Н в указанных в таблице рядах соединений;
- объясните причину изменения дипольного момента в ряду галогеноводородов;
- назовите типы межмолекулярного взаимодействия, которые реализуются в двух рядах соединений;
- проанализируйте изменение температуры кипения в двух рядах и объясните причину прослеживаемых закономерностей.

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$r_{\text{Э-Н}}, \text{нм}$	$\mu, \text{Д}$	Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$r_{\text{Э-Н}}, \text{нм}$
HF	20	0,092	1,86	$\text{CH}_4$	–162	0,109
HCl	–85	0,128	1,11	$\text{SiH}_4$	–112	0,148
HBr	–67	0,141	0,79	$\text{GeH}_4$	–88	0,153
HI	–35	0,161	0,38	$\text{SnH}_4$	–52	0,170

**8.12.** Какие типы кристаллических структур свойственны металлам? Какие из этих структур являются плотнейшими шаровыми упаковками? В чем различие кубической и гексагональной плотнейших упаковок?

**8.13.** Рассчитайте заполнение пространства (в %) в примитивной кубической решетке и объемноцентрированной кубической решетке (в предположении касания шаров одного размера).

**8.14.** Чем отличается зонная структура металлов, полупроводников и диэлектриков? Ответ дополните соответствующими схемами.



**Рис. 8.1.** Элементарная ячейка NaCl

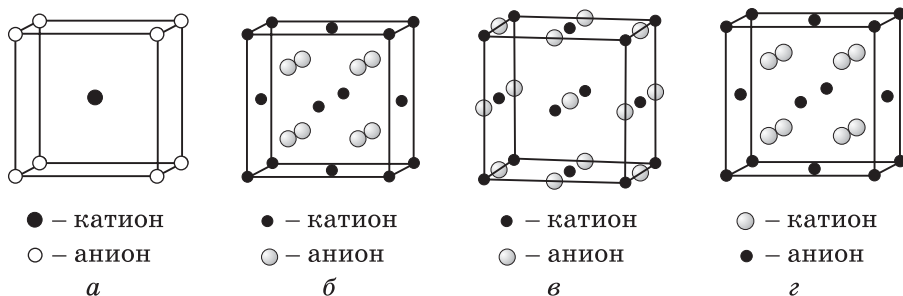
**8.15.** Как меняется проводимость полупроводников и металлов с повышением температуры? Аргументируйте ответ.

**8.16.** На рис. 8.1 представлена элементарная ячейка NaCl.

- Рассчитайте число формульных единиц в элементарной ячейке.
- Определите координационное число и координационный полиэдр атомов Na и Cl.

**8.17.** Из приведенных на рис. 8.2 примеров элементарных ячеек разных структурных типов выберите тот, который соответствует структуре  $\text{Li}_2\text{O}$ . Ответ обоснуйте.

- а) Рассчитайте соотношение числа катионов и анионов в структуре  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- б) Определите координационное число и координационный полиэдр катиона и аниона в структуре  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- в) Определите число формульных единиц в элементарной ячейке  $\text{Li}_2\text{O}$ .



**Рис. 8.2.** Примеры элементарных ячеек разных структурных типов

## 9. Элементы 1 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов группы<sup>1</sup>.
- Простые вещества. Методы получения и свойства. Взаимодействие с кислородом.
- Соединения элементов 1 группы. Методы получения гидроксидов и карбонатов. Изменение силы оснований по группе. Свойства карбонатов: гидролиз, поведение при нагревании.
- Закономерное влияние размеров ионов и электроотрицательности на изменение характера химической связи и свойств соединений по группе; особенности химии лития.
- Малорастворимые соединения элементов 1 группы.

### Вопросы и задачи

**9.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 1 группы. Как в ряду  $\text{Li-Na-K-Rb-Cs}$  изменяются значения первых потенциалов ионизации? Какие степени окисления проявляют эти элементы? Как по группе изменяются значения атомного и ионного радиусов, радиуса гидратированных ионов? Нарисуйте график зависимости стандартного электродного потенциала металла в водном растворе от порядкового номера этого элемента.

**9.2.** В виде каких соединений щелочные элементы встречаются в природе? Приведите основные реакции, сопровождающие процессы получения металлических  $\text{Na}$  и  $\text{Li}$ ? Как получают калий и более тяжелые щелочные металлы?

**9.3.** Какие соединения образуются при сгорании щелочных металлов на воздухе или в токе кислорода? От чего зависит их состав? Из каких структурных единиц построены эти соединения? Перечислите способы получения оксидов  $\text{M}_2\text{O}$  для всех щелочных металлов. Напишите уравнения соответствующих реакций. Напишите уравнения реакций получения  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{KO}_3$  и реакций взаимодействия этих веществ с водой и с  $\text{CO}_2$ .

**9.4.** Запишите уравнения реакций, лежащих в основе методов получения растворов щелочей. Как можно приготовить безводную щелочь?

**9.5.** Приведите уравнения реакций, лежащих в основе получения соды по методам Сольве и Леблана. Какие равновесные процессы происходят в системе? Почему метод Сольве нельзя использовать для получения  $\text{KHCO}_3$ ?

---

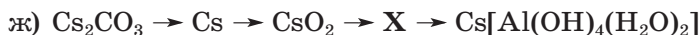
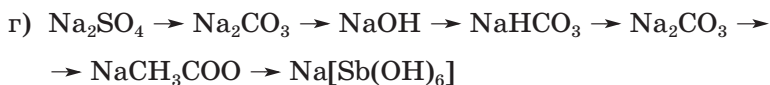
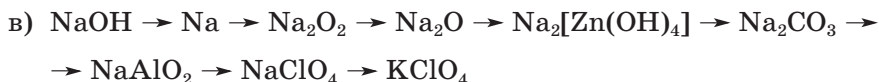
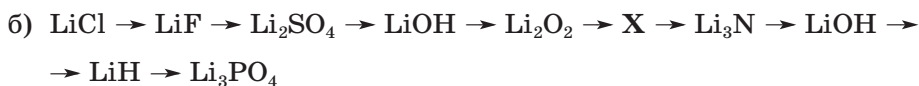
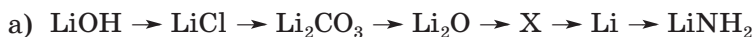
<sup>1</sup> План изложения сравнительной характеристики приведен в приложении П.1.

**9.6.** Напишите уравнения реакций, в результате которых образуется  $K_2CO_3$ . Укажите, какую из этих реакций используют в промышленности для получения поташа?

**9.7.** Приведите примеры соединений лития, отличающихся по свойствам от аналогичных соединений щелочных элементов. В чем причина этих различий? Какие процессы наблюдаются при растворении солей щелочных элементов в воде?

**9.8.** Какова природа связи в молекуле  $LiH$ ? Как можно получить  $LiH$ ? Почему он более устойчив, чем  $NaH$ ? К какому типу кристаллической решетки относятся структуры  $LiH$ ,  $NaH$ ?

**9.9.** Напишите уравнения реакций, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения всех реакций.



**9.10.** Какие из перечисленных солей щелочных элементов будут подвергаться гидролизу:  $LiCH_3COO$ ,  $LiCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaClO$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KBr$ ,  $K_2CO_3$ ? Напишите уравнения гидролиза этих соединений в ионном и молекулярном виде. Для 0,1 М раствора  $NaClO$  рассчитайте pH ( $K_a(HClO) = 10^{-8}$ ).

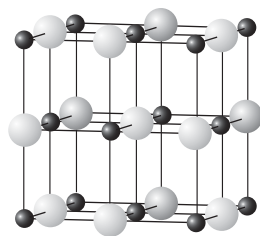
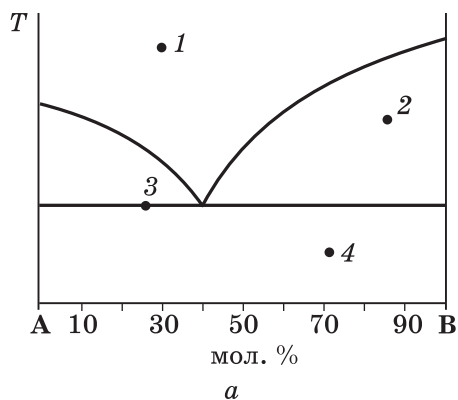
**9.11.** Какие процессы происходят при растворении  $Na_2CO_3$  в воде? Напишите уравнения реакций электролитической диссоциации и гидролиза этой соли. Какова реакция среды получившегося раствора: кислая, нейтральная или щелочная ( $K_a(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_a(HCO_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ )? Пойдет ли гидролиз по второй ступени (рассчитайте константы гидролиза  $K_1$  и  $K_2$ ). Как усилить гидролиз? Вычислите значение pH сантимолярных растворов  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ .

**9.12.** Нарисуйте фазовую диаграмму системы Rb — Cs, если известно, что эти металлы образуют между собой непрерывный твердый раствор с минимумом температуры плавления при 60 ат. % Cs. Укажите все фазовые поля.

**9.13.** Нарисуйте фазовую диаграмму системы Na — Rb, если известно, что она относится к эвтектическим композициям, причем эвтектика содержит 80 ат.% Rb. Обозначьте все фазовые поля.

**9.14.** Изучите рис. 9.1.

- Расшифруйте буквенные обозначения **A** и **B**, сопоставив между собой температуры плавления компонентов системы (дайте объяснения).
- Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–4.
- Определите координационные числа и координационные полиэдры атомов Li и Cl по их расположению в ячейке LiCl.



**Рис. 9.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы LiCl — KCl (а); расположение атомов в кубической гранецентрированной ячейке LiCl (б)

**9.15.** Рассчитайте минимальную температуру разложения карбоната лития на  $\text{Li}_2\text{O}_{(т)}$  и  $\text{CO}_{2(г)}$  при  $p(\text{CO}_2) = 0,27$  атм на основании данных, приведенных в таблице:

	$\text{CO}_{2(г)}$	$\text{Li}_2\text{CO}_{3(т)}$	$\text{Li}_2\text{O}_{(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	–393,5	–1215,6	–595,8
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	213,7	90,4	37,9

**9.16.**

- Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\text{Na}_2\text{O}$  на основании следующих данных: энергия кристаллической решетки

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}) = 2471,4 \text{ кДж/моль}, \Delta_{\text{дисс}} H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 493,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{O}_{(\text{г})}^{2-}) = 587,8 \text{ кДж/моль},$$

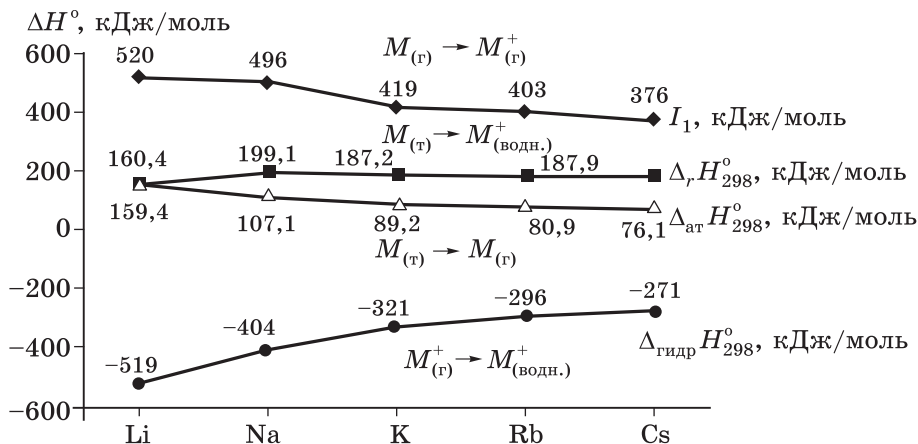
$$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}_{(\text{г})}) = 108,3 \text{ кДж/моль}, I_1(\text{Na}_{(\text{г})}) = 502,3 \text{ кДж/моль}.$$

- б) При какой минимальной температуре  $\text{Na}_2\text{O}_2$  разлагается на  $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{г})}$  и  $\text{O}_{2(\text{г})}$ , если  $p(\text{O}_2) = 10^{-13}$  атм. Считать, что  $\Delta_r H_T^{\circ}$  и  $\Delta_r S_T^{\circ}$  не зависят от температуры. При расчете используйте данные, приведенные в таблице:

	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	0	-510,4	... *
$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	205,0	94,9	75,3

\* Следует подставить значение, полученное в 1-й части задачи.

**9.17.** Рассчитайте  $\Delta_r H^{\circ}$  реакций  $\text{M}_{(\text{г})}^{+} \rightarrow \text{M}_{(\text{г})}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), используя рис. 9.2, и сопоставьте со значениями  $\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{M}_{(\text{г})} \rightarrow \text{M}_{(\text{водн.})}^{+})$ . Можно ли на основании полученных данных вычислить  $E^{\circ}(\text{M}_{(\text{водн.})}^{+}/\text{M}_{(\text{г})})$ ? Какие значения еще нужны?



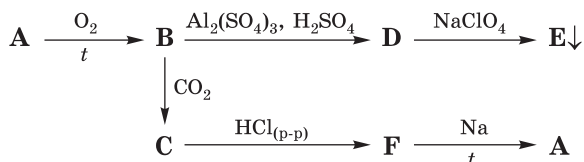
**Рис. 9.2.** Некоторые термодинамические характеристики соединений щелочных элементов

**9.18.** При  $25^{\circ}\text{C}$  протекает реакция  $\text{K}_{(\text{г})} + \text{H}_{(\text{р-р})}^{+} = \text{K}_{(\text{р-р})}^{+} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{г})}$ . Рассчитайте  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{K}_{(\text{г})})$ , если известны следующие термодинамические данные:  $\Delta_r S_{298}^{\circ}(\text{K}_{(\text{г})} + \text{H}_{(\text{р-р})}^{+} = \text{K}_{(\text{р-р})}^{+} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{г})}) = 94,55 \text{ Дж/К}$ ,  $E^{\circ}(\text{K}_{(\text{р-р})}^{+}/\text{K}_{(\text{г})}) = -2,92 \text{ В}$ ,  $\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 435,0 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{гидр}} H_{298}^{\circ}(\text{K}_{(\text{г})}^{+}) = -338,9 \text{ кДж/моль}$ ,  $I_1(\Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{(\text{г})})) = 1312,0 \text{ кДж/моль}$ ,  $I_1(\Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{K}_{(\text{г})})) = 419,0 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{гидр}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{(\text{г})}^{+}) = -1109,0 \text{ кДж/моль}$ .



**9.19.** При сжигании на воздухе металла **A** образуется желтое вещество **B**, содержащее 45,0 масс. % кислорода (подтвердите состав расчетом). Вещество **B** может поглощать углекислый газ, образуя вещество **C**. При охлаждении раствора, полученного добавлением **B** к подкисленному серной кислотой раствору сульфата алюминия, выделяются сверкающие хорошо ограненные бесцветные кристаллы квасцов **D**. При действии на раствор вещества **D** раствора  $\text{NaClO}_4$  выпадает белый осадок **E**. Упариванием раствора, полученного при взаимодействии **C** с соляной кислотой, можно получить **F** — исходное вещество для Na-термического получения металла **A**.

Определите вещества **A–F**. Напишите уравнения всех упомянутых процессов в соответствии со следующей схемой:



## 10. Элементы 2 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 2 группы.
- Простые вещества. Методы получения и свойства, пассивация бериллия.
- Закономерное изменение характера связи в соединениях элементов 2 группы, особенности бериллия. Диагональное сходство Li и Mg.
- Соединения элементов 2 группы. Методы получения гидроксидов, их свойства.
- Гидролиз соединений бериллия и магния.
- Получение, строение, свойства оксоацетата бериллия.
- Получение хлоридов, их свойства.
- Получение карбонатов и карбонатных комплексов, их свойства.
- Получение фторидов и фторидных комплексов, их свойства.

### Вопросы и задачи

**10.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 2 группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Опишите закономерности изменений по группе Be–Mg–Ca–Sr–Ba:

- а) радиусов атомов;
- б) ионных радиусов;
- в) значения первых потенциалов ионизации.

**10.2.** В виде каких соединений Be, Mg и Ca встречаются в природе? Как получают эти металлы в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций. В каких кислотах можно растворить Be, Mg, Ca, Sr, Ba? Какие из этих металлов растворяются в водных растворах щелочей? Как меняется химическая активность металлов по ряду Be–Mg–Ca–Sr–Ba?

**10.3.** Объясните, почему Mg растворяется в воде, содержащей соли аммония, а Be нет. Напишите уравнение соответствующей реакции.

**10.4.** Свойства гидроксидов  $\text{Э}(\text{OH})_2$  в ряду Be–Mg–Ca–Sr–Ba меняются от амфотерных до основных. Приведите примеры реакций, на которых можно проследить за этим изменением. Различается ли растворимость  $\text{Э}(\text{OH})_2$  в воде и в растворах солей аммония? Каким образом?

**10.5.** Напишите уравнения реакций взаимодействия растворов хлорида магния и карбоната натрия, хлорида магния и карбоната аммония. Почему продукты данных реакций будут различаться? Какие реакции будут протекать, если вместо раствора хлорида магния использовать раствор хлорида бериллия? Будет ли влиять на состав продуктов недостаток или избыток раствора карбонатов?

**10.6.** Хлориды каких элементов 2 группы можно получить в безводном виде из растворов? Какими способами получают безводные хлориды остальных металлов 2 группы? Приведите реакции получения безводных хлоридов.

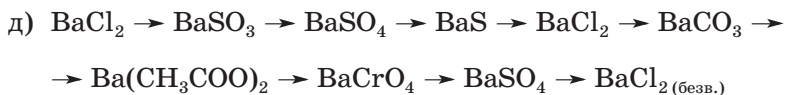
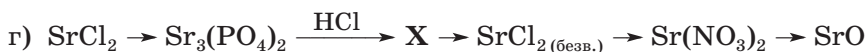
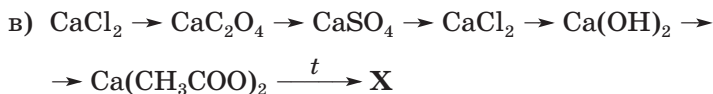
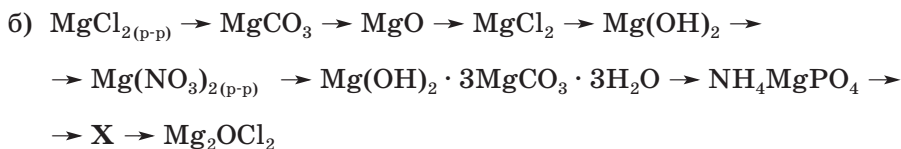
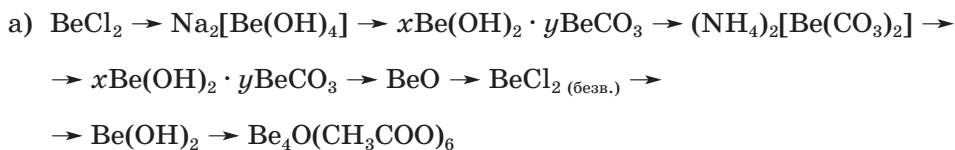
**10.7.** Приведите примеры малорастворимых соединений элементов 2 группы. Какие из них растворяются в кислотах?

**10.8.** Как магний и литий взаимодействуют с азотом? Как можно обнаружить нитриды в продуктах сгорания магния и лития на воздухе?

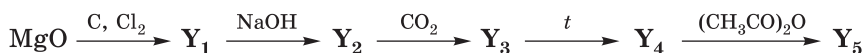
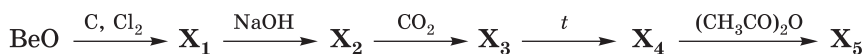
**10.9.** Какими способами можно разделить смесь гидроксидов бериллия и магния?

**10.10.** Предложите различные способы перевода  $\text{BeO}$  и  $\text{MgO}$  в растворимые соединения.

**10.11.** Напишите уравнения реакций, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения этих реакций.

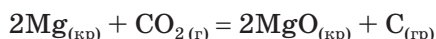


**10.12.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:



Какие стадии можно использовать для разделения Be и Mg?

**10.13.** Предположите возможность взаимодействия Mg и  $\text{CO}_2$  в стандартных условиях при  $25^\circ\text{C}$  согласно следующему уравнению реакции:



Ответ подтвердите расчетами на основе термодинамических данных таблицы:

	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{Mg}_{(\text{кр})}$	$\text{MgO}_{(\text{кр})}$	$\text{C}_{(\text{гр})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-393,5	0	601,8	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	213,7	32,7	26,9	5,7

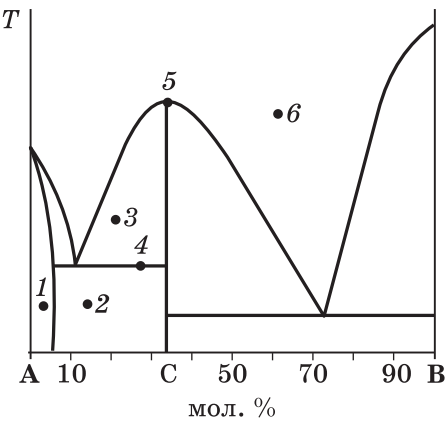
**10.14.** Рассчитайте значение pH, при котором  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  будет осаждаться из 0,1 М раствора хлорида магния ( $\text{IP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ).

**10.15.** К раствору, состоящему из смеси хлоридов бария, магния и бериллия, добавили раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до полного выпадения осадка. Предложите дальнейший путь разделения соединений магния, бария, бериллия и получения металлических бария и бериллия. Как можно выделить магний в виде  $\text{MgCO}_3$ ? Напишите уравнения всех реакций и укажите причины, по которым это разделение становится возможным.

**10.16.** Предложите варианты разделения смеси оксида лития, оксида стронция, оксида магния и оксида бериллия, если эту смесь на первой стадии: а) прокалили с хлором и углем; б) сплавляли с  $\text{KHF}_2$ .

**10.17.** На рис. 10.1 приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Mg — Ca. В системе существует область твердого раствора на основе Mg и соединение С.

- Какими буквами (А или В) обозначены кальций и магний в системе?
- Определите состав соединения С, образующегося в системе А–В, и характер его плавления.
- Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–6.



**Рис. 10.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Mg — Ca

**10.18.** Используя минимальное количество ходов, определите содержимое пяти пробирок, если в каждой из них находится белый порошок одного из соединений: LiF, KF, MgCl<sub>2</sub>, Be<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Методом исключения определять вещества нельзя.

**10.19.**

- а) В закрытый, предварительно вакуумированный сосуд, поместили тигель, содержащий эквимольную смесь SrCO<sub>3</sub> и BaCO<sub>3</sub>, затем нагрели его до 1200 °С. Известно, что при разложении выделяется CO<sub>2</sub> и образуется оксид одного металла и остается карбонат другого. Какой металл образует оксид, а какой остается в форме карбоната? Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом.
- б) Рассчитайте давление углекислого газа при 1200 °С в равновесной системе  $\text{SrCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{SrO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ . При расчетах используйте данные таблицы (считать, что  $\Delta_r H^\circ_T$  и  $\Delta_r S^\circ_T$  не зависят от температуры):

	BaCO <sub>3(т)</sub>	BaO <sub>(т)</sub>	CO <sub>2(г)</sub>	SrCO <sub>3(т)</sub>	SrO <sub>(т)</sub>
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-1219,0	-558,1	-393,5	-1218,4	-590,4
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	112,0	70,3	213,7	97,1	54,4

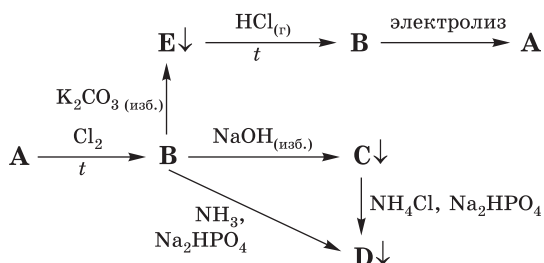
- в) Как меняется термическая устойчивость карбонатов щелочно-земельных элементов по группе?

**10.20.**

Рассчитайте стандартную энтальпию образования MgCl<sub>2</sub>, если известны следующие данные: энергия кристаллической решетки  $\Delta H^\circ_{298}(\text{MgCl}_2) = 2480,0$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{дисс}} H^\circ_{298}(\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 242,6$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{ат}} H^\circ_{298}(\text{Mg}_{(\text{г})}) = 146,4$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{ион}} H^\circ_{298}(\text{Mg}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{г})}) = 21\,845$  кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{Cl}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{г})}) = -354,9$  кДж/моль.

**10.21.** При хлорировании металла **A** образуется нелетучий хлорид **B**, содержащий 74,5 масс. % хлора (подтвердите состав расчетом). При действии на **B** избытка раствора  $\text{NaOH}$  выпадает белый осадок **C**, а при воздействии на **B** избытка раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  выпадает белый осадок **E**. Взаимодействие раствора **B** с растворами аммиака и гидрофосфата натрия приводит к образованию белого осадка **D**, который также можно получить из **C** добавлением растворов хлорида аммония и гидрофосфата натрия. Нагревание вещества **E** в токе хлороводорода приводит к образованию **B** — исходного вещества для электролитического получения металла **A**.

Определите вещества **A–E**. Напишите уравнения всех упомянутых процессов в соответствии со следующей схемой:



## 11. Элементы 13 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 13 группы.
- Простые вещества. Методы получения. Реакционная способность по отношению к растворам кислот и щелочей.
- Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов по группе.
- Бораны: строение, названия. Трехцентровые двухэлектронные связи.
- Борная кислота: получение из буры, свойства. Эфиры борной кислоты. Строение различных оксоборат-ионов, координационные числа бора.
- Получение и свойства гидроксида и оксида алюминия. Амфотерность. Гидролиз алюминатов и солей алюминия.
- Перевод  $Al_2O_3$  в растворимое состояние. Принципы вскрытия руд на примере берилла (сернокислотный, фторидный, хлоридный). Диагональное сходство Al и Be. Методы их разделения: гидроксидный, карбонатный, оксоацетатный, хлоридный, фторидный, сульфатный (квасцы).
- Получение и свойства сульфидов, взаимодействие с водой.
- Окислительно-восстановительные реакции. Закономерное изменение окислительных свойств  $\Delta(+3)$ . Устойчивость  $Tl^+$ . Алюотермия.

### Вопросы и задачи

**11.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 13 группы. Какие степени окисления проявляют эти элементы? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как изменяются атомные и ионные радиусы в ряду  $B-Al-Ga-In-Tl$ ? На примерах нескольких реакций рассмотрите изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов  $\Delta(OH)_3$  в этом ряду.

**11.2.** Какими способами бор получают в лаборатории и промышленности? С какими веществами и в каких условиях он взаимодействует? Каким способом алюминий получают в промышленности и из какого природного сырья? Напишите уравнения соответствующих реакций. Можно ли растворить металлы Al, Ga, In и Tl в избытке раствора NaOH? Какие еще реактивы можно использовать для растворения этих металлов? Напишите уравнения соответствующих реакций. Будут ли взаимодействовать Al, Ga, In или Tl с уксусной кислотой, соляной кислотой, царской

водкой? Напишите уравнения соответствующих реакций с указанием степени окисления таллия.

**11.3.** Известно, что в ряду элементов В–Al–Ga–In–Tl устойчивость соединений в низшей положительной степени окисления увеличивается. Подтвердите устойчивость  $Tl^+$  уравнением реакции  $TlCl_3$  с  $HCl$ , указав условия проведения реакции. Приведите другие примеры уравнений реакций, демонстрирующих высокую окислительную активность соединений  $Tl(+3)$ .

**11.4.** Какие процессы происходят при взаимодействии  $BF_3$  и  $BCl_3$  с водой? Какие комплексные частицы образуются во фторидных растворах? Напишите уравнения соответствующих реакций. Какова реакция среды получившихся растворов: кислая, нейтральная или щелочная? Сопоставьте строение, реакционную способность по отношению к кислороду воздуха и воде соединений  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $B_2H_6$ . Приведите уравнения соответствующих реакций.

**11.5.** Бороводород  $B_5H_9$  самовозгорается на воздухе. Рассчитайте теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 моль  $B_5H_9$  ( $\Delta_f H_{298}^\circ$ ), используя следующие данные:

	$B_5H_{9(r)}$	$H_2O_{(ж)}$	$B_2O_{3(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	62,8	–285,8	–1254,0

**11.6.** Напишите формулу алюмокалиевых квасцов. Какие процессы происходят при их растворении в воде? Какова реакция среды получившегося раствора? Каким способом можно усилить гидролиз и, наоборот, подавить гидролиз? Напишите формулы цезиевых квасцов с Ga(+3) и In(+3).

**11.7.** Опишите состав, строение и свойства оксоацетата алюминия. Каково координационное число центрального атома кислорода? Сравните с составом, строением и свойствами оксоацетата бериллия.

**11.8.** Перечислите способы получения безводных хлоридов  $AlCl_3$  и  $GaCl_3$ ; напишите уравнения этих реакций и условия их проведения. Какие частицы (с какими координационными числами) присутствуют в твердом, жидком и газообразном трихлориде алюминия?

**11.9.** Укажите продукты взаимодействия водных растворов: а)  $AlCl_3$  и  $Na_2CO_3$ ; б)  $AlCl_3$  и  $(NH_4)_2S$ ; в)  $AlCl_3$  и  $NH_3 \cdot H_2O$ ? Каким образом можно получить  $Al_2S_3$ ? Что произойдет при взаимодействии растворов трихлоридов галлия, индия или таллия с раствором сульфида натрия? Напишите уравнения всех реакций. Какие свойства  $\text{Э}(+3)$  определяют результат этих реакций?

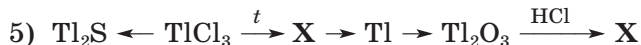
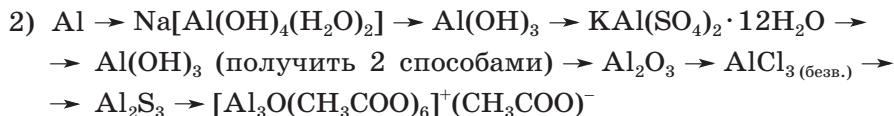
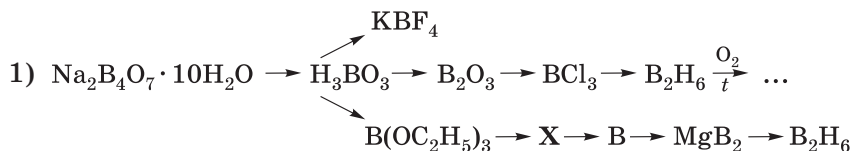


**11.10.** Сопоставьте две диаграммы Латимера (рН 0):

Будут ли в стандартных условиях в водных растворах устойчивы к диспропорционированию ионы  $\text{In}^+$  и  $\text{Tl}^+$ ? Будут ли эти ионы устойчивы по отношению к растворителю (будут ли они восстанавливать воду)? Будут ли эти ионы устойчивы по отношению к кислороду в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ , воспользовавшись следующими данными:  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$  (рН 0). Как меняются восстановительные свойства в ряду  $\text{Ga}^+ - \text{In}^+ - \text{Tl}^+$ ?

**11.11.** Можно ли для амальгирования поверхности металлического алюминия (получения сплава с ртутью) воспользоваться обработкой поверхности раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ? Ответ подтвердите уравнением реакции и расчетом  $E_r^\circ$ , используя следующие данные:  $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ В}$ . Сохраняется ли защитная оксидная пленка на амальгированной поверхности алюминия? С какими веществами взаимодействует очищенный алюминий при комнатной температуре?

**11.12.** Напишите уравнения реакций, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения предложенных вами реакций.



**11.13.** Как распознать (используя минимальное количество реакций) содержимое трех пробирок, если в каждой из них находится по одной соли:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ?

**11.14.** Предложите несколько способов разделения смеси прокаленных оксидов алюминия и бериллия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**11.15.** Смесь, состоящую из гидроксидов стронция, алюминия и бериллия, обработали избытком ледяной уксусной кислоты. Предложите дальнейший путь разделения соединений стронция, алюминия, бериллия и получения металлического алюминия. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций и укажите причины, по которым это разделение становится возможным.

**11.16.** 1) Рассчитайте изменение энтальпии процесса алюмотермического восстановления 1 моль железа из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $500^\circ\text{C}$ , используя данные, приведенные в таблице:

	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{Al}_{(\text{т})}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{Fe}_{(\text{т})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-822,2	0	-1676,0	0
$c_p$ , Дж/(моль·К)	104,2	24,4	79,4	25,2

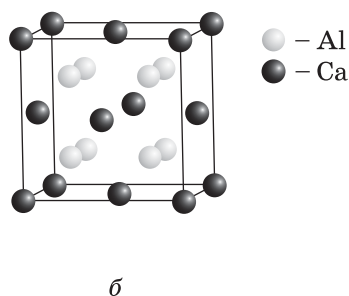
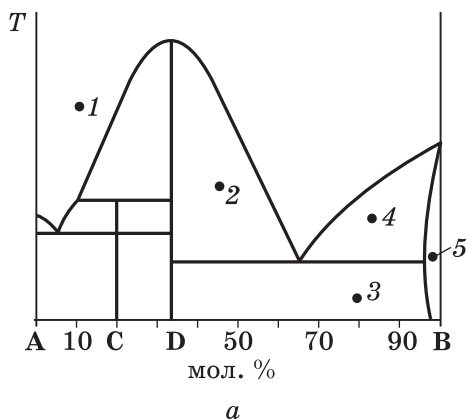
Как повлияет повышение температуры с  $25$  до  $500^\circ\text{C}$  на тепловой эффект реакции? Считать, что  $c_p$  не зависит от температуры в интервале  $0$ – $500^\circ\text{C}$ .

2) Какие металлы можно получать методом алюмотермии? Приведите примеры реакций.

**11.17.** На рис. 11.1, *a* приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной конденсированной системы  $\text{Al}$ — $\text{Ca}$ . В системе существует твердый раствор на основе кальция.

1) Каким элементам соответствуют буквы **A** и **B**?

2) Рассчитайте составы соединений **C** и **D**, образующихся в системе. Какое из них плавится конгруэнтно? Какое из соединений, **C** или **D**, имеет структуру, изображенную на рис. 11.1, *б*?



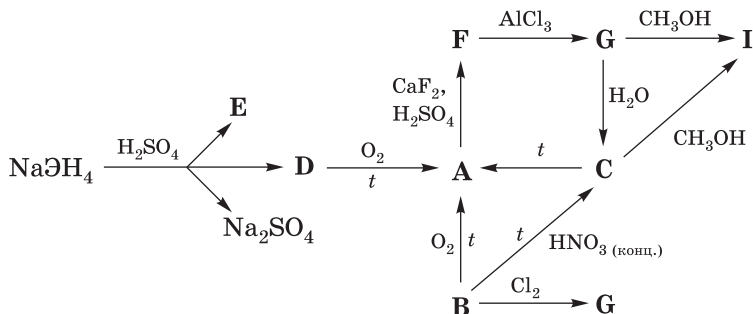
**Рис. 11.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{Al}$ — $\text{Ca}$  (*a*); расположение атомов в элементарной ячейке одного из соединений системы (*б*)

3) Определите координационные числа и полиэдры атомов Al и Ca в этой структуре.

4) Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–5.

**11.18.** Бесцветное стеклообразное вещество **A** можно получить тремя способами: при нагревании простого коричневого вещества **B** с кислородом, при прокаливании белого кристаллического вещества **C**, малорастворимого в воде, и при сгорании на воздухе газа **D**. Газ **D** наряду с газом **E** и сульфатом натрия являются продуктами реакции взаимодействия  $\text{NaЭH}_4$  ( $\text{Э}$  — элемент 13 группы, соответствующий простому веществу **B**) и серной кислоты. Известно, что относительная плотность по водороду стехиометрической смеси газов **D** и **E** равна 5,26. Вещество **B** реагирует при нагревании с концентрированной азотной кислотой с образованием **C**. При взаимодействии **A** со смесью фторида кальция и серной кислоты получается бесцветное газообразное вещество **F**. При взаимодействии **F** с хлоридом алюминия образуется легко сжижающийся газ **G**, который также можно получить хлорированием вещества **B**. Газ **G** гидролиззуется в воде, в результате образуется вещество **C** и хлороводород. Хлороводород также получается при взаимодействии **G** с метанолом и при этом образуется легкокипящая горючая жидкость **I**, окрашивающая пламя в зеленый цвет.

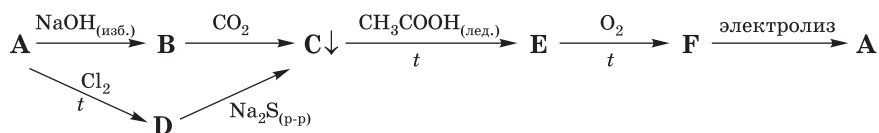
Определите вещества **A–I**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Укажите геометрическое строение веществ **D** и **F**. Составьте уравнения реакций взаимодействия вещества **C** с водой и с избытком раствора  $\text{NaOH}$ .



**11.19.** Металл **A** растворяется в избытке раствора  $\text{NaOH}$  с образованием раствора вещества **B**, при пропускании в который  $\text{CO}_2$  выпадает белый осадок **C**. Этот же осадок можно получить при добавлении раствора сульфида натрия к **D** — легко летучему продукту хлорирования металла **A**, содержащему 79,8 масс. % хлора (подтвердите расчетом). Нагревание **C** с ледяной уксусной

кислотой приводит к образованию вещества **Е**, прокаливанием которого в токе кислорода можно получить **Г** — исходное вещество для электролитического получения металла **А**.

Определите вещества **А–Г**. Напишите уравнения всех упомянутых процессов в соответствии со следующей схемой:



## 12. Элементы 14 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 14 группы.
- Структура и свойства простых веществ. Аллотропия углерода.
- Сопоставление строения и свойств водородных, галоген- и кислородсодержащих соединений C, Si, B. Диагональное сходство B и Si.
- Моноксид углерода: строение, получение и восстановительные свойства.
- Соли угольной кислоты, гидролиз карбонатов.
- Способы перевода диоксида кремния в растворимые соединения.
- Фторсодержащие соединения кремния.
- Соединения элементов подгруппы германия. Кислородсодержащие соединения: оксиды, гидроксиды. Кислотно-основные равновесия в растворах. Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств для Э(+2) и Э(+4) по группе и между Э(+2) и Э(+4), особые свойства Pb(+4). Галогениды. Сульфиды и тиосоли.

### Вопросы и задачи

**12.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 14 группы. Какие степени окисления проявляют эти элементы? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как изменяются по группе кислотные свойства оксидов Э(+4)?

**12.2.** Что произойдет, если через раствор силиката натрия пропустить избыток углекислого газа? Сопоставьте кислотные свойства угольной и кремниевой кислот. К какому результату приведет совместное прокаливание карбоната натрия с оксидом кремния(+4)? Напишите уравнения соответствующих реакций. Как влияет строение  $\text{SiO}_2$  на его агрегатное состояние и химические свойства?

#### **12.3.**

а) Какие процессы происходят при взаимодействии  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  с водой? Какие комплексные частицы образуются во фторидных растворах? Напишите уравнения соответствующих реакций. Какова реакция среды получившихся растворов: кислая, нейтральная или щелочная?

- б) Приведите примеры диагонального сходства В и Si (галогениды, оксиды, гидриды) и различия в свойствах соединений этих элементов с соединениями углерода.
- в) Могут ли взаимодействовать между собой  $\text{SiO}_2$  (кварц) с  $\text{HCl}_{(\text{г})}$ ,  $\text{HF}_{(\text{г})}$  и  $\text{HF}_{(\text{р-р})}$  в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетами, используя следующие термодинамические данные:

	$\text{SiO}_2$ (кварц)	$\text{H}^+_{(\text{р-р})}$	$\text{HF}_{(\text{р-р})}$	$\text{HF}_{(\text{г})}$	$\text{HCl}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	–908,3	0	–320,1	–270,9	–91,8
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	42,7	0	89,4	173,7	186,8

	$\text{SiF}^{2-}_6$ (р-р)	$\text{SiF}_4$ (г)	$\text{SiCl}_4$ (ж)	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	–2399,0	–1614,9	–687,8	–285,8
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	126,9	282,6	239,7	70,1

- г) Предложите несколько способов перевода в раствор  $\text{SiO}_2$ . Напишите уравнения этих реакций и укажите условия их проведения.
- д) Объясните, почему плавиковую кислоту (HF) нельзя хранить в стеклянной посуде.

**12.4.** Начальную стадию обработки минерала  $\text{Mg}_{1.05}\text{Al}_{1.3}\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  можно представить следующей схемой:



Предложите способ выделения магния в форме безводного хлорида, алюминия в форме металла, бериллия в форме основного карбоната, кремния в виде  $\text{SiCl}_4$  из продуктов прокаливания. Какими путями можно перевести этот минерал в растворимое состояние? Напишите уравнения реакций, условия их проведения и выделения продуктов в индивидуальном виде.

**12.5.** Объясните, почему для разделения смеси сульфидов  $\text{PbS}$  и  $\text{SnS}_2$  подходит раствор сульфида  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

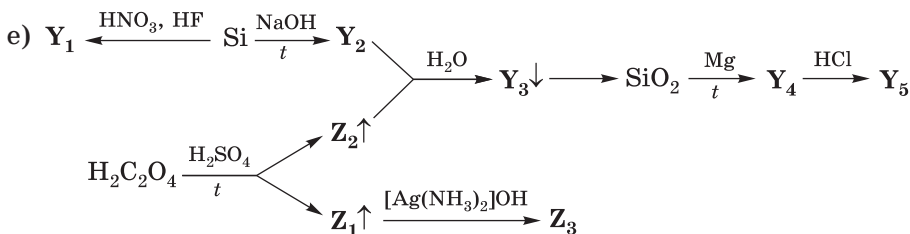
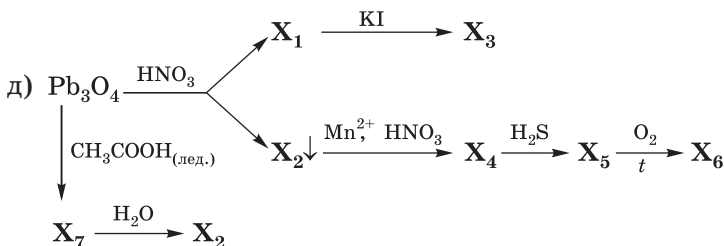
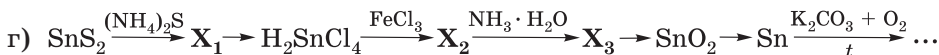
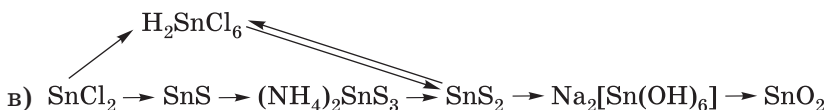
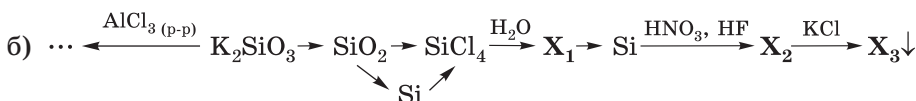
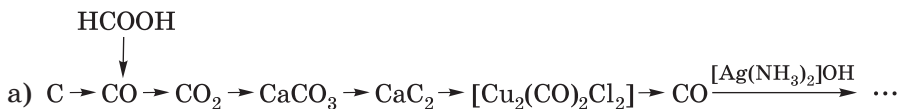
**12.6.** Характерны ли для соединений элементов 14 группы окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.

**12.7.** Известно, что в ряду элементов  $\text{Si-Ge-Sn-Pb}$  устойчивость соединений в низшей положительной степени окисления увеличивается. Укажите причины такой закономерности. Существует ли такая же закономерность в других группах Периодической системы?

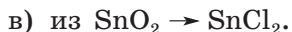
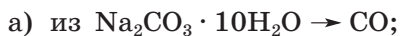
### 12.8. Закончите уравнения следующих реакций:



12.9. Напишите реакции, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения предложенных вами реакций.



**12.10.** Предложите схему следующих синтезов, укажите условия проведения реакций и выделения конечных продуктов:



**12.11.** В трех пробирках находятся продукты взаимодействия  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  с водой. Какие процессы происходят при растворении этих веществ в воде? Используя характерные реакции для соединений элементов 13 и 14 групп Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

**12.12.** В трех пробирках находятся водные растворы  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Предложите химический способ определения содержания каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных химических реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества), укажите условия их проведения.

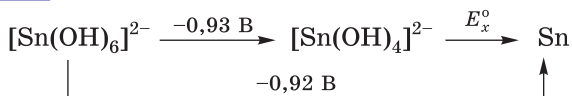
**12.13.** В четырех бюксах находятся твердые кристаллические вещества:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{SnO}_2$ . Используя характерные реакции для соединений элементов 14 группы Периодической системы, определите содержимое каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

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

**12.15.** Цианид калия гидролизован на 1,2% в 0,1 М растворе. Рассчитайте константу гидролиза этой соли.

**12.16.** Равновесное давление кислорода над смесью  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}$  при 600 К составляет  $9,48 \cdot 10^{-3}$  атм. Определите  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  для реакции разложения 1 моль свинцового сурика до оксида свинца(+2), если известно, что на воздухе эта реакция протекает самопроизвольно при температуре выше 407 °С. Напишите уравнение данной реакции. Считать, что  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  не зависят от температуры.

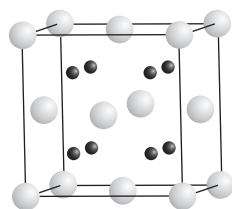
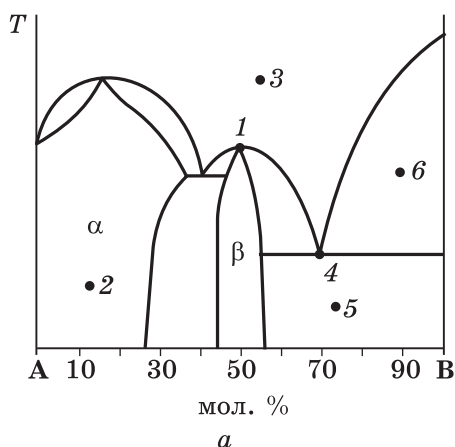
**12.17.** На основании диаграммы Латимера для олова (рН 14):



- 1) рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- 2) определите по оценке  $E_r^\circ$  устойчивость к диспропорционированию Sn(+2) при pH 14;







**Рис. 12.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{PbF}_2 - \text{UF}_4$  (а); расположение атомов в ячейке одного из соединений системы (б)

**12.21.** При взаимодействии раствора соляной кислоты с оксидом свинца(+4) возможно выделение хлора.

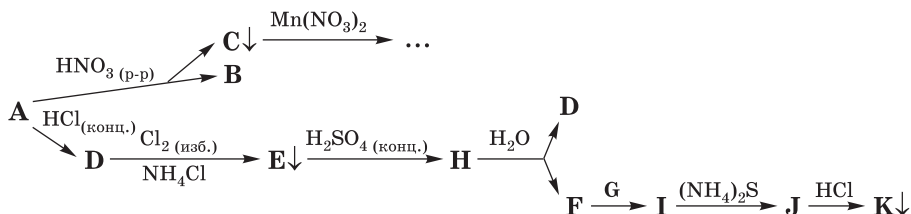
- Напишите уравнение этой реакции.
- Используя данные приведенной ниже таблицы, рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  и константу равновесия реакции.
- Оцените, используя результат предыдущих расчетов, значение  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbCl}_2)$ , если  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ .
- Определите, в каком диапазоне pH данная реакция термодинамически возможна. Активности всех частиц в растворе, кроме  $\text{H}^+$ , считать равными 1.

	$\text{PbO}_2(\text{т})$	$\text{Cl}^-_{(\text{р-р})}$	$\text{PbCl}_2(\text{т})$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-276,6	-167,2	-359,8	0	-285,8
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	74,9	56,5	134,3	222,9	70,1

**12.22.** Вещество **А** оранжевого цвета при обработке разбавленным раствором  $\text{HNO}_3$  разлагается с образованием осадка **С** коричнево-бордового цвета и раствора соли **В**. Осадок **С** в кислой среде окисляет  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , при этом получается раствор малинового цвета. При обработке вещества **А** концентрированной соляной кислотой образуется малорастворимое белое вещество **Д**, которое реагирует с избытком  $\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с образованием желтого осадка **Е**. Обработывая на холоде осадок **Е** концентрированной серной кислотой, можно получить тяжелую маслянистую жидкость **Н**. При взаимодействии с водой **Н** разлагается на **Д** и желто-зеленый газ **Г**. При взаимодействии с избытком газа **Г**

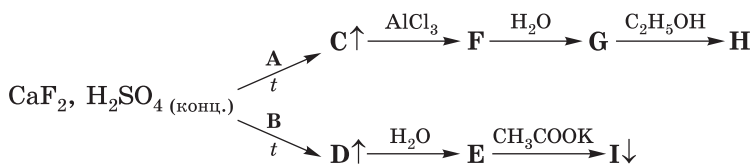
простого вещества **G** получается жидкое вещество **I**, образующее с избытком раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  раствор вещества **J**. При добавлении к раствору **J** раствора  $\text{HCl}$  выделяется осадок **K** золотисто-желтого цвета.

Определите вещества **A–K**. Напишите все уравнения реакций в соответствии со следующей схемой:



**12.23.** При нагревании смеси твердого  $\text{CaF}_2$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с белым кристаллическим веществом **A** образуется газ **C**, а при нагревании с белым кристаллическим веществом **B** образуется газ **D**, который в 1,53 раза тяжелее газа **C** (проделайте соответствующие вычисления). Газ **C** при взаимодействии с безводным  $\text{AlCl}_3$  образует легколетучую жидкость **F**, которая полностью разлагается водой с образованием малорастворимого (5 г в 100 г раствора при 25 °C) белого кристаллического вещества **G**. Взаимодействие вещества **G** с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  приводит к образованию летучего вещества **H**, окрашивающего пламя в зеленый цвет. Если газ **D** взаимодействует с избытком воды, то образуется белый осадок и раствор вещества **E**, при этом pH образовавшегося раствора меньше 7. При добавлении к раствору **E** ацетата калия выпадает белый осадок **I**.

Определите вещества **A–I**. Напишите все реакции в соответствии с данной схемой:



## 13. Элементы 15 группы

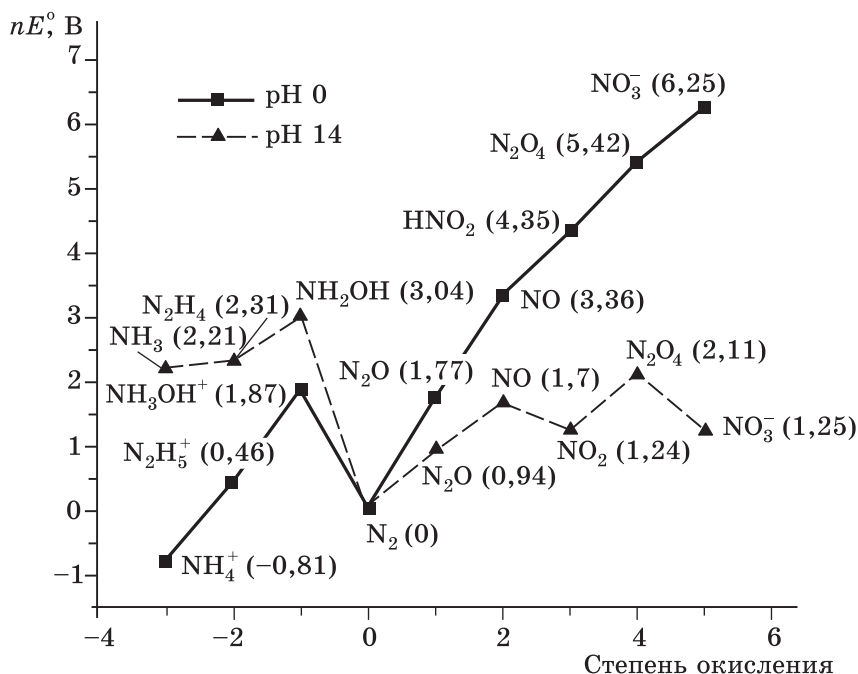
### План семинара (2 занятия)

- Сравнительная характеристика элементов 15 группы.
- Азот: свойства и получение в лаборатории и промышленности.
- Соединения азота с водородом. Аммиак и его производные. Гидразин и гидросиламин.
- Кислородсодержащие соединения азота. Оксиды. Кислоты  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и их соли.
- Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления (диаграмма Фроста) для азота. Окислительно-восстановительные свойства азота в разных степенях окисления.
- Фосфор: строение простого вещества, аллотропия, свойства, получение. Соединения фосфора с водородом.
- Галогениды фосфора.
- Оксиды фосфора. Сопоставление их строения и свойств с оксидами азота.
- Кислоты: фосфорноватистая, фосфористая, метафосфорная, пирофосфорная и ортофосфорная. Основность, сила кислот, агрегатное состояние и термическая устойчивость. Соли фосфорных кислот: получение и свойства.
- Простые вещества: мышьяк, сурьма, висмут. Строение, свойства, получение.
- Водородные соединения элементов 15 группы.
- Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений для  $\text{Э}(+3)$  и  $\text{Э}(+5)$  по группе, а также между  $\text{Э}(+3)$  и  $\text{Э}(+5)$ .
- Сульфиды  $\text{Э}(+3)$  и  $\text{Э}(+5)$ . Тиосоли.

### Вопросы и задачи

**13.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 15 группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как меняются по группе: а) радиусы атомов; б) значения первых потенциалов ионизации? В виде каких соединений элементы 15 группы встречаются в природе? Как получают соответствующие простые вещества в промышленности? Приведите уравнения этих реакций.

**13.2.** Напишите уравнения реакций получения соединений азота с водородом: аммиака, гидразина, гидросиламина. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих их восстановительные свойства. Какие из этих веществ также проявляют окислительную активность? Дополните ответ уравнениями соответствующих реакций.



**Рис. 13.1.** Диаграмма Фроста для азота при pH 0 и pH 14

**13.3.** На рис. 13.1 приведена диаграмма Фроста для азота.

- Рассчитайте значение стандартного электродного потенциала  $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+)$ .
- Будут ли взаимодействовать в стандартных условиях растворы  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  и  $\text{CrCl}_3$  между собой, если  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$ ? Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ . Напишите уравнение соответствующей реакции.
- Сравните восстановительные свойства  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  и  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ . В какой среде — кислой или щелочной — они являются более сильными восстановителями? Проиллюстрируйте восстановительные свойства на примерах.
- Сравните окислительные свойства  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ . Приведите примеры реакций кислот и их солей (в щелочной среде) с одним и тем же восстановителем. Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.

**13.4.** Сопоставьте свойства соединений  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ .

- Как в этом ряду изменяются температуры кипения соединений? Объясните прослеживаемую закономерность.

- б) Расположите соединения в порядке уменьшения валентного угла НЭН в молекулах ЭН<sub>3</sub>. Как можно это объяснить?
- в) Какое из соединений обладает наиболее выраженными основными свойствами? С чем это может быть связано? Приведите примеры реакций, иллюстрирующие ваш ответ.
- г) Какое соединение, NH<sub>3</sub> или PH<sub>3</sub>, является более сильным восстановителем в водном растворе? Подтвердите вывод уравнением химической реакции с HNO<sub>3</sub>.
- д) Приведите реакции, с помощью которых PH<sub>3</sub> и SbH<sub>3</sub> могут быть получены в лаборатории.

**13.5.** Напишите уравнения реакций, в которых раствор NH<sub>4</sub>Br в жидком аммиаке выступает в качестве кислоты при взаимодействии с: 1) K<sub>3</sub>As; 2) Mg<sub>2</sub>Si.

**13.6.** Напишите уравнения реакции олова, цинка и меди с азотной кислотой различной массовой концентрации: 2%, 30%, концентрированная.

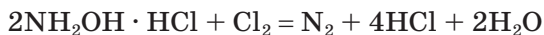
**13.7.** Известно, что оксиды P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sup>+3</sup>[Sb<sup>+5</sup>O<sub>4</sub>], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получить при сжигании простых веществ на воздухе. Как можно объяснить немонокотонность в изменении устойчивости высших степеней окисления в указанном ряду? Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих высокую окислительную способность соединений Bi(+5), на примере взаимодействий: а) KBiO<sub>3</sub> с HCl, б) KBiO<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**13.8.** При взаимодействии подкисленного раствора перманганата калия с раствором нитрита калия интенсивная малиновая окраска раствора исчезает.

- а) Напишите уравнение этой реакции.
- б) Используя данные таблицы, рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  и константу равновесия этой реакции (считайте, что в растворе существует HNO<sub>2</sub>).
- в) Оцените значение  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ , используя результат предыдущего расчета и учитывая, что  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ В}$ .
- г) Спрогнозируйте термодинамическую возможность протекания этой реакции при pH 4. Активности всех частиц в растворе, кроме H<sup>+</sup>, считать равными 1.

	HNO <sub>2</sub> (р-р)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (р-р)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (р-р)	Mn <sup>2+</sup> (р-р)	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-119,2	-542,7	-207,5	-223,1	-285,8
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	152,7	191,2	147,3	-74,9	70,1

**13.9.** При пропускании избытка хлора в водный раствор хлорида гидроксиламмония возможно протекание следующей реакции:



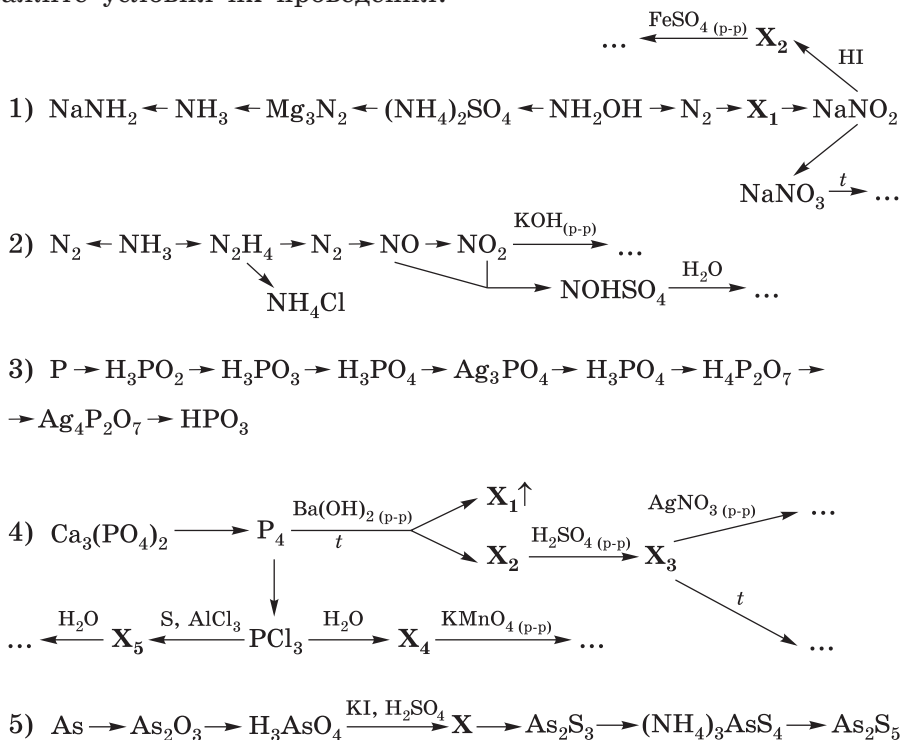
- а) Используя данные приведенной ниже таблицы, рассчитайте  $\Delta_f G_{298}^\circ$  и константу равновесия этой реакции.  
 б) Определите  $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+)$ , если известно, что  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ .  
 в) Рассчитайте значение  $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+)$  на основании полученного в предыдущем пункте значения и учитывая, что  $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_4^+) = 0,275 \text{ В}$ .

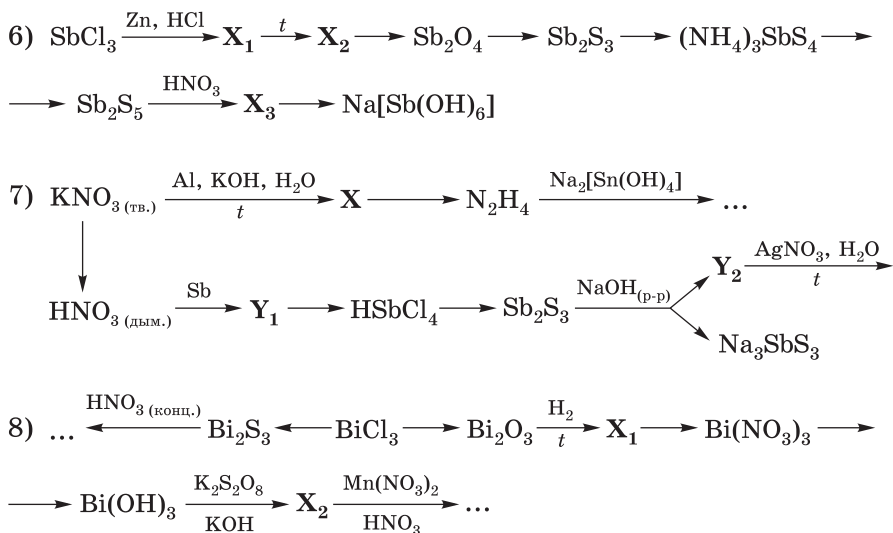
	$\text{N}_2(\text{г})$	$\text{Cl}^-_{(\text{р-р})}$	$\text{NH}_3\text{OH}^+_{(\text{р-р})}$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	-167,2	-98,0	0	-285,8
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	199,9	56,5	167,0	222,9	70,1

**13.10.** Предложите схемы проведения синтеза и выделения продуктов:

- а)  $\text{KBiO}_3$  из Bi; б)  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  из  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{NaAsO}_2$  из As;  
 г)  $\text{BiCl}_3$  из  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; д)  $\text{HNO}_3$  из  $\text{N}_2$ .

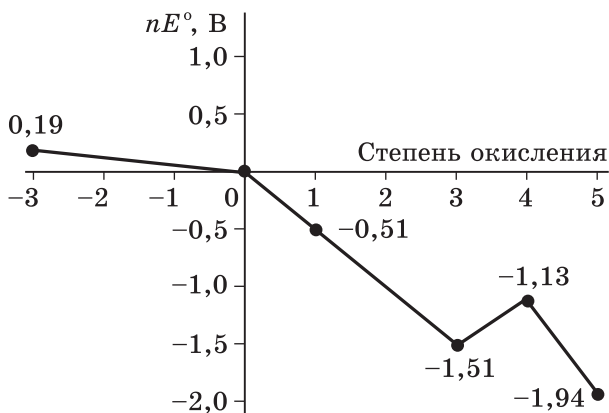
**13.11.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений, используя для этого минимальное число стадий. Укажите условия их проведения.





**13.12.** На рис. 13.2 изображена диаграмма Фроста для фосфора.

- Будет ли фосфор устойчивым к диспропорционированию на  $\text{PH}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в стандартных условиях? Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции.
- Рассчитайте значение  $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_2/\text{P})$  и  $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2)$ .
- Будет ли фосфорноватистая кислота в стандартных условиях склонна к диспропорционированию и если да, то на какие продукты? Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  возможной реакции.
- Определите термодинамическую возможность взаимодействия фосфорноватистой кислоты с  $\text{NiCl}_2$  в стандартных условиях, если  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ В}$ . Напишите уравнение реакции. Расставьте коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции. Рассчитайте значение



**Рис. 13.2.** Диаграмма Фроста для фосфора (pH 0)



ЭДС реакции при повышении pH на две единицы. Активности всех ионов в растворе, кроме  $H^+$ , считать равными 1.

- д) Как меняется устойчивость гидратов оксидов элементов  $P(+5)$ – $Sb(+5)$ – $Bi(+5)$  в водном растворе?

**13.13.** В трех закрытых сосудах находятся продукты взаимодействия  $NOCl$ ,  $PCl_3$  и  $BiCl_3$  с водой.

1) Напишите уравнения реакций взаимодействия этих веществ с водой. Какова реакция среды (щелочная, нейтральная или кислая) получившихся растворов?

2) Какие процессы происходят при взаимодействии  $NOCl$ ,  $PCl_3$  и  $BiCl_3$  с раствором  $NaOH$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

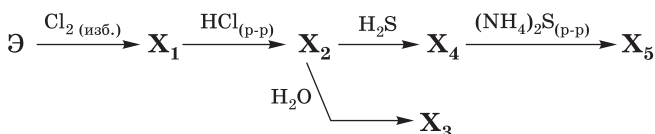
3) Приведите примеры реакций, в которых  $NaNO_2$ ,  $Na_2HPO_3$  и  $Bi(OH)_3$  проявляют окислительные свойства.

**13.14.**

- а) В четырех пробирках находятся растворы  $NaH_2PO_2$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2H_2P_2O_7$  и  $Na_2CO_3$ . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных реакций и укажите свойства, благодаря которым распознавание этих солей возможно.
- б) Как меняются окислительно-восстановительные свойства в ряду  $H_3PO_4$ – $H_3PO_3$ – $H_3PO_2$ ?

**13.15.** Какое из соединений —  $H_3PO_3$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_2$  — является самой слабой кислотой? Как в ряду  $H_3PO_4$ – $H_3PO_3$ – $H_3PO_2$  меняется сила кислот? Укажите причины. Какое пространственное строение имеют анионы фосфорных кислот?

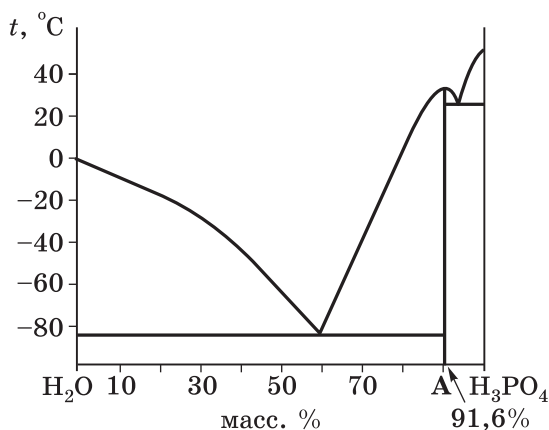
**13.16.** Напишите уравнения всех реакций в предложенной цепочке превращений, где  $\text{Э} = As, Sb$  или  $Bi$ . Укажите условия их проведения.



Можно ли эти реакции использовать для идентификации  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ ?

**13.17.** На рис. 13.3 представлена фазовая диаграмма  $H_2O$  —  $H_3PO_4$ .

- а) Определите состав кристаллогидрата **A**.
- б) Обозначьте фазовые поля.
- в) Определите состав твердой фазы, первой кристаллизующейся при охлаждении:
- 1) 20 масс. % раствора; 2) 70 масс. % раствора.

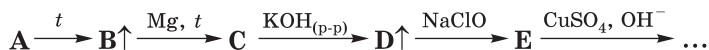


**Рис. 13.3.** Фазовая диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$

- г) Определите по диаграмме максимальную растворимость (концентрацию насыщенного раствора) ортофосфорной кислоты при  $20^\circ\text{C}$ .
- д) Предложите способ получения чистого соединения **А**, используя в качестве исходного 70 масс. % раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- е) Рассчитайте массу кристаллогидрата **А**, необходимую для приготовления 100 г раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 10%.

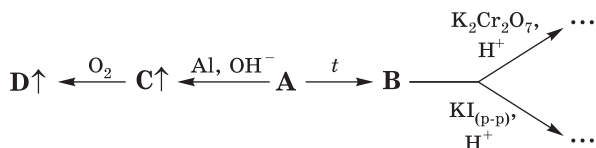
**13.18.** При нагревании белой аммонийной соли **А** выделяется бесцветный газ **В**, не поддерживающий горение. При пропускании газа **В** над магнием при  $600^\circ\text{C}$  образуется серо-желтое вещество **С**, содержащее 72,26% по массе магния. Вещество **С** реагирует с раствором  $\text{KOH}$  с выделением газа **Д**. Взаимодействие газа **Д** с раствором  $\text{NaClO}$  в присутствии желатины приводит к получению вещества **Е**. В реакции **Е** с сульфатом меди(+2) в щелочной среде образуется осадок красного цвета и выделяется газ **В**.

Определите вещества **А–Е** и напишите уравнения всех химических реакций в соответствии с указанной схемой:



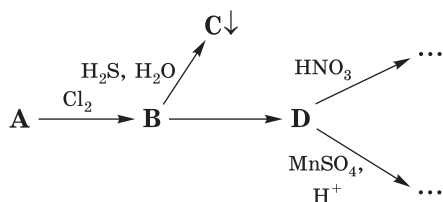
**13.19.** При термическом разложении соли натрия **А** была получена натриевая соль **В** другого состава. Подкисленный водный раствор соли **В** взаимодействует с  $\text{KI}$ . При добавлении крахмала к полученному раствору наблюдается синее окрашивание. При добавлении раствора **В** к подкисленному раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  вызывает изменение окраски раствора. При взаимодействии раствора соли **А** с алюминием в щелочной среде выделяется газ **С**, содержащий 17,65 % по массе водорода. Газ **С** реагирует с кислородом с образованием бесцветного газа **Д**, не поддерживающего горения.

Определите вещества **A–D** и напишите уравнения всех химических реакций в соответствии с указанной схемой:



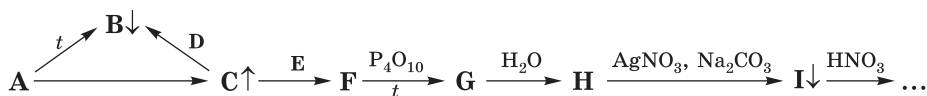
**13.20.** При взаимодействии простого вещества **A** с газообразным хлором образуется вещество **B** белого цвета. При пропускании сероводорода через раствор вещества **B** в воде образуется темно-коричневый осадок **C**, содержащий 18,71% по массе серы. При взаимодействии вещества **B** с бромом в щелочной среде образуется вещество **D**. Вещество **D** реагирует с раствором  $\text{HNO}_3$  с выделением газа, поддерживающего горение лучинки. При взаимодействии вещества **D** с подкисленным раствором  $\text{MnSO}_4$  цвет раствора меняется на малиново-розовый.

Определите вещества **A–D** и напишите уравнения всех химических реакций в соответствии с указанной схемой:



**13.21.** При термическом разложении тяжелой маслянистой жидкости **A** образуется малорастворимая в воде белая соль **B**, содержащая 25,5% хлора, и желто-зеленый газ **C**. При взаимодействии **C** с простым веществом **D** также можно получить **B**. Взаимодействие избытка **C** с другим простым веществом **E** приводит к образованию твердого вещества **F**, имеющего светло-желтый оттенок. При нагревании **F** с  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  образуется легкокипящая жидкость **G**, при гидролизе которой образуются две кислоты. Одна из кислот, **H**, реагирует с нитратом серебра в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с выделением желтого осадка **I**, растворимого в  $\text{HNO}_3$ .

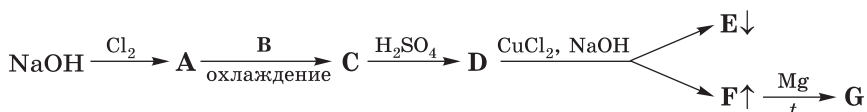
Определите вещества **A–I** и напишите все уравнения реакций в соответствии со следующей схемой:



**13.22.** Вещество **A**, полученное при пропускании хлора через охлажденный раствор гидроксида натрия, смешали с водным

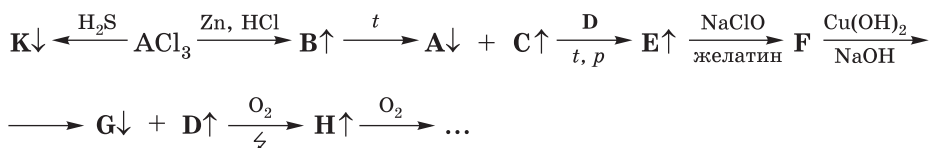
раствором вещества **В**. Вещество **В** представляет собой бесцветный газ (при н. у.) с резким запахом, очень хорошо растворимый в воде. Реакция между **А** и **В**, протекающая при охлаждении, приводит к образованию продукта **С**, который действием серной кислоты переводят в форму белого кристаллического вещества **Д**. При внесении в водный раствор **Д** хлорида меди(+2) и гидроксида натрия выпадает кирпично-красный осадок бинарного вещества **Е** и выделяется газ **Ф**. При нагревании магния в атмосфере газа **Ф** образуется бинарное соединение **Г** с массовой долей магния 72% (подтвердите состав расчетом).

Определите вещества **А–Г** и напишите уравнения всех реакций.



**13.23.** Добавление раствора трихлорида элемента **А** в реакционную колбу с **Zn** и **HCl** позволяет получить газ **В**, при термическом разложении которого образуются простые вещества: черный осадок **А** (или его зеркальный налет) и газ **С**. При пропускании сероводорода в солянокислый раствор исходного трихлорида выделяется оранжевый осадок **К**. В промышленности взаимодействием **С** (при определенных условиях: катализатор, давление, температура) с бесцветным газом **Д**, не поддерживающим горение, получают газ с резким запахом **Е**, содержащий 17,65 масс. % водорода. Газ **Е** реагирует с раствором **NaClO** в присутствии желатина с образованием бесцветной жидкости **Ф** (элементный состав соединений **Е** и **Ф** совпадает). При взаимодействии **Ф** с **Cu(OH)<sub>2</sub>** в щелочной среде выпадает красно-оранжевый осадок **Г** и выделяется газ **Д**. В электрическом разряде газ **Д** взаимодействует с кислородом с образованием бесцветного газа **Н**, бурящего на воздухе.

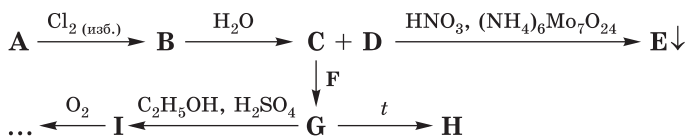
Определите вещества **А–Н** и напишите все уравнения реакций в соответствии со следующей схемой:



**13.24.** При хлорировании избытком **Cl<sub>2</sub>** простого вещества **А** образуется твердое светло-желтое вещество **В**, гидролиз которого приводит к образованию **С** и **Д**. Вещество **Д** образует с «молибденовой жидкостью» желтый осадок **Е**. При воздействии вещества **С** на натриевую соль (кристаллогидрат) **Ф** наряду с **NaCl** образуется вещество **Г**. При прокаливании **Г** получается бесцветное

стеклообразное вещество **Н**, содержащее 68,95 масс. % кислорода. Легколетучий продукт взаимодействия вещества **Г** с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты (вещество **И**) при горении окрашивает пламя в зеленый цвет.

Определите вещества **А–Н** и напишите все уравнения реакций в соответствии со следующей схемой:



## 14. Элементы 16 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 16 группы.
- Простые вещества. Формы существования в природе, аллотропия кислорода. Методы получения и очистки. Получение и строение полиморфных модификаций серы. Фазовая диаграмма серы. Образование гомоядерных цепей.
- Соединения серы, селена, теллура. Соединения с водородом: строение и свойства, получение.
- Соединения Э(+4): диоксиды  $\text{EO}_2$ ; сернистая кислота и ее соли. Окислительно-восстановительные и кислотные свойства  $\text{H}_2\text{EO}_3$  (Э = S, Se, Te).
- Соединения Э(+6): триоксиды, изменение устойчивости по подгруппе; серная кислота, ее соли и производные. Сравнение силы кислот и окислительной активности в ряду  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SeO}_4\text{--H}_6\text{TeO}_6$ .
- Сравнение силы кислот и окислительной активности между соединениями Э(+4) и Э(+6).

### Вопросы и задачи

**14.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 16 группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соединений. Как меняются по группе от O к Te радиусы атомов, их электроотрицательность и значения первых потенциалов ионизации?

**14.2.** Что такое аллотропия и полиморфизм? Расскажите об аллотропных и полиморфных модификациях кислорода, серы, селена и методах их получения. Как меняются физические и химические свойства простых веществ в ряду O–S–Se–Te?

**14.3.** Проследите закономерность в изменении энергии связи, межатомного расстояния H–Э, угла H–Э–H, полярности связи и стандартной энтальпии образования при 298 K в ряду  $\text{H}_2\text{O--H}_2\text{S--H}_2\text{Se--H}_2\text{Te}$ ? Как в этом же ряду меняются восстановительные свойства, кислотные свойства водных растворов? Приведите примеры химических реакций  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , поясняющие ответ.

**14.4.** Изобразите строение молекулы пероксида водорода. Приведите примеры соединений, содержащих пероксидную группировку, а также примеры реакций, характеризующие их окислительные и восстановительные свойства в кислой и щелочной средах. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения пероксида водорода в лаборатории и промышленности.

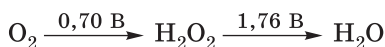
**14.5. 1)** Постройте схему молекулярных орбиталей для частиц  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  и  $O_2^+$  и рассчитайте кратность связи. Приведите примеры соединений, в состав которых входят эти частицы.

2) Расположите указанные частицы в порядке увеличения межъядерного расстояния.

3) Укажите, какие из данных частиц обладают парамагнитными свойствами.

4) Проведите качественное сравнение ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ) первых потенциалов ионизации частиц  $O$  и  $O_2^{2-}$ . Чем можно объяснить различия в их значениях?

**14.6.** Определите наиболее термодинамически вероятные продукты взаимодействия  $H_2O_2$  с  $H_2SO_3$  на основании приведенных диаграмм Латимера (для pH 0):



Ответ подтвердите расчетом соответствующих значений ЭДС реакций. Напишите уравнение реакции и рассчитайте для нее  $\Delta_r G_{298}^\circ$ .

**14.7.** Приведите примеры галогенидов серы, при взаимодействии которых с водой образуется сера. Напишите соответствующие уравнения реакций. Предложите способы получения галогенидов серы. Как следует очищать химическую посуду после проведения этих синтезов?

**14.8.** Будет ли сера диспропорционировать в водном растворе с образованием  $H_2S$  и  $H_2SO_3$  при pH 0, если  $E^\circ(S/H_2S) = 0,14 \text{ В}$ , а  $E^\circ(H_2SO_3/H_2S) = 0,38 \text{ В}$ ? Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции. Считайте активности веществ, кроме  $H^+$ , равными 1.

**14.9.** К 100 мл 0,01 М раствора NaOH добавили 0,111 г  $SeO_2$ .

а) Определите pH полученного раствора, если известно, что  $K_a(H_2SeO_3) = 1,8 \cdot 10^{-3}$  ( $pK = 2,75$ ),  $K_a(HSeO_3^-) = 3,2 \cdot 10^{-9}$  ( $pK = 8,50$ ).

б) Напишите уравнения реакций для всех кислотно-основных равновесий в полученном растворе и укажите сопряженные пары кислот и оснований.

**14.10.** В каждой из приведенных пар кислот выберите более сильную кислоту и более сильный окислитель:

1) серная и сернистая;

2) сероводородная и теллуридоводородная;

3) сернистая и селенистая.

При выборе более сильного окислителя используйте диаграмму Фроста (рис. 14.1). Сопровождайте ответы примерами реакций.

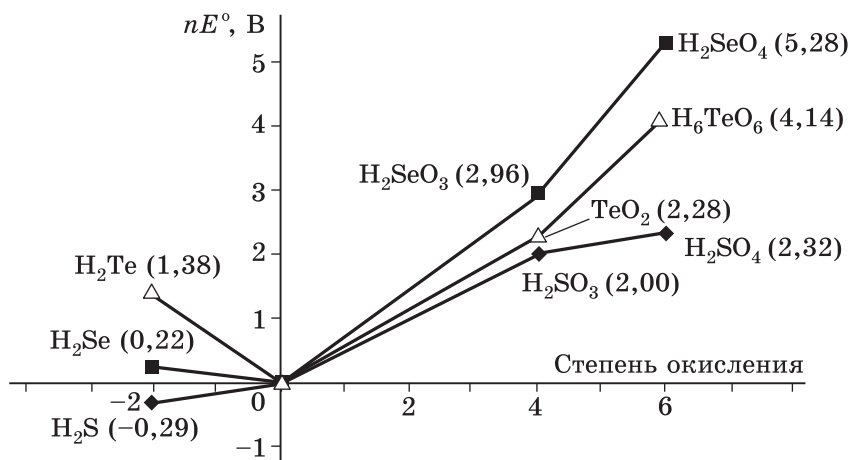
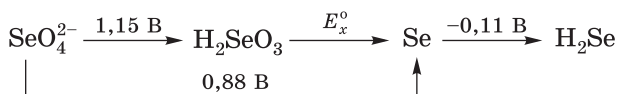
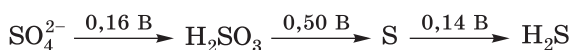


Рис. 14.1. Диаграмма Фроста для элементов 16 группы (pH 0)

**14.11.** Используя данные диаграмм Латимера (pH 0):



- рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$  (ответ подтвердите расчетом соответствующих значений  $E^\circ$ );
- рассчитайте для этой реакции  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- укажите, как меняется окислительная активность в ряду  $\text{SO}_2$ – $\text{SeO}_2$ – $\text{TeO}_2$ .

**14.12.**

- Определите устойчивость тиосерной кислоты к диспропорционированию в стандартных условиях при pH 0 на  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{S}$ , если  $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,40 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = 0,50 \text{ В}$ .
- Напишите уравнение реакции диспропорционирования  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и рассчитайте константу равновесия этой реакции.
- Определите значения pH, при которых ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  устойчив к диспропорционированию.
- Гидролизует ли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в растворе? Определите pH 0,1 М раствора, если известно, что  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,60$ ,  $\text{p}K_a(\text{HS}_2\text{O}_3^-) = 1,72$ . Почему тиосульфат натрия устойчив в растворе, образующемся при растворении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде?



**14.13.** Предложите схемы проведения синтезов и выделения продуктов:

- а)  $\text{BaSO}_4$  из  $\text{SO}_2$ ;                      б)  $\text{NOHSO}_4$  из  $\text{FeS}_2$ ;  
в)  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  из  $\text{CuS}$ ;                    г)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из  $\text{H}_2\text{S}$ ;  
д)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  из  $\text{SO}_2$ .

**14.14.** В двух пробирках без этикеток находятся растворы, полученные в результате гидролиза  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения всех реакций и укажите свойства, благодаря которым распознавание этих веществ возможно. Предложите способы получения  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Напишите уравнения реакций, указав условия их проведения и выделения синтезируемого продукта.

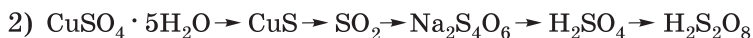
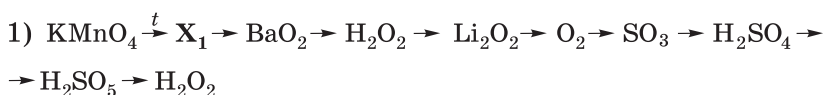
**14.15.** В бюксах в виде порошков находятся  $\text{SeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Определите содержимое бюксов, используя характерные для элементов 16 группы химические реакции. Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

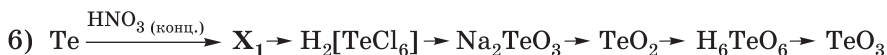
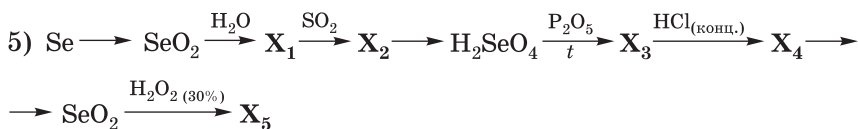
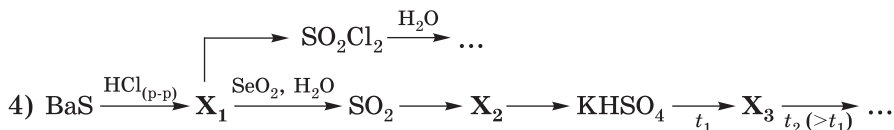
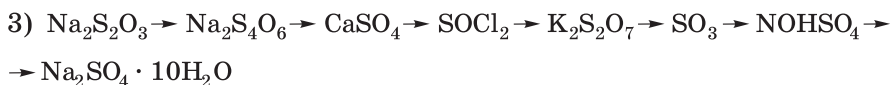
**14.16.** На основании модели Гиллеспи изобразите геометрическое строение  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  с указанием валентных углов ( $<$ ,  $>$ ,  $=90$ ,  $109,5^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ) этих ионов и молекул. Укажите координационный полиэдр центрального иона в этих частицах.

**14.17.** В четырех пробирках без этикеток находятся растворы, полученные в результате гидролиза  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите последовательности предложенных вами реакций и свойства, благодаря которым распознавание этих веществ возможно. Какое пространственное строение имеют молекулы  $\text{POCl}_3$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ?

**14.18.** В трех пробирках находятся водные растворы  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения всех предложенных химических реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества), укажите условия их проведения.

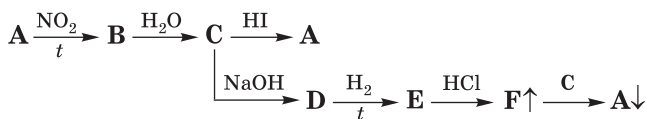
**14.19.** Напишите реакции, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий:



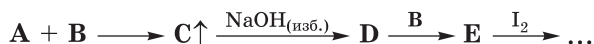


**14.20.** Простое вещество **A** в зависимости от способа получения может быть красного или черного (с блеском) цвета. При нагревании вещества **A** в атмосфере диоксида азота образуется бесцветное вещество **B**, которое взаимодействует с водой с образованием вещества **C**. Раствор вещества **C** имеет кислую реакцию среды. При пропускании иодоводорода через раствор вещества **C** образуется темный осадок, состоящий из двух веществ. Реакция **C** с гидроксидом натрия приводит к образованию вещества **D**. Нагреванием кристаллов **D** с водородом получают вещество **E**. При добавлении к веществу **E** соляной кислоты образуется малоустойчивое газообразное соединение **F** с резким запахом. Пропускание газа **F** через раствор вещества **C** приводит к образованию красного осадка **A**.

Назовите неизвестные вещества **A–F** и напишите уравнения реакций.



**14.21.** При взаимодействии простых веществ **A** и **B**, находящихся в одной группе Периодической системы, образуется газообразное вещество **C**. Пропусканием **C** через избыток раствора **NaOH** получают единственный в реакции продукт **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 (4,96 г) полностью взаимодействуют с раствором, содержащим 2,54 г иода.



- а) Определите вещества **A–E**, напишите уравнения всех упомянутых реакций (ответ подтвердите расчетом).
- б) С привлечением метода Гиллеспи изобразите геометрическое строение молекулы **C** и анионов веществ **D** и **E**, присутствующих в их водных растворах, сравнив их валентные углы ( $<$ ,  $>$ ,  $=109^\circ$ ) и длины связей ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ). Укажите координационный полиэдр центральных атомов.

**14.22.** Взаимодействием простого вещества **A** серого цвета с газообразным фтором можно получить бесцветный газ **B**. При растворении в воде **B** гидролизуется с образованием слабой многоосновной кислоты **C**, анион которой имеет октаэдрическое строение. Массовая доля **A** в соединении **C** составляет 55,57%. Добавление к раствору вещества **C** раствора соляной кислоты приводит к выделению хлора и образованию соединения **D**. Взаимодействие **D** с диоксидом серы приводит к образованию вещества **A**.

Определите неизвестные вещества **A–D** и напишите уравнения всех реакций (ответ подтвердите расчетом).



## 15. Элементы 17 группы

### План семинара (2 занятия)

- Сравнительная характеристика элементов 17 группы.
- Простые вещества. Получение в лаборатории и промышленности. Изменение окислительной активности по группе. Взаимодействие галогенов с водой, диспропорционирование в водных растворах, условия смещения равновесия.
- Галогеноводороды: получение, закономерности в изменении свойств по группе.
- Межгалогенные соединения: состав и строение. Полиидиды.
- Кислородсодержащие соединения. Строение кислот (анионов) хлора в различных степенях окисления; сравнение кислотных и окислительных свойств.
- Сравнение окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений элементов 3 периода.

### Вопросы и задачи

**15.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 17 группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как меняются по группе F–Cl–Br–I радиусы атомов, значения первых потенциалов ионизации и электроотрицательность атомов?

**15.2.** Какие из перечисленных соединений встречаются в природе: NaF, CaF<sub>2</sub>, NaCl, HCl, KClO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, NaBr, NaBrO<sub>4</sub>, NaI? Как галогены получают в промышленности и в лаборатории? Приведите уравнения этих реакций.

**15.3.** Как в ряду простых веществ F<sub>2</sub>–Cl<sub>2</sub>–Br<sub>2</sub>–I<sub>2</sub> изменяются прочность молекул галогенов и окислительные свойства? Проиллюстрируйте эти закономерности примерами реакций. Какие особенности присущи фтору, что выделяет этот элемент среди других галогенов? Для окислительно-восстановительных процессов напишите электронно-ионные уравнения полуреакций.

**15.4.** Рассчитайте константы равновесия реакций термической диссоциации молекул галогенов ( $\mathcal{E}_2$ ) при 1000 К и общем давлении 1 атм, если степень термической диссоциации  $\alpha$ , выраженная в долях единицы, для каждой реакции  $\mathcal{E}_2 = 2\mathcal{E}$  составляет  $3,5 \cdot 10^{-4}$  (Cl<sub>2</sub>),  $2,3 \cdot 10^{-3}$  (Br<sub>2</sub>) и  $2,8 \cdot 10^{-2}$  (I<sub>2</sub>).

**15.5.** Как в ряду галогеноводородов HF–HCl–HBr–HI изменяются: а) энергии связи; б) межатомные расстояния H–Э; в) дипольные

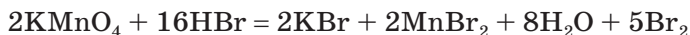
моменты; г) кислотные свойства их водных растворов; д) восстановительные свойства в ряду галогеноводородов; е) температуры фазовых переходов (кипение, плавление)? Проиллюстрируйте ответы на вопросы г) и д) примерами химических реакций. Почему фтороводородная кислота образует два ряда солей, например  $\text{KF}$  и  $\text{KHF}_2$ ? Какими способами можно получить галогеноводороды? Для окислительно-восстановительных процессов составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.

**15.6.** Рассчитайте энергию связей  $\text{H}-\text{Э}$  в ряду галогеноводородов  $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ , используя следующие величины:

	$\text{H}_{2(\text{r})}$	$\text{F}_{2(\text{r})}$	$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{I}_{2(\text{r})}$
$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	217,9	79,5	121,3	111,8	106,3

	$\text{HF}_{(\text{r})}$	$\text{HCl}_{(\text{r})}$	$\text{HBr}_{(\text{r})}$	$\text{HI}_{(\text{r})}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	-270,9	-91,8	-34,1	26,6

**15.7.** При взаимодействии перманганата калия и бромоводородной кислоты в растворе возможно протекание реакции:



- 1) По приведенным ниже в таблице данным определите  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ .
- 2) Рассчитайте константу равновесия реакции при  $T = 298 \text{ K}$ .
- 3) Зная, что  $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$ , вычислите  $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ .
- 4) Оцените, при каком максимальном значении pH (при  $T = 298 \text{ K}$ ) окисление бромоводородной кислоты перманганатом калия термодинамически вероятно.

	$\text{MnO}_4^- (\text{p-p})$	$\text{Br}^- (\text{p-p})$	$\text{Mn}^{2+} (\text{p-p})$	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	-542,7	-131,2	-223,1	0	-285,8
$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	191,2	83,3	-74,9	152,2	70,1

**15.8.** Как галогены реагируют с водой? Напишите уравнения реакций галогенов с водой и щелочами при комнатной температуре и при нагревании. Дайте определение реакции диспропорционирования.

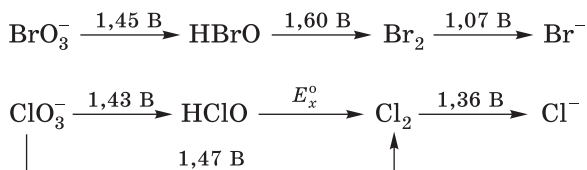
**15.9.** Какое пространственное строение имеют анионы оксокислот хлора  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ? Дайте название этим кислотам и их солям. Как в ряду  $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$  меняется сила кислот? Укажите причины. Для какой соли,  $\text{KClO}$  или  $\text{KClO}_3$ , значение pH растворов с одинаковой концентрацией будет больше и почему? Как меняются окислительные свойства в ряду  $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ ?

**15.10.** Сопоставьте в ряду оксокислот  $\text{HClO}_3\text{--HBrO}_3\text{--HIO}_3$ : а) окислительные свойства; б) кислотные свойства. Приведите примеры взаимодействия этих кислот с  $\text{I}_2$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**15.11.** Будет ли иод взаимодействовать с азотной кислотой при pH 1 и температуре 77 °С, если известно, что  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,78 \text{ В}$ ? Считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции, используя следующие справочные данные:  $E^\circ(\text{H}_5\text{IO}_6/\text{I}_2) = 1,31 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ В}$ . Почему для получения иодноватой кислоты используют дымящую азотную кислоту? Какая из кислот, иодноватая или иодная, является более сильным окислителем? Ответ поясните на примерах реакций.

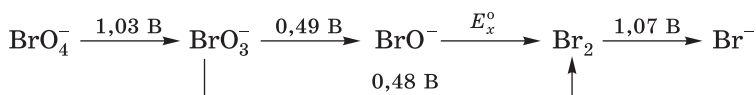
**15.12.** Почему в ряду оксокислот  $\text{HClO}_4\text{--HBrO}_4\text{--H}_5\text{IO}_6$  у иода состав кислоты отличается? Влияет ли это на свойства кислоты? Приведите подобные примеры для других групп элементов Периодической системы. Сопоставьте кислотные и окислительные свойства в ряду  $\text{HClO}_4\text{--HBrO}_4\text{--H}_5\text{IO}_6$  на примере нескольких реакций.

**15.13.** На основании приведенных диаграмм Латимера (pH 0):



- рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции  $\text{HClO} + \text{Br}_2 \rightarrow \dots$  (ответ подтвердите расчетом соответствующих значений  $E_r^\circ$ ), рассчитайте для нее  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- укажите, как в ряду  $\text{HClO--HBrO--HIO}$  меняются окислительные свойства.

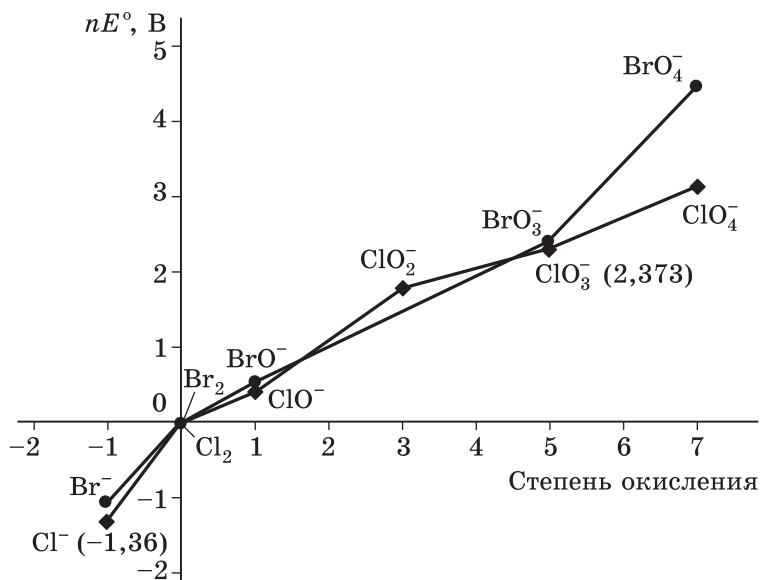
**15.14.** На основании диаграммы Латимера (pH 14):



- рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- определите наиболее термодинамически вероятные продукты диспропорционирования  $\text{BrO}^-$  в щелочной среде и рассчитайте для этой реакции  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- укажите, как изменяется устойчивость к диспропорционированию в ряду  $\text{ClO}^- \text{--} \text{BrO}^- \text{--} \text{IO}^-$ .

**15.15.** Используя приведенную на рис. 15.1 диаграмму Фроста (рН 14) для хлора и брома, дайте развернутые ответы на ниже следующие вопросы.

- Будут ли взаимодействовать в стандартных условиях  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ? Напишите уравнение возможной реакции.
- Какой из ионов, хлорид или бромид, является более сильным восстановителем? Ответ поясните на примерах реакций.
- Будет ли газообразный хлор ( $p = 1$  атм) взаимодействовать с раствором КОН при рН 9 и температуре  $60^\circ\text{C}$ ? Считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции. Почему для получения бертолетовой соли используют концентрированный раствор КОН?



**Рис. 15.1.** Диаграмма Фроста для хлора и брома (рН 14)

**15.16.** Предложите способ получения бертолетовой соли, используя в качестве единственного источника хлора хлорид натрия. Как при помощи одной химической реакции распознать наличие примеси  $\text{KCl}$  в полученном продукте? Напишите уравнения, укажите условия проведения и выделения продукта реакции.

**15.17.** Предложите способ получения  $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , используя в качестве единственного источника хлора  $\text{KCl}$ , а в качестве единственного источника иода —  $\text{KI}$ .

- Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

- б) Напишите уравнения реакций взаимодействия  $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с избытком воды и с раствором  $\text{KOH}$ .
- в) С привлечением метода Гиллеспи изобразите геометрическое строение иона  $\text{ICl}_4^-$  с указанием валентных углов ( $>$ ,  $<$ ,  $=90$ ,  $109,5^\circ$ ,  $120^\circ$ ).

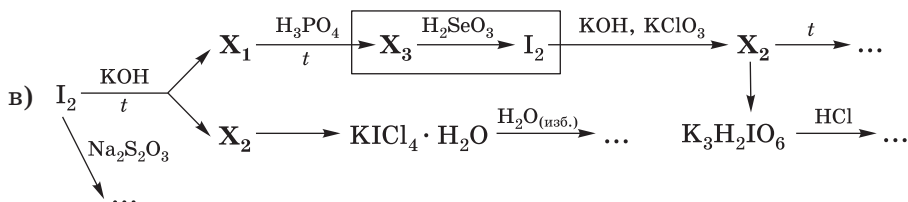
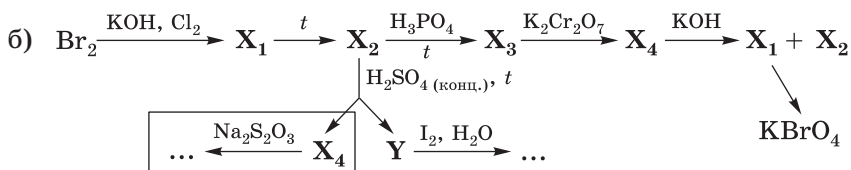
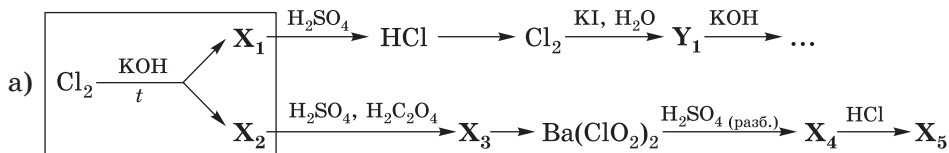
**15.18.** Предложите схему проведения синтезов и выделения продуктов:

- а)  $\text{SiF}_4$  из  $\text{CaF}_2$ ;  
 б)  $\text{ClO}_2$  из  $\text{NaCl}$ ;  
 в)  $\text{KBrO}_4$  из  $\text{Br}_2$ ;  
 г)  $\text{KI}_3$  из  $\text{KIO}_3$ .

**15.19.** Какое геометрическое строение с позиции модели Гиллеспи имеют следующие молекулы и ионы:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_4^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ?

**15.20.** Какие продукты могут образовываться при взаимодействии иодида калия и хлора (взятого в избытке или недостатке), если реакцию проводить: а) без растворителя; б) в водном растворе; в) в концентрированном растворе соляной кислоты; г) в неполярном органическом растворителе. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какой можно сделать вывод об устойчивости межгалогенных соединений?

**15.21.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений, укажите условия их проведения. Для выделенных стадий составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.





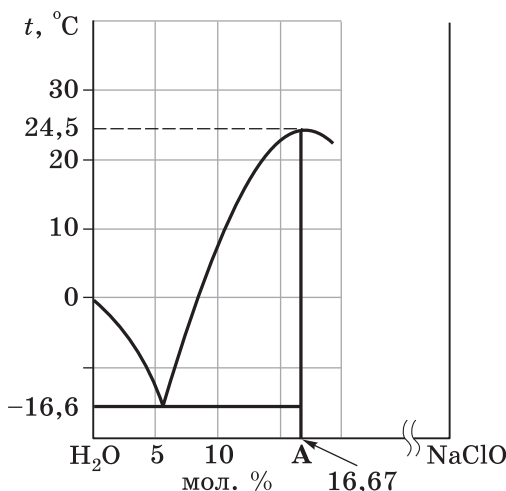
**15.22.** В пробирках находятся:

- а) твердые вещества  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$ ;
- б) водные растворы  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaClO}$ ;
- в) продукты гидролиза  $\text{NaClO}$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{NOCl}$ .

Используя характерные реакции для соединений элементов 15, 16 и 17 групп Периодической системы, для каждого набора в пробирках предложите путь идентификации всех веществ. Напишите уравнения всех реакций (не менее одной реакции для идентификации каждого вещества), укажите условия их проведения и свойства элементов, благодаря которым распознавание этих солей возможно.

**15.23.** На рис. 15.2 представлен фрагмент фазовой диаграммы  $\text{NaClO} - \text{H}_2\text{O}$ .

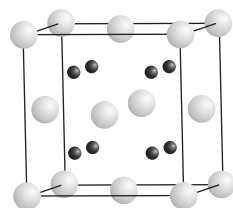
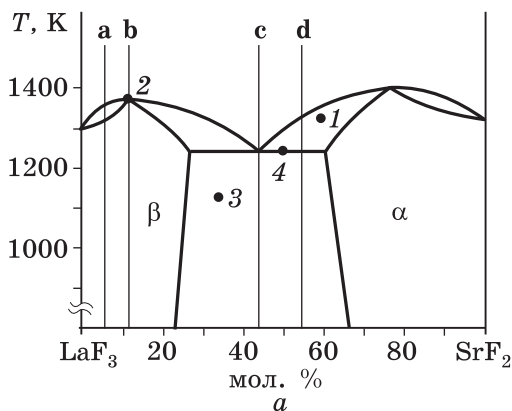
- а) Определите состав кристаллогидрата **A**.
- б) Укажите фазовые поля.
- в) Определите состав твердой фазы, первой кристаллизующейся при охлаждении: 1) 2 мол. % раствора; 2) 15 мол. % раствора.
- г) Определите по диаграмме максимальную растворимость при  $20^\circ\text{C}$  (концентрацию насыщенного раствора) гипохлорита натрия.
- д) Предложите способ получения чистого соединения **A**, используя в качестве исходного: 1) 2 мол. % раствор  $\text{NaClO}$ ; 2) 15 мол. % раствор  $\text{NaClO}$ .
- е) Рассчитайте массу кристаллогидрата **A**, необходимую для приготовления 30 г раствора с массовой долей гипохлорита натрия 8%.



**Рис. 15.2.** Фрагмент фазовой диаграммы  $\text{NaClO} - \text{H}_2\text{O}$

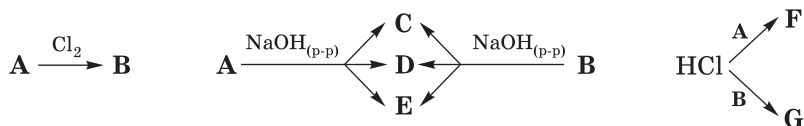
**15.24.** На рис. 15.3, *a* представлена фазовая диаграмма системы  $\text{LaF}_3 - \text{SrF}_2$ .

- Определите состав твердой фазы, первой кристаллизующейся при охлаждении расплавов составов *a*, *b*, *c*, *d*.
- Укажите все нонвариантные точки.
- Для точек *1–4* укажите число и название фаз, рассчитайте число степеней свободы.
- Какому из соединений —  $\text{LaF}_3$  или  $\text{SrF}_2$  — соответствует элементарная ячейка, изображенная на рис. 15.3, *б*? Определите координационные числа и полиэдры атомов металла и фтора в этой структуре.



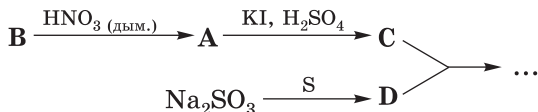
**Рис. 15.3.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{LaF}_3 - \text{SrF}_2$  (*a*) и расположение атомов в ячейке одного из соединений системы (*б*)

**15.25.** При взаимодействии 4 г темно-красного вещества **A** с избытком хлора образуется 5,74 г желтых кристаллов **B**. Процессы гидролиза **A** и **B** в присутствии раствора гидроксида натрия происходят с образованием одинаковых продуктов **C**, **D**, **E**. В то же время взаимодействие **A** и **B** с концентрированным раствором  $\text{HCl}$  приводит к получению различных продуктов (**F** в случае **A**; **G** в случае **B**). Известно, что **A** является межгалогенным соединением.



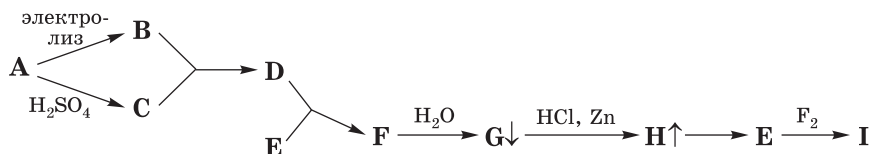
- Определите вещества **A–G**, напишите уравнения всех реакций (ответ подтвердите расчетом).
- Объясните с привлечением метода Гиллеспи геометрическое строение изолированной молекулы **B** и анионов веществ **F** и **G**, присутствующих в их водных растворах, сравнив валентные углы ( $<$ ,  $>$ ,  $=109,5^\circ$ ) и длины связей ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ). Укажите координационный полиэдр центральных атомов.

**15.26.** Белое кристаллическое вещество **A** получают по реакции галогена **B** с избытком дымящей 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–D**; напишите уравнения всех упомянутых реакций (ответ подтвердите расчетом).
- Объясните с позиции модели Гиллеспи геометрическое строение анионов **A**, **C** и **D** в водном растворе: определите координационный полиэдр, сравните углы между связями ( $>$ ,  $<$ ,  $= 109,5^\circ$ ) и длины связей ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ).

**15.27.** 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**. 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**. Добавление к этому веществу соляной кислоты и цинка приводит к выделению газа **H**, при термическом разложении которого снова выделяется вещество **E**. В результате фторирования вещества **E** образуется маслянистая жидкость **I**.



- Определите вещества **A–I**; напишите уравнения всех упомянутых реакций (ответ подтвердите расчетом).
- Нарисуйте схему молекулярных орбиталей  $\text{F}_2$ . Рассчитайте кратность связи в молекуле. Является ли молекула фтора парамагнитной или диамагнитной?

в) На основании модели Гиллеспи изобразите геометрическое строение молекулы  $\text{SbCl}_3$  с указанием валентных углов ( $<$ ,  $>$ ,  $= 90, 109,28^\circ, 120, 180^\circ$ ) этих ионов и молекул. Укажите координационный полиэдр центрального атома.

**15.28.** Приведите структурно-графические формулы анионов кислот  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . Объясните и покажите на примерах реакций усиление силы кислот и окислительной способности в данной последовательности кислот — от ортокремниевой к хлорной.

**15.29.** Сравните окислительные свойства высших оксидов элементов 3 периода: Al, Si, P, S и Cl. Сравните строение и восстановительные свойства водородных соединений тех же элементов. Приведите примеры соответствующих реакций.

## 16. Элементы 18 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 18 группы. Открытие элементов 18 группы, их названия.
- Простые вещества, распространение в природе, получение. Клатраты. Физические свойства гелия (фазовая диаграмма гелия).
- Получение и свойства соединений ксенона: фторидов и оксидов.
- Применение благородных газов и их соединений.

### Вопросы и задачи

**16.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 18 группы. Чем обусловлена низкая химическая активность благородных газов? Назовите природные источники гелия и аргона для промышленного получения газов. Где используются благородные газы и их соединения?

**16.2.** Перечислите 3–4 различных способа получения соединений ксенона. Приведите уравнения соответствующих реакций.

**16.3.** По аналогии с другими газами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ), а также с галогенами  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ , одноатомные газы аргон, ксенон и криптон образуют с водой клатраты. Почему гелий и неон не образуют клатраты? Предположите возможный состав клатратов инертных газов.

**16.4.** Изобразите пространственное строение молекул  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$  с указанием валентных углов. Ответ поясните с позиции теории отталкивания электронных пар Гиллеспи. Для каждой молекулы приведите примеры изоэлектронных ей частиц, построенных из элементов 16 и 17 групп.

**16.5.** Как протекает гидролиз гексафторида ксенона? Напишите уравнение соответствующей реакции.

**16.6.** Приведите примеры реакций, в которых фториды ксенона являются:

- а) окислителями;
- б) донорами фторид-ионов;
- в) акцепторами фторид-ионов.

**16.7.** При температуре  $400^\circ\text{C}$  реакция распада дифторида ксенона на простые вещества менее характерна, чем его диспропорционирование. Напишите уравнения упомянутых реакций.

**16.8.** Идея получения соединения, содержащего ксенон, по аналогии с реакцией  $O_2 + PtF_6 = [O_2^+][PtF_6^-]$  была предложена в 1962 году Н. Бартлеттом, который обратил внимание на близкие значения первых потенциалов ионизации этих элементов:  $I_1(O_2) = 1180$  кДж/моль и  $I_1(Xe) = 1180$  кДж/моль. Напишите формулу этого соединения ксенона.

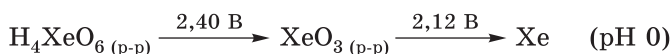
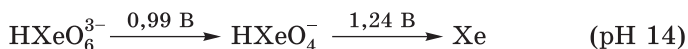
**16.9.** Резкий запах дифторида ксенона во влажном воздухе вызван довольно большими концентрациями образующегося озона. Известно также, что если использовать для подтверждения образования кислой среды при гидролизе дифторида ксенона органический индикатор лакмус, то цвет раствора становится красным, а через некоторое время раствор обесцвечивается. Напишите уравнение реакции  $XeF_2$  с водой. Какие продукты окисления воды могут образоваться при этом? Предложите механизм реакции.

**16.10.** На основании диаграммы Латимера (рН 14):



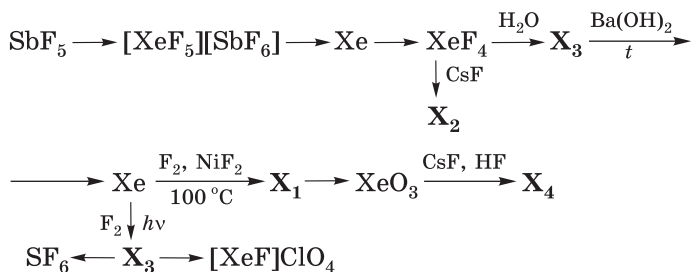
предскажите, будет ли устойчивым к диспропорционированию ион  $HXeO_4^-$ ?

**16.11.** На основании диаграмм Латимера, приведенных ниже, определите, какие соединения ксенона можно использовать для окисления  $KBrO_3$  до  $KBrO_4$ . Известно, что  $E^\circ(BrO_4^-/BrO_3^-) = 1,03$  В при рН 14,  $E^\circ(BrO_4^-/BrO_3^-) = 1,85$  В при рН 0.



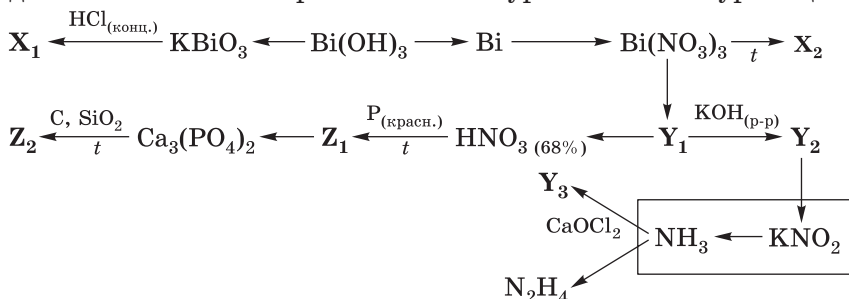
Какая среда благоприятна для протекания реакции?

**16.12.** Напишите уравнения реакций предложенной цепочки превращений. Укажите условия их проведения.



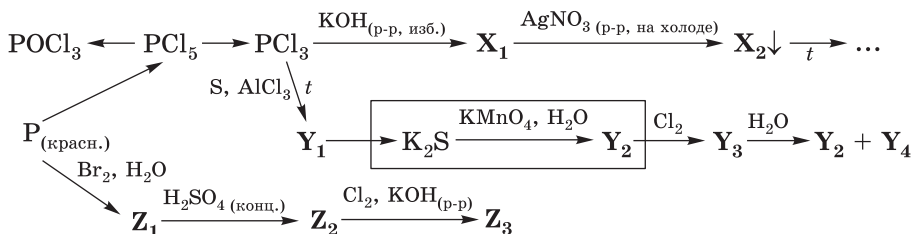
**17. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии в первом семестре**

**17.1.** Напишите уравнения реакций цепочки одностадийных превращений и укажите условия их проведения. Для выделенной стадии составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



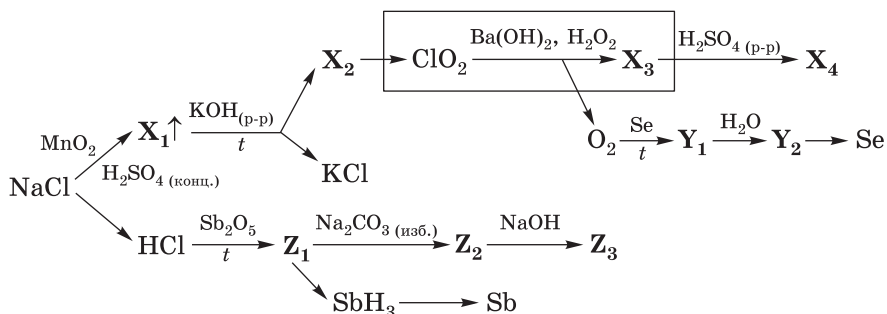
**X** — вещества, содержащие висмут; **Y** — вещества, содержащие азот; **Z** — вещества, содержащие фосфор.

**17.2.** Напишите уравнения реакций цепочки одностадийных превращений и укажите условия их проведения. Для выделенной стадии составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



**X** — вещества, содержащие фосфор; **Y** — вещества, содержащие серу; **Z** — вещества, содержащие бром.

**17.3.** Напишите уравнения реакций цепочки одностадийных превращений и укажите условия их проведения. Для выделенной стадии составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



**X** — вещества, содержащие хлор; **Y** — вещества, содержащие селен; **Z** — вещества, содержащие сурьму.





- а) Для частиц  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}^+$  рассчитайте кратность связи. Расположите указанные частицы в порядке увеличения межъядерного расстояния. Укажите, какие из данных частиц являются диамагнитными.
- б) Какая из частиц, молекула  $\text{NO}$  или атом  $\text{O}$ , имеет более высокое значение первого потенциала ионизации? Поясните.
- в) В молекуле  $\text{NO}$  азот находится в промежуточной степени окисления, что предполагает возможность проявления как окислительных, так и восстановительных свойств этого соединения. Используя схему молекулярных орбиталей, предположите, проявление каких свойств (окислительных или восстановительных) для оксида азота(+2) предпочтительнее.

**17.8.** Сопоставьте свойства соединений в ряду  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ , сопровождая ответ поясняющими комментариями.

- а) Как в этом ряду изменяются температуры кипения соединений?
- б) Как изменяется дипольный момент этих молекул?
- в) Расположите соединения в порядке уменьшения их степени диссоциации в 0,1 М водном растворе.
- г) Какое соединение,  $\text{HCl}$  или  $\text{HI}$ , является более сильным восстановителем? Для ответа на вопрос приведите пример реакции с одним и тем же окислителем.
- д) Опишите лабораторные способы получения  $\text{HF}$  и  $\text{HI}$ . Напишите уравнение реакции.

### 17.9.

- а) Используя в качестве единственных источников хлора и фосфора  $\text{NaCl}$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , предложите способ получения  $\text{POCl}_3$ . Напишите уравнения и укажите условия проведения всех реакций.
- б) Опишите строение частиц  $\text{PCl}_5$  и  $\text{XeF}_5^+$ , используя метод Гиллеспи. Для каждой частицы изобразите координационный полиэдр, образуемый парами электронов, и форму молекулы.
- в) В трех пробирках находятся продукты щелочного гидролиза (взаимодействие с раствором  $\text{NaOH}$ )  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{ICl}_3$ . Напишите уравнения реакций гидролиза для каждого соединения, а также качественные реакции, которые необходимы для распознавания содержимого этих пробирок.

**17.10.** Сопоставьте свойства соединений в ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ , сопровождая ответ поясняющим комментарием.

- а) Как в этом ряду изменяется температура кипения соединений? Объясните прослеживаемую закономерность.
- б) Расположите соединения в порядке уменьшения угла  $\text{HЭН}$  в молекулах  $\text{ЭН}_3$ .

- в) Какое из соединений,  $\text{NH}_3$  или  $\text{PH}_3$ , обладает наиболее выраженными основными свойствами? Приведите примеры реакций, иллюстрирующих ваш ответ.

**17.11.**

- а) Опишите строение частиц  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{XeF}_4$ , используя метод Гиллеспы. Для каждой частицы изобразите координационный полиэдр, образуемый парами электронов, и форму молекулы.
- б) Используя в качестве единственных источников азота и фосфора  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , предложите способ получения  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Напишите уравнения, укажите условия проведения всех предложенных вами реакций.
- в) В трех пробирках находятся растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Напишите все уравнения качественных реакций, которые необходимы для распознавания содержимого каждой пробирки.

**17.12.** Смесь минералов  $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  подвергли спеканию с избытком  $\text{NaHF}_2$ . Предложите способ выделения из полученной смеси лития в форме металла и бериллия в форме безводного хлорида. Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций и укажите условия их проведения. Первую стадию вскрытия уравнивать не надо.

**17.13.** В четырех пробирках находятся сухие соли  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaI}$ .

1) Как, используя минимальное число реактивов, можно распознать химическим путем содержимое каждой пробирки? Проведите идентификацию каждого вещества на основе характерных для него реакций. Напишите уравнения, укажите условия проведения всех предложенных вами реакций.

2) Сравните восстановительные свойства  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaI}$  в водных растворах на примерах нескольких реакций.

3) Определите pH 0,01 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $K_a(\text{HSO}_3^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ). Напишите уравнение протолитической реакции в ионной форме.

**17.14.**

- а) В четырех колбах находятся водные растворы следующих соединений:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Напишите все уравнения качественных реакций, которые необходимы для распознавания содержимого каждой колбы, и укажите условия их проведения.
- б) Предложите способ получения  $\text{SOCl}_2$ , используя в качестве единственного источника серы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а хлора —  $\text{NaCl}$ . Какие продукты получаются при взаимодействии  $\text{SOCl}_2$  с раствором  $\text{LiOH}$ ? Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

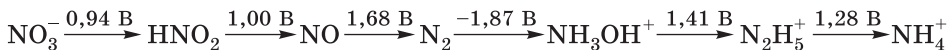
в) Процесс восстановления  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  иодоводородом термодинамически вероятен при  $\text{pH} \leq 3,4$ , а  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — при  $\text{pH} \leq 0,6$ . Укажите, какая из кислот —  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  или  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — является более сильным окислителем в стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом  $E^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se})$  и  $E^\circ(\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Te})$  с учетом значения  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**17.15.** В предварительно вакуумированный сосуд поместили 1 моль  $\text{N}_2\text{O}_4$  (объем сосуда 24,44 л). После установления равновесия  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$  давление в системе составило 120 580 Па (25 °C). При нагревании до 75 °C равновесное давление увеличилось до 191 100 Па.

- 1) Определите степень превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  при 25 и 75 °C.
- 2) Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  реакции, считая, что все газы идеальны.
- 3) Вычислите значения  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  реакции, приняв, что они не зависят от температур.

4) Образовавшийся в равновесной реакции при 25 °C оксид  $\text{NO}_2$  пропустили через подкисленный раствор  $\text{KI}$ . Напишите уравнение соответствующей реакции. Возможно ли окисление иодид-иона до иода диоксидом азота при  $\text{pH} 5$ , если при  $\text{pH} 0$   $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}) = 1,03 \text{ В}$ ? Примите активности всех участвующих в реакции реагентов, кроме  $\text{H}^+$ , равными 1;  $t = 25^\circ\text{C}$ .

**17.16.** На основании диаграмм Латимера для азота и фосфора ( $\text{pH} 0$ ):



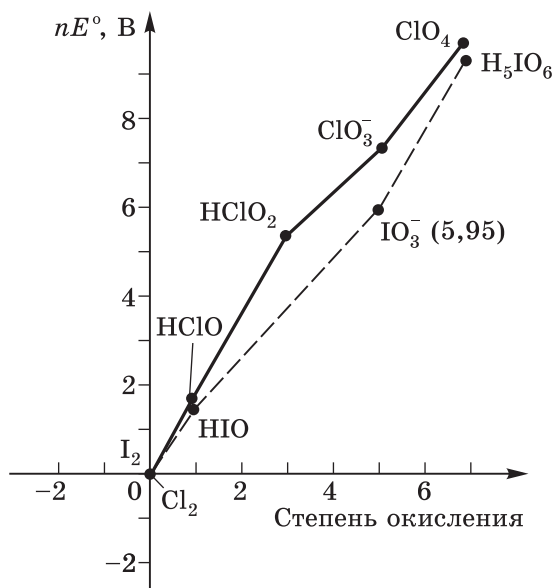
дайте развернутые ответы на следующие вопросы.

1) Могут ли взаимодействовать между собой в стандартных условиях  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ ? Напишите уравнение одной из возможных реакций. Подтвердите свой вывод расчетом.

2) Какая из кислот, азотная или азотистая, является более сильным окислителем в стандартных условиях? Ответ поясните на примерах реакций.

3) Устойчив ли  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  к диспропорционированию на  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{N}_2$  в стандартных условиях? Напишите уравнение возможной реакции. Ответ подтвердите расчетом.

4) Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^\circ$  ( $\text{NH}_3\text{OHCl} + \text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HCl} + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ ) при  $\text{pH} 2$ , если  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . Считайте активности всех участников реакции, кроме  $\text{H}^+$ , равными 1.



**Рис. 17.1.** Фрагмент диаграммы Фроста (pH 0) для хлора и иода

**17.17.** На рис. 17.1 приведен фрагмент диаграммы Фроста (pH 0) для хлора и иода. Дополните диаграмму, зная, что  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ , и ответьте на следующие вопросы.

- Устойчива ли кислота  $\text{HClO}_2$  к диспропорционированию на  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_3^-$  в стандартных условиях? Напишите уравнение возможной реакции.
- Какая из кислот, иодноватая или хлорноватая, является более сильным окислителем? Поясните ответ на примерах реакций.
- Будет ли иод диспропорционировать в водном растворе на  $\text{I}^-$  и  $\text{IO}_3^-$  при  $40^\circ \text{C}$  и pH 3? Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции. Считайте активности всех других веществ, участвующих в реакции, равными 1, и не принимайте во внимание зависимость энтальпии и энтропии реакции от температуры.

**17.18.** Равновесное давление кислорода над смесью сурика ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) и оксида свинца(+2) при  $600 \text{ К}$  составляет  $8,32 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ .

- Определите  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  для реакции разложения сурика до оксида свинца(+2), если известно, что эта реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно при температуре выше  $461^\circ \text{C}$ . Напишите уравнение реакции. Зависимостью энтальпии и энтропии реакции от температуры можно пренебречь.
- Какова степень окисления свинца в сурике? Напишите уравнение реакции растворения сурика в азотной кислоте на холоде. Расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса.

- в) Предложите способ синтеза ацетата свинца(+4), используя в качестве единственного источника свинца кристаллический сульфид свинца.

### 17.19.

- а) Рассчитайте  $\Delta_{\text{гидр}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}_{(\text{r})}^{+})$ , используя следующие термодинамические данные:

$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{r})}) = 435,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{гидр}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{(\text{r})}^{+}) = -1109,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_{(\text{r})}) = 1312,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}_{(\text{r})}) = 108,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}_{(\text{r})}) = 498,0 \text{ кДж/моль},$$

$$E^{\circ}(\text{Na}_{(\text{p-p})}^{+}/\text{Na}_{(\text{r})}) = -2,71 \text{ В},$$

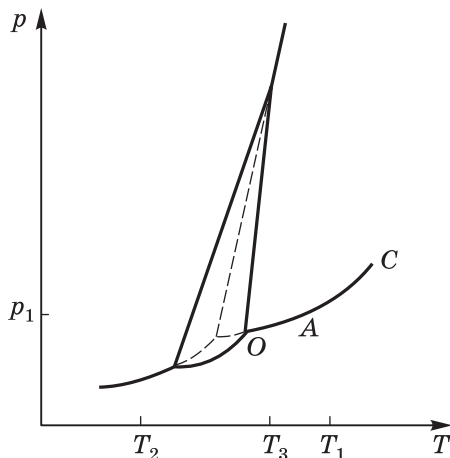
$$\Delta_r S_{298}^{\circ}(\text{Na}_{(\text{r})} + \text{H}_{(\text{p-p})}^{+} = \text{Na}_{(\text{p-p})}^{+} + \text{H}_{2(\text{r})}) = 72,7 \text{ Дж/К}.$$

- б) Постройте график зависимости  $\Delta_{\text{гидр}} H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$  щелочных металлов ( $\text{Э} = \text{Li}-\text{Cs}$ ) от порядкового номера элемента. Предложите объяснение.

**17.20.** Хлорсульфоновую кислоту массой 58,25 г нагрели до 600 К в закрытом сосуде при  $p_{\text{общ}} = 2 \text{ атм}$ . Установилось равновесие:



- а) Определите константу равновесия для реакции разложения  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  при 600 К. Известно, что  $\Delta_r S_{600}^{\circ} = 124,0 \text{ Дж/К}$ ,  $\Delta_r H_{600}^{\circ} = 60,3 \text{ кДж}$ .
- б) Какое количество (моль) каждого вещества содержится в равновесной смеси при указанных условиях?

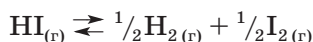


**Рис. 17.2.** Фазовая диаграмма серы

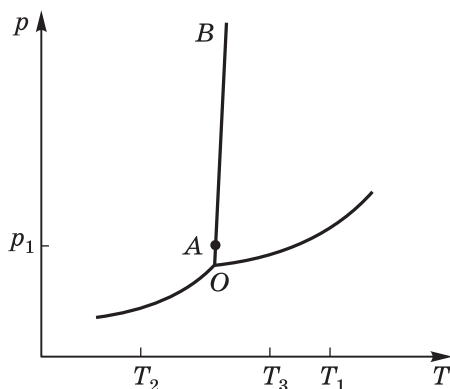
в) Используя представленную на рис. 17.2 фазовую диаграмму, ответьте на следующие вопросы:

- 1) какую зависимость характеризует линия  $OC$ ?
- 2) каким числом степеней свободы и фазами, находящимися в равновесии, характеризуется точка  $A$ ?
- 3) в каком агрегатном состоянии будет находиться сера при давлении  $p_1$  и температурах  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ?

**17.21.** Газообразный иодоводород (н. у.) нагрели до  $T = 1000$  К в закрытом сосуде, при этом давление составило  $p_{\text{общ}} = 2$  атм. В системе установилось равновесие:



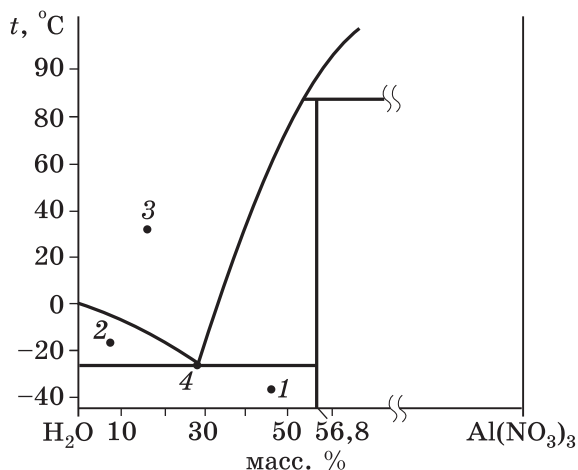
- а) Определите константу равновесия реакции разложения иодоводорода при 1000 К, если известно, что  $\Delta_r S^\circ_{1000} = -14,5$  Дж/К,  $\Delta_r H^\circ_{1000} = 13,2$  кДж.
- б) Рассчитайте парциальные давления всех веществ, содержащихся в равновесной смеси при указанных условиях.
- в) Используя фазовую диаграмму иода (рис. 17.3), ответьте на следующие вопросы:
  - 1) сколько степеней свободы и какие фазы находятся в равновесии в точке  $A$ ?
  - 2) какую зависимость характеризует линия  $OB$ ?
  - 3) в каком агрегатном состоянии будет находиться иод при давлении  $p_1$  и температурах  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ?



**Рис. 17.3.** Фазовая диаграмма иода

**17.22.** На рис. 17.4 приведен фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  при  $p = \text{const}$ .

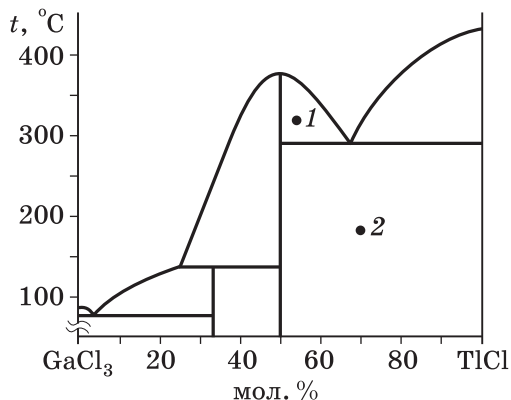
- а) Определите состав кристаллогидрата, образующегося в системе.
- б) Используя правило фаз Гиббса, определите число, агрегатное состояние и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1, 2, 3, 4 на диаграмме. Сколько степеней свободы в каждой точке?



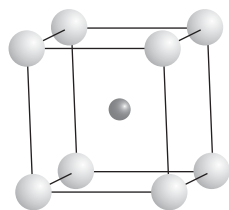
**Рис. 17.4.** Фрагмент фазовой диаграммы двухкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$

- в) Начало процесса кристаллизации в  $0,03 \text{ M}$  растворе соли наблюдается при температуре  $-1^\circ\text{C}$ . Отметьте соответствующую точку на фазовой диаграмме.
- г) Какую навеску кристаллогидрата установленного выше состава надо взять, чтобы приготовить  $50 \text{ мл}$  водного  $0,03 \text{ M}$  раствора? Определите значение  $\text{pH}$  этого раствора при  $25^\circ\text{C}$ , если  $K_b[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-9}$ . Напишите в ионной форме уравнение реакции, протекающей в растворе, и укажите сопряженные пары кислот и оснований.

**17.23.** На рис. 17.5, *a* приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{GaCl}_3 - \text{TlCl}$ .



*a*



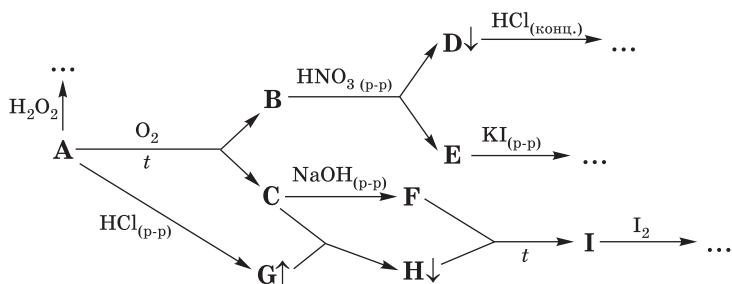
*б*

**Рис. 17.5.** Фазовая диаграмма системы  $\text{TlCl} - \text{GaCl}_3$  (*a*) и элементарная ячейка одного из соединений системы (*б*)

- а) Рассчитайте состав конгруэнтно плавящегося соединения, образующегося в системе.
- б) Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1 и 2. Укажите агрегатное состояние каждой фазы.
- в) На рис. 17.5, б приведена элементарная ячейка соединения. Определите соотношение катионов и анионов в химической формуле этого соединения. Какое из соединений, представленных на диаграмме, имеет данную структуру? Определите координационные числа и полиэдры анионов и катионов в этой структуре.

**17.24.** Черное кристаллическое вещество **A** реагирует с раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием белого осадка. Взаимодействие 3,591 г вещества **A** с кислородом приводит к получению твердого вещества **B** оранжевого цвета и 33,6 мл бесцветного газа **C** (подтвердите расчетом). Вещество **B** реагирует с раствором  $\text{HNO}_3$ . При этом образуется темный осадок **D** и раствор вещества **E**, который при добавлении к нему раствора  $\text{KI}$  окрашивается в интенсивный желтый цвет. Если к веществу **D** добавить концентрированную соляную кислоту, то выделится желто-зеленый газ. Газ **C** поглощается раствором  $\text{NaOH}$ , при этом образуется раствор соли **F**. При добавлении к веществу **A** раствора соляной кислоты выделяется резко пахнущий газ **G**, пропускание которого через водный раствор **C** приводит к образованию осадка **H** бледно-желтого оттенка. Вещество **H** реагирует с раствором **F** при нагревании, при этом образуется раствор вещества **I**, обесцвечивающего иодную воду.

Определите соединения **A–I** и напишите уравнения всех химических реакций в соответствии с указанной схемой:

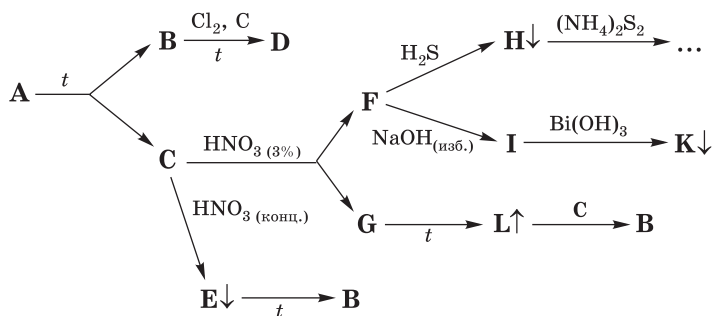


**17.25.** При термическом разложении оксида **A** черного цвета, имеющего также красную метастабильную модификацию, образуется белое кристаллическое вещество **B** и серебристо-белый металл **C**. При нагревании в токе хлора смеси **B** с избытком порошкообразного угля образуется бесцветная дымящая на воздухе жидкость **D**, содержащая 54,4 масс. % хлора по массе. При взаимодействии



С с концентрированной  $\text{HNO}_3$  выпадает белый осадок Е, прокаливание которого на воздухе дает вещество В. Растворение С в очень разбавленной  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию раствора двух соединений — F и G. В результате пропускания через прозрачный раствор F сероводорода образуется темно-коричневый осадок H, растворимый в дисульфиде аммония. Добавление к F избытка щелочи приводит к образованию раствора вещества I, при взаимодействии которого со щелочным раствором  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  образуется черный осадок K. Известно, что при растворении белых кристаллов G в воде происходит сильное охлаждение раствора, а при прокаливании G образуется газ L, способный окислить вещество С до В.

а) Определите состав веществ А–L и напишите уравнения всех реакций в соответствии со следующей схемой:



б) Растворимость вещества Н в воде равна  $4,77 \cdot 10^{-12}$  г/л. Рассчитайте произведение растворимости (ПР) этого вещества.

## 18. Комплексные соединения

### План семинара (3 занятия)

- Электронное строение и периодичность изменения характеристик  $d$ -элементов по группе.
  - Электронные конфигурации атомов и ионов. Заполнение орбиталей. Ионизация  $d$ -металлов.
  - Степени окисления  $d$ -элементов.
  - Изменение по группе и в периоде атомных радиусов, значений первых потенциалов ионизации, электроотрицательности.
- Комплексные соединения. Основные понятия: донор и акцептор, центральный атом, координационное число, лиганд (аддент), дентатность лиганда, координационная сфера. Заряд комплексов, многоядерные комплексы, мостиковые лиганды.
- Номенклатура комплексных соединений.
- Изомерия комплексных соединений: пространственная (геометрическая и оптическая) и структурная (координационная и полимеризационная, ионизационная и гидратная, конформационная, изомерия связи).
- Описание химической связи в комплексных соединениях.
  - Метод валентных связей (МВС). Внутри- и внешнеорбитальные комплексы.
  - Теория кристаллического поля (ТКП).
    - Расщепление  $d$ -орбиталей: а) в октаэдрическом поле; б) в тетраэдрическом поле; в) в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле; г) в квадратном поле. Распределение электронов в сильном и слабом полях. Энергия расщепления, энергия спаривания, энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в сильном и слабом полях. Спектрохимический ряд. Эффект Яна–Теллера.
    - Окраска комплексных соединений:  $d-d$ -переходы.
    - Магнитные свойства комплексных соединений.
    - Достоинства и недостатки ТКП.
  - Описание электронного строения комплексных соединений с помощью МО-ЛКАО. Строение октаэдрических комплексов (без  $\pi$ -связывания). Учет  $\pi$ -связывания: комплексы с  $\pi$ -донорными и  $\pi$ -акцепторными лигандами. Взаимосвязь ТКП и МО-ЛКАО в описании комплексных соединений.
  - Достоинства и недостатки каждого подхода.
- Реакционная способность комплексных соединений.

- Термодинамическая устойчивость комплексных соединений. Ступенчатые и общие константы устойчивости. Теория жестких и мягких кислот и оснований (теория Пирсона). Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.
- Кинетическая устойчивость комплексных соединений. Инертность и лабильность.

## Вопросы и задачи

**18.1.** Для комплексных соединений, перечисленных ниже:

- а) напишите химическую формулу;
- б) обозначьте центральный атом и определите его координационное число;
- в) перечислите лиганды и их дентатность;
- г) укажите геометрические и оптические изомеры для тех комплексов, где это возможно:
  - 1) тетрафторобериллат калия;
  - 2) гексахлоростаннат аммония;
  - 3) тетрагидроксодиакваалюминат натрия;
  - 4) тетрагидроксоцинкат натрия;
  - 5) триоксалатохромат(+3) калия;
  - 6) тетрахлорокобальтат(+2) аммония;
  - 7) гексацианоферрат(+2) калия;
  - 8) гексанитритокобальтат(+3) натрия;
  - 9) дихлородиамминплатина(+2);
  - 10) тетракарбонилникель;
  - 11) нитрат дихлородиамминэтилендиаминхрома(+3);
  - 12) бромид дихлоротетрааммин платины(+4);
  - 13) хлорид дихлоракватриамминкобальта(+3);
  - 14) сульфат роданопентаакважелеза(+3).

**18.2.** Сколько различных пространственных изомеров можно ожидать для октаэдрических комплексных частиц вида  $MA_2B_4$ ,  $MA_3B_3$ ,  $MA_4(CC)$ ,  $MA_2(CC)_2$  и  $M(CC)_3$ , если А и В — монодентатные лиганды, СС — бидентатный лиганд, М — центральный атом? Изобразите структурные формулы этих изомеров, дайте им названия (*цис*-, *транс*-, *ос*-, *гран*- и т. д.).

**18.3.**

- а) Предложите типы изомерии для следующих комплексных частиц:  $[Au(SCN)_2]$ ,  $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ ,  $[Co(CN)_3(NH_3)_3]$ ,  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ,  $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  ( $C_2O_4^{2-}$  — бидентатный лиганд). Нарисуйте все возможные изомеры.

- б) Известно, что для комплексной частицы  $[MA_2B_2]$  (M — центральный атом) существуют *цис*- и *транс*-изомеры. Укажите геометрическую конфигурацию этой частицы и изобразите все изомеры.
- в) Известно, что комплексная частица  $[MABCD]$  (M — центральный атом) имеет три геометрических изомера, но не имеет оптических. Укажите геометрическую конфигурацию этой частицы и изобразите изомеры.
- г) Известно, что комплексная частица  $[MABCD]$  (M — центральный атом) имеет два оптических изомера, но не имеет геометрических. Изобразите геометрическую конфигурацию этой частицы и оптические изомеры.

**18.4.** Могут ли центральные атомы комплексных соединений иметь положительный, отрицательный заряд или быть нейтральными? Ответ поясните на примерах соответствующих комплексных соединений.

**18.5.** Выберите из приведенного перечня частицы, которые могут выступать в качестве бидентатных лигандов в мооядерных комплексах:  $Cl^-$ , CO,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$ ,  $NCS^-$ ,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , этилендиамин (en).

**18.6.** Для комплексных ионов  $Ni^{2+}$  (диамагнитного  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , парамагнитных  $[NiCl_4]^{2-}$  и  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ) и  $V^{3+}$  ( $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VCl_4]^-$ ):

- 1) запишите электронные конфигурации  $Ni^{2+}$  и  $V^{3+}$ ;
- 2) изобразите электронное строение комплексов с позиции МВС с указанием типа гибридизации;
- 3) определите, являются ли они внутриорбитальными или внешнеорбитальными;
- 4) определите координационный полиэдр центральных атомов;
- 5) рассчитайте эффективный магнитный момент  $\mu_{эфф}$  (м. Б).

**18.7.** Какую форму и пространственную ориентацию имеют *d*-орбитали центрального атома? Одинакова ли их энергия в свободном состоянии и в сферическом поле лигандов? Нарисуйте энергетические диаграммы *d*-орбиталей в полях лигандов: а) октаэдрическом; б) кубическом; в) тетраэдрическом; г) плоско-квадратном. Для каждого случая объясните с позиций ТКП, как снимается вырождение *d*-орбиталей.

**18.8.** Объясните с позиций ТКП, как снимается вырождение *d*-орбиталей в октаэдрическом поле с тетрагональным искажением.

**18.9.** Перечислите, от каких факторов зависит параметр расщепления кристаллическим полем ( $\Delta$ ). Как соотносятся  $\Delta_c$ ,  $\Delta_t$  и  $\Delta_o$ ?

**18.10.** Что такое энергия спаривания ( $P$ )? Каким должно быть соотношение величин  $\Delta$  и  $P$ , чтобы комплекс был: а) низкоспиновым; б) высокоспиновым?

**18.11.**

а) Расположите лиганды, приведенные в табл. 18.1, в порядке возрастания способности к расщеплению энергетических  $d$ -уровней, используя определенные спектроскопические величины параметра расщепления в поле лигандов ( $\Delta$ ) для ряда комплексов переходных металлов.

**Таблица 18.1.** Значения параметра расщепления в поле лигандов ( $\Delta$ )

Комплекс	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>	Комплекс	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>
[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2900	[Mn(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	25 920
[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3700	[MnCl <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	7500
[CoI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2800	[MnF <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	8400
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	11 110	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8500
[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	26 700	[Mn(NCS) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	8800
[CrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	13 800	[NiBr <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	7000
[CrF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	15 200	[NiCl <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	7200
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	17 400	[NiF <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	7300
[Cr(NCS) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	17 800	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8500
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	21 600	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	10 800

б) Какой физический смысл несет величина энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)? На основании данных табл. 18.1 вычислите значения ЭСКП (см<sup>-1</sup>) для [CrF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [NiF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.  
 в) Предположите, какие комплексы для Mn(+2) и Co(+2) будут высокоспиновыми, если для этих ионов  $P \approx 25000$  см<sup>-1</sup>.

**18.12.** Выразите ЭСКП через  $\Delta_o$  для высокоспиновых октаэдрических комплексов всех  $d^n$ -конфигураций центрального атома. Сопоставьте ЭСКП комплексов [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

**18.13.** Объясните с позиций ТКП различия между комплексными ионами, перечисленными ниже:

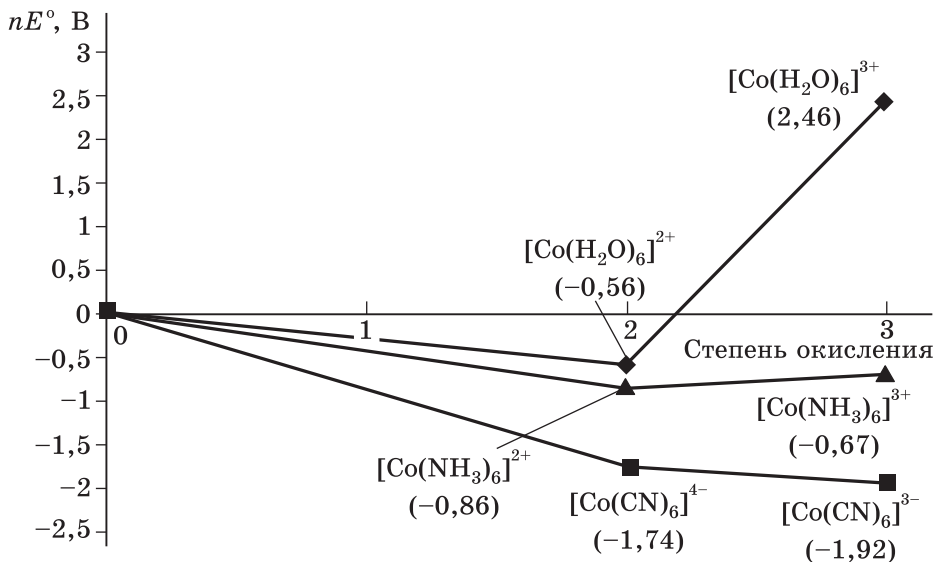
- в термодинамической устойчивости;
- в величине магнитного момента;
- в окраске;
- в геометрическом строении.

- 1)  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 3)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$
- 4)  $[\text{TiF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$
- 5)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 6)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$
- 7)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 8)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

**18.14.** Эффективный магнитный момент комплексного соединения  $[\text{MnF}_6]^{3-}$   $\mu_{\text{эфф}} \approx 4,90$  м. Б. Рассчитайте число неспаренных электронов в этом комплексе. Изобразите строение комплексного аниона и диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях марганца.

**18.15.** Эффективный магнитный момент железа  $\mu_{\text{эфф}} \approx 5,92$  м. Б. Рассчитайте число неспаренных электронов в этом комплексе. Какова степень окисления железа в нем и какое геометрическое строение может иметь эта комплексная частица? Нарисуйте диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях железа в предложенном комплексе.

**18.16.** Объясните причину различий в значениях стандартных электродных потенциалов  $E([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$ ,  $E([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Co})$ ,  $E([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ ,  $E([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Co})$ ,  $E([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Co})$  и  $E([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-})$ , используя диаграмму Фроста, приведенную на рис. 18.1.



**Рис. 18.1.** Диаграмма Фроста для комплексных ионов кобальта  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{x+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{x+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{y-}$  ( $x = 2, 3$ ;  $y = 3, 4$ )

**18.17.** Известно, что  $\Delta_r G^\circ$  реакции окисления одним и тем же окислителем 1 моль Fe до Fe(+2) в среде  $\text{CN}^-$  на 117 кДж меньше, чем  $\Delta_r G^\circ$  реакции окисления Fe до Fe(+2) в среде  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

- а) Напишите уравнения полуреакций окисления.
- б) Объясните разницу в значениях  $\Delta_r G^\circ$  этих реакций.
- в) Качественно ( $>$ ,  $<$ ,  $\approx$ ) сопоставьте  $K_{\text{уст}}$  оксалатного и цианидного комплексов железа(+2).
- г) Объясните разницу в термодинамической устойчивости этих комплексов с позиции ТКП.

**18.18.** При пропускании сернистого газа через водный раствор дихромата калия, содержащий избыток кислого фторида калия, образуется гексафторохромат(+3) калия.

- а) Напишите уравнение данной реакции.
- б) Аналогичные по составу фторидные комплексы образуют железо(+3) и кобальт(+3). Нарисуйте энергетические диаграммы  $d$ -орбиталей центральных атомов с позиции ТКП и вычислите значения ЭСКП. По этим данным оцените изменение термодинамической устойчивости в ряду фторидных комплексов  $\text{Cr}(+3)$ ,  $\text{Fe}(+3)$  и  $\text{Co}(+3)$ , учитывая значения  $\Delta_o$  этих комплексов — 181, 141 и 155 кДж/моль соответственно.
- в) Как меняется величина магнитного момента в ряду фторидных комплексов  $\text{Cr}(+3)$ ,  $\text{Fe}(+3)$  и  $\text{Co}(+3)$ ? Ответ подтвердите расчетом.
- г) Как меняется величина  $\Delta_o$  в ряду фторо-, аква- и цианооктаэдрических комплексов  $\text{Cr}(+3)$ ? Предложите объяснение.

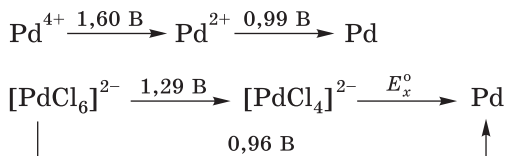
**18.19.** Для комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  параметр расщепления ( $\Delta_o$ ) и энергия спаривания электронов ( $P$ ) равны соответственно 161 кДж/моль и 357 кДж/моль.

- а) Запишите полную электронную конфигурацию центрального иона; определите тип этого комплекса — высоко- или низкоспиновый; применив положения ТКП, нарисуйте энергетическую диаграмму  $d$ -орбиталей центрального атома и вычислите значения ЭСКП.
- б) Рассчитайте эффективный магнитный момент комплекса (м. Б).
- в) Какой тип изомерии возможен для ионов  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — бидентатный лиганд)? Приведите формулы возможных изомеров.
- г) Укажите, у какого из комплексных ионов,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  или  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , энергия расщепления больше и объясните причину.

**18.20.** Растворение серебра в растворе цианида калия с выделением водорода при  $\text{pH} \leq 6,6$  термодинамически возможно. Напишите уравнение реакции и рассчитайте  $K_{\text{уст}}$  цианидного комплекса серебра, если  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$ . Активности  $\text{CN}^-$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  считайте равными 1.

## 18.21.

а) На основании диаграмм Латимера для палладия (рН 0):



- 1) рассчитайте значение  $E_x^\circ$ ;
- 2) определите, какой из комплексов,  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  или  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , будет образовываться при растворении металлического палладия в соляной кислоте при пропускании тока  $\text{Cl}_2$  (давление 1 атм), если  $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ . Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ .
- б) Будет ли  $\text{Pd}(+2)$  окисляться в водном растворе при пропускании тока  $\text{Cl}_2$  в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ .
- в) Комплекс  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  диамагнитен. Какое геометрическое строение имеет этот комплексный анион? Нарисуйте диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях палладия в указанном комплексе.

## 18.22.

- а) Запишите полные электронные конфигурации частиц  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .
- б) Для октаэдрической комплексной частицы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  параметр расщепления  $\Delta_o = 417,2 \text{ кДж/моль}$ , энергия спаривания  $P = 357,3 \text{ кДж/моль}$ . Для тетраэдрического иона  $[\text{FeCl}_4]^-$   $\Delta_t = 58,3 \text{ кДж/моль}$ . Применяя положения ТКП, нарисуйте энергетические диаграммы  $d$ -орбиталей центрального атома этих комплексных ионов и вычислите значения ЭСКП. Назовите наиболее устойчивый комплексный ион и рассчитайте для него эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ).
- в) Какой из указанных комплексов более лабилен? Ответ поясните.
- г) Приведите пример октаэдрического комплексного иона  $\text{Fe}(+3)$ , имеющего *гран*- и *ос*-изомеры. Изобразите схематически строение этих изомеров.

## 18.23.

- а) Для каких электронных конфигураций  $d^n$  низко- и высокоспиновых комплексов можно ожидать проявления эффекта Яна–Теллера в координационных соединениях?





## 19. Элементы 4 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 4 группы.
- Основные минералы и методы их переработки. Способы получения металлов и их свойства.
- Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений титана в разных степенях окисления.
- Получение основных соединений  $Ti(+4)$  и их поведение в растворах.
- Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений  $\Delta(+4)$  по группе.
- Комплексные соединения титана, циркония, гафния.
  - Комплексные соединения  $Ti(+3)$  и  $Ti(+4)$ .
  - Фторидные комплексные соединения титана, циркония, гафния; их применение.
  - Пероксокомплексы элементов 4 группы: методы получения и строение.

### Вопросы и задачи

**19.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 4 группы. Какие степени окисления проявляют эти элементы? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как изменяются атомные радиусы в ряду  $Ti-Zr-Hf$ ? Чем можно объяснить близость величин атомных и ионных радиусов циркония и гафния? Почему плотность металлического гафния в два раза превышает плотность циркония? На примерах нескольких реакций рассмотрите изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов  $\Delta(OH)_4$  в ряду  $Ti-Zr-Hf$  и между  $Ti(OH)_3-Ti(OH)_4$ .

**19.2.** Как в ряду  $Ti-Zr-Hf$  изменяется относительная устойчивость соединений с низкими степенями окисления? Ответ поясните на примерах реакций.

**19.3.** Из какого природного сырья получают титан в промышленности? Как его очищают? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**19.4.** Напишите уравнения реакций взаимодействия титана с соляной, плавиковой кислотами и со смесью азотной и плавиковой кислот.

**19.5.** Как в ряду Ti–Zr–Hf меняется активность металлов? Чем это можно объяснить? Как переводят металлические Zr и Hf в растворимое состояние? Каковы формы существования в растворах частиц, содержащих Ti–Zr–Hf? Приведите примеры.

**19.6.** Почему тетрахлорид титана «дымит» во влажном воздухе? Напишите уравнение реакции. Какие процессы происходят при взаимодействии с водой тетрахлоридов металлов подгруппы титана? Сравните взаимодействие с водой хлоридов Ti(+4) и Ti(+3).

**19.7.** Как можно перевести в растворимое состояние  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**19.8.** Какие координационные числа характерны для элементов 4 группы? Приведите примеры комплексов Ti(+3), Ti(+4) и Zr(+4), существующих в твердой фазе и в растворе.

**19.9.**

а) Как теория кристаллического поля (ТКП) объясняет различную окраску хлоридных растворов Ti(+3) и Ti(+4)? Изобразите энергетическую диаграмму  $d$ -орбиталей  $\text{Ti}^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Какой электронный переход ответственен за окраску хлоридного раствора Ti(+3)?

б) Наблюдается ли эффект Яна–Теллера в комплексах Ti(+3)? В каких еще электронных конфигурациях центрального атома он может проявляться?

**19.10.** Почему раствор Ti(+3) в соляной кислоте имеет синий цвет, а в серной — сине-фиолетовый?

**19.11.** Видимая часть спектра электромагнитного излучения находится в области длин волн от 3500 Å (фиолетовый) до 8000 Å (красный). Пользуясь этой шкалой и данными табл. 19.1, определите окраску комплексных соединений, если известно, что параметр энергии расщепления  $d$ -уровней в кристаллическом поле лигандов  $\Delta_o$  составляет 135,9 кДж/моль для  $[\text{TiBr}_6]^{3-}$ , 140,7 кДж/моль для  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ , 202,6 кДж/моль для  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ , 219,3 кДж/моль для  $[\text{Ti}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , 242 кДж/моль для  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Какой из перечисленных комплексов термодинамически наиболее устойчивый?

**Таблица 19.1.** Соответствие длины волны видимой области спектра, цвета поглощаемого излучения и дополнительного цвета

Длина волны поглощенного света, Å	8000–6200	6200–5800	5800–5600	5600–4900	4900–4300	4300–3500
Цвет поглощаемого излучения	зеленый	синий	фиолетовый	красный	оранжевый	желтый
Дополнительный цвет	красный	оранжевый	желтый	зеленый	синий	фиолетовый

**19.12.**

- а) Какие реакции используют для идентификации соединений  $Ti(+3)$  и  $Ti(+4)$  в водных растворах? Напишите соответствующие уравнения.
- б) Каков состав пероксидных соединений  $Ti(+4)$  в кислой, нейтральной и щелочной средах? Как окрашены эти растворы?

**19.13.** Сравните комплексные ионы  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  и  $[Zr(H_2O)_6]^{3+}$ .

- а) Укажите полное электронное строение центральных ионов в этих комплексах.
- б) Применив положения ТКП, нарисуйте энергетические диаграммы  $d$ -орбиталей центрального атома и вычислите значения ЭСКП.
- в) Определите, у какого из этих комплексов параметр расщепления ( $\Delta_o$ ) будет больше, объясните почему.
- г) Объясните причину различной окраски растворов, содержащих эти ионы.
- д) Рассчитайте эффективный магнитный момент этих комплексов (м. Б).
- е) Наблюдается ли эффект Яна–Теллера в этих комплексах? Какое искажение октаэдра (сплюснутый или вытянутый) можно ожидать у аквакомплекса  $Ti(+3)$ ?
- ж) С привлечением метода валентных связей изобразите диаграмму распределения электронов и укажите тип гибридизации орбиталей центральных атомов.
- з) Определите, инертными или лабильными будут эти ионы в реакциях обмена лигандами. На чем основывается ваше утверждение?

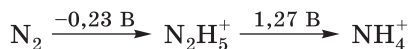
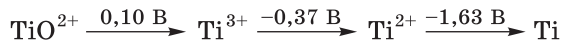
**19.14.** Смесь  $CaTiO_3$  и  $ZrSiO_4$  обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Предложите дальнейший путь разделения соединений титана и циркония, приводящий к получению чистых металлов. Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

**19.15.** В бюксе находится смесь  $TiO_2$  и  $PbO_2$ . Как отделить химическим путем соединения свинца и титана друг от друга? Приведите примеры реакций, демонстрирующих сходство и различие свойств соединений  $TiO_2$  и  $PbO_2$ . Используя в качестве исходного вещества рутил  $TiO_2$ , получите в виде индивидуального соединения  $(NH_4)_2[TiCl_6]$ . Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

**19.16.**

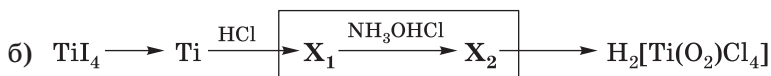
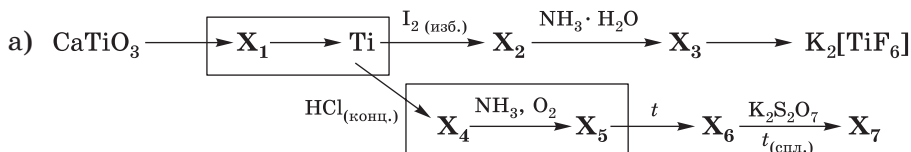
- а) Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия  $Ti^{3+}$  и  $N_2H_5Cl$  при  $pH\ 0$ . Используя приведенные ниже диа-

граммы Латимера (рН 0), определите термодинамически наиболее вероятные продукты взаимодействия. Ответ подтвердите расчетами  $E_r^\circ$  возможных реакций.



- б) Оцените устойчивость  $\text{Ti}^{+2}$  в водном растворе (рН 0) без доступа воздуха. Напишите уравнение соответствующей реакции. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G^\circ$ .
- в) Устойчив ли  $\text{Ti}^{3+}$  к диспропорционированию в водном растворе? Почему?
- г) Как в ряду  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Hf}$  изменяются окислительные свойства соединений данных элементов в высшей степени окисления? Приведите пример химической реакции с одним и тем же реагентом, подтверждающим данную тенденцию.

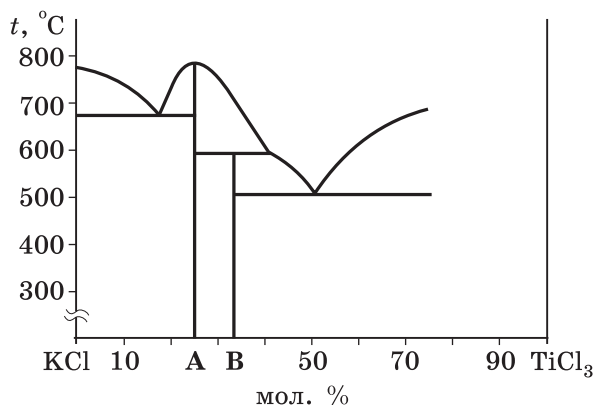
**19.17.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений и укажите условия их проведения; для выделенных стадий составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



**19.18.** Используя в качестве исходного вещества ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , получите в виде индивидуального соединения  $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Напишите уравнения всех предложенных реакций, укажите условия их проведения.

### 19.19.

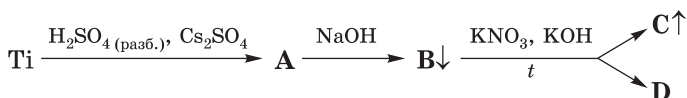
- а) Используя представленный на рис. 19.1 фрагмент фазовой диаграммы  $\text{KCl}-\text{TiCl}_3$ , определите:
- 1) состав образующихся в данной системе соединений **A** и **B**;
  - 2) состав (отразите химической формулой) конгруэнтно плавящегося соединения. Сделайте предположения о геометрии комплексных частиц, входящих в структуру этой фазы;
  - 3) фазы, присутствующие в равновесном образце при  $600^\circ\text{C}$ , приготовленном из 2,98 г  $\text{KCl}$  и 1,54 г  $\text{TiCl}_3$ .
- б) Предложите способ получения  $\alpha\text{-TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , используя в качестве единственного источника титана соединение **A**.



**Рис. 19.1.** Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{KCl} - \text{TiCl}_3$

**19.20.** В трех пробирках находятся растворы  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{TiOSO}_4$ . Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки, а также схему получения  $\text{TiCl}_4$ , используя в качестве исходного вещества  $\text{TiOSO}_4$ . Напишите уравнения этих реакций и укажите условия их проведения.

**19.21.** Используя приведенную схему:



- определите соединения **A**, **B**, **C** и **D**. Учитывая, что в соединении **A**, выделяющемся при охлаждении раствора, катионы  $\text{Ti}^{n+}$  и  $\text{Cs}^+$  окружены только атомами кислорода из молекул кристаллизационной воды, напишите уравнения всех упомянутых реакций;
- определите степень окисления титана в соединении **A**;
- запишите полную электронную конфигурацию центрального иона  $\text{Ti}^{n+}$  в соединении **A**;
- с позиций ТКП изобразите энергетическую диаграмму  $d$ -орбиталей центрального иона  $\text{Ti}^{n+}$  в соединении **A** и вычислите значения ЭСКП;
- рассчитайте эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}}$ .

## 20. Элементы 5 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 5 группы.
- Основные минералы и методы их переработки. Способы получения металлов и их свойства.
- Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений ванадия в разных степенях окисления.
- Формы существования в водных растворах частиц, содержащих  $V(+5)$  и  $V(+4)$ .
- Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений  $\Delta(+5)$  по группе.
- Галогениды элементов 5 группы.
- Соединения ванадия, ниобия и тантала в низших степенях окисления. Кластеры.
- Комплексные соединения ванадия в разных степенях окисления. Получение, устойчивость.
- Пероксокомплексы элементов 5 группы: строение, получение, свойства.

### Вопросы и задачи

**20.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 5 группы. Какие степени окисления проявляют эти элементы? Приведите примеры. Как в ряду  $V-Nb-Ta$  изменяются атомные радиусы? Чем можно объяснить близость величин атомных и ионных радиусов ниобия и тантала? На примерах нескольких реакций рассмотрите изменение кислотно-основных свойств  $\Delta_2O_5 \cdot xH_2O$  в рядах:

а)  $V-Nb-Ta$ ;

б)  $V(OH)_2-V(OH)_3-VO(OH)_2-V_2O_5 \cdot xH_2O$ .

**20.2.** Как в ряду  $V-Nb-Ta$  изменяется относительная устойчивость соединений элементов с низшими положительными степенями окисления? Ответ поясните на примерах реакций.

**20.3.**

- а) Как в ряду  $V-Nb-Ta$  изменяются окислительные свойства элементов в высшей степени окисления? В качестве примера приведите химическую реакцию с одним и тем же реагентом.
- б) Какие продукты образуются при хлорировании простых веществ  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

**20.4.** Из какого природного сырья получают ванадий в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**20.5.** Взаимодействует ли ванадий с растворами кислот и щелочей? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**20.6.** Какое вещество образуется при взаимодействии паров тетрахлорида углерода с нагретым до красного каления порошком  $V_2O_5$ ? Как получить оксохлорид ванадия(+5)? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**20.7.** Как селективно можно получить растворы соединений  $V(+2)$ ,  $V(+3)$ ,  $V(+4)$ ,  $V(+5)$  из металлического ванадия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**20.8.** Почему из спиртового раствора  $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$  при добавлении раствора  $AgNO_3$  осаждается в виде хлорида серебра только  $\frac{1}{7}$  часть хлора, входящего в состав исходного кристаллогидрата? Какое строение имеет катион данного соединения?

**20.9.** Сплав, содержащий  $Ti$  и  $V$ , обработали смесью плавиковой и азотной кислот. Напишите уравнения реакции и предложите дальнейший путь разделения соединений титана и ванадия с целью получения  $(NH_4)_2[TiCl_6]$  и  $(NH_4)_3VF_6$ . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций и укажите условия их протекания.

**20.10.** При пропускании  $SO_2$  через подкисленный раствор ванадата калия наблюдается интенсивное синее окрашивание раствора. Такое же количество раствора ванадата при восстановлении цинком становится фиолетовым. При смешении этих растворов окраска становится зеленой. Объясните наблюдаемые эффекты. Какой из растворов является окислителем, а какой — восстановителем? Напишите ионные уравнения всех реакций.

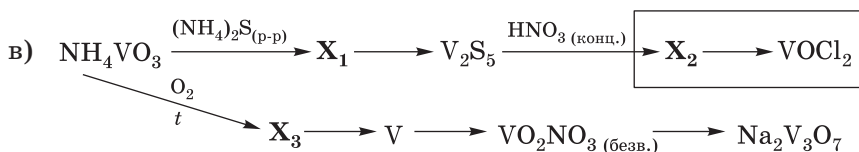
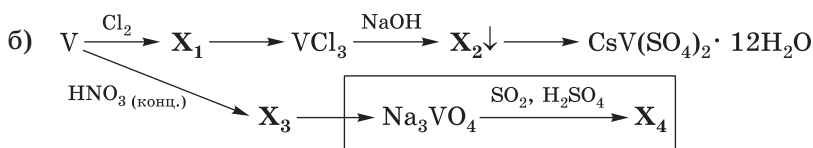
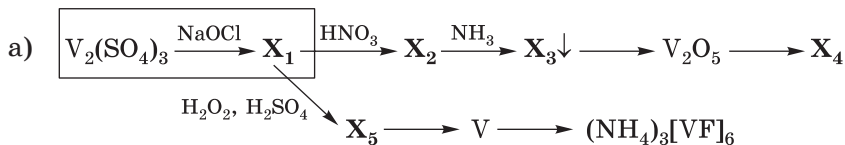
**20.11.** Имеется водный раствор, который, по предположению, содержит смесь  $VO_4^{3-}$  и  $PO_4^{3-}$ . Какими реакциями можно это подтвердить? Приведите примеры, подтверждающие сходство и различие в свойствах анионов  $VO_4^{3-}$  и  $PO_4^{3-}$ .

**20.12.** При восстановлении  $NbCl_5$  при помощи металлического кадмия образуется соединение  $Nb_xCl_y$ , содержащее 47,1 масс.% хлора. При добавлении к раствору, содержащему 10,55 г  $Nb_xCl_y$ , избытка раствора  $AgNO_3$  образуется 2,87 г белого творожистого осадка. Определите состав хлорида  $Nb_xCl_y$ , а также состав его катионного кластера  $Nb_zCl_t^{m+}$ . Оцените величину магнитного момента этого соединения. Напишите уравнения всех реакций.

**20.13.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений, используя минимальное число стадий. Укажите

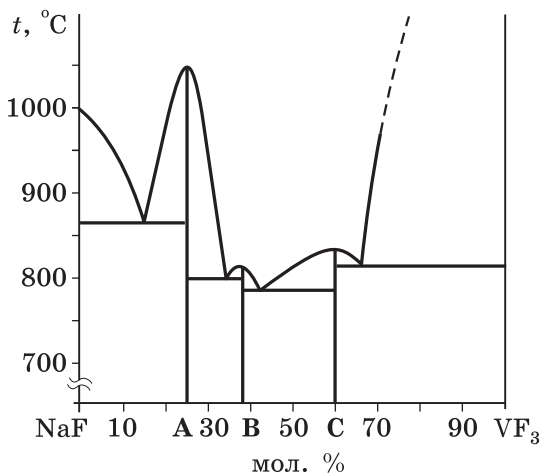


условия их проведения. Для выделенных стадий составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



**20.14.** Используя представленную на рис. 20.1 фазовую диаграмму системы  $NaF - VF_3$ , определите:

а) состав (химическую формулу) наиболее тугоплавкого соединения, образующегося в данной системе;

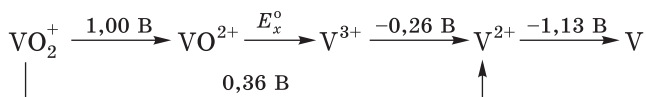


**Рис. 20.1.** Фазовая диаграмма системы  $NaF - VF_3$

б) возможность выделения кристаллов фазы А при 850 °С из расплава, полученного нагреванием смеси, состоящей из 2,98 г NaF и 1,57 г  $VF_3$ . Какие фазы будут находиться в равновесии в этой точке (укажите ее на фазовой диаграмме).

- в) Сделайте предположение об окраске соединения **A** и геометрии комплексных частиц, входящих в структуру этой фазы.

**20.15.** На основании диаграммы Латимера (pH 0):



- а) рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;  
 б) оцените термодинамическую возможность диспропорционирования  $\text{VO}^{2+}$  в водном растворе (pH 0) на  $\text{VO}_2^+$  и  $\text{V}^{3+}$  (ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G^\circ$ );  
 в) предположите на основании расчета  $\Delta_r G^\circ$ , будет ли  $\text{VOCl}_2$  в растворе восстанавливаться солянокислым раствором хлорида олова(+2) при pH 0, если  $E^\circ(\text{SnCl}_6^{2-}/\text{SnCl}_4^{2-}) = 0,14 \text{ В}$ . Напишите уравнение реакции.

**20.16.** В двух пробирках находятся серноокислые растворы  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{VSO}_4$ . Предложите химический способ определения содержания каждой пробирки. Напишите уравнения всех реакций.

**20.17.** Предложите схему получения  $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , используя в качестве источника ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

**20.18.** Используя в качестве исходного вещества патронит  $\text{V}(\text{S}_2)_2$ , предложите схему получения в виде индивидуального соединения: а)  $\text{VCl}_4$ ; б)  $\text{VCl}_3$ ; в)  $\text{VCl}_2$ . Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

**20.19.**

- а) Для октаэдрического  $[\text{VCl}_6]^{3-}$  и тетраэдрического  $[\text{VCl}_4]^-$  комплексных ионов:
- 1) запишите полные электронные конфигурации центральных ионов;
  - 2) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центральных ионов, используя положения теории кристаллического поля (ТКП);
  - 3) определите, у какого из этих ионов величина параметра расщепления ( $\Delta$ ) больше, объясните причину;
  - 4) вычислите значения ЭСКП;
  - 5) отталкиваясь от вышеприведенных ответов, укажите на более термодинамически устойчивый ион.
- б) Рассчитайте эффективный магнитный момент (чисто спиновой составляющей) иона  $[\text{VCl}_4]^-$ .

## 20.20.

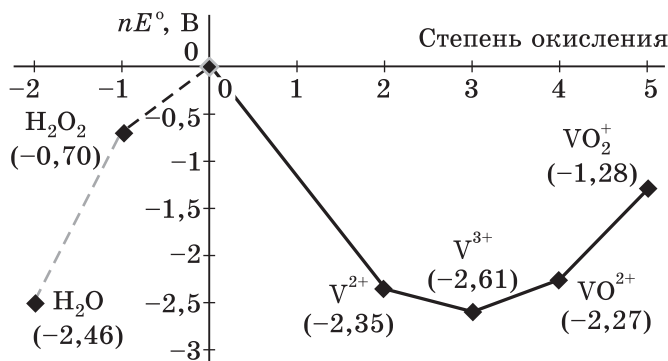
- а) Для комплексных ионов  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ :
- 1) запишите полные электронные конфигурации центральных ионов;
  - 2) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центральных ионов, используя положения ТКП;
  - 3) сопоставьте величины их параметров расщепления ( $\Delta$ );
  - 4) вычислите значения ЭСКП и расположите ионы в ряд по увеличению их термодинамической устойчивости.
- б) Рассчитайте эффективный магнитный момент иона  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Опишите строение данного иона, используя метод валентных связей. Укажите тип гибридизации.
- в) Изобразите все изомеры комплексной частицы  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ .

**20.21.** На рис. 20.1 приведена диаграмма Фроста для ванадия и кислорода при pH 0.

- а) Оцените устойчивость  $\text{V}(+2)$  в водном растворе (pH 0) без доступа воздуха. Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ .
- б) Будет ли  $\text{V}(+2)$  устойчивым к диспропорционированию в кислой среде? Ответ поясните.
- в) Определите термодинамическую возможность взаимодействия  $\text{VO}^{2+}$  с  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  при pH 0, используя следующую диаграмму:



Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ . Напишите уравнение реакции.



**Рис. 20.1.** Диаграмма Фроста для ванадия (сплошная линия) и кислорода (штриховая) при pH 0

## 21. Элементы 6 группы

### План семинара (2 занятия)

- Сравнительная характеристика элементов 6 группы.
- Основные минералы и методы их переработки. Способы получения металлов и их свойства.
- Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений хрома в разных степенях окисления.
- Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений для Э(+6) по группе.
- Формы существования в водных растворах частиц, содержащих Э(+6).
- Полиоксометаллаты: получение, строение и свойства.
- Галогениды элементов 6 группы.
- Окислительно-восстановительные свойства соединений молибдена в разных степенях окисления.
- Соединения элементов 6 группы низших степеней окисления. Кластеры. Карбонилы. Молибденовые и вольфрамовые сини. Вольфрамовые бронзы.
- Комплексные соединения хрома, молибдена, вольфрама. Инертность и гидратная изомерия комплексов хрома(+3). Пероксокомплексы: строение, получение, свойства. Тиосоли молибдена и вольфрама.

### Вопросы и задачи

**21.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 6 группы. Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соединений в различных степенях окисления. Как в ряду Cr–Mo–W меняются радиусы атомов, их электроотрицательность, первый и шестой потенциалы ионизации?

**21.2.** Как в ряду Cr–Mo–W меняется химическая активность металлов? Чем это можно объяснить? Подтвердите ответ значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Сопоставьте химическую активность вольфрама и хрома на нескольких примерах химических реакций. Вступают ли перечисленные металлы в реакции: с растворами кислот-неокислителей; с растворами кислот-окислителей; с растворами щелочей; с расплавами щелочей?

**21.3.** В какой форме в водных растворах существуют Cr(+6) и Mo(+6)? Как влияет реакция среды раствора на устойчивость данных форм? В виде каких частиц в водном растворе устойчивы ионы, содержащие молибден и хром в низких степенях окисления? Приведите соответствующие примеры.

**21.4.** Можно ли получить молибден и вольфрам восстановлением их оксидов углем? Что получается в результате этих реакций? К какому типу карбидов относятся карбиды молибдена и вольфрама? Почему из карбида вольфрама изготавливают режущие части сверл, которые применяются для обработки кирпича и бетона?

**21.5.**

- а) Как можно получить безводный хлорид хрома(+3). Какого он цвета, легко ли растворяется в воде? Как можно перевести безводный хлорид хрома(+3) в раствор?
- б) Объясните, почему водные растворы трихлорида хрома могут иметь различную окраску. Проведите соответствие между составом комплексных частиц и цветом растворов. Какие типы изомерии можно ожидать для молекул гидратов хлорида хрома(+3)?

**21.6.**

- а) Что можно сказать о строении хромокалиевых квасцов по их окраске? Как изменяется цвет раствора хромокалиевых квасцов при нагревании и чем это можно объяснить? Как изменяется при этом pH раствора? Напишите уравнение реакции.
- б) Рассчитайте pH 1%-го раствора хромокалиевых квасцов, считая, что гидролиз протекает только по первой ступени, используя следующие данные:

$$K_{b3}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1,02 \cdot 10^{-10}, \quad d = 1 \text{ г/мл.}$$

**21.7.** Для комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :

- 1) напишите электронные конфигурации центральных ионов;
- 2) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центральных ионов, используя положения теории кристаллического поля (ТКП);
- 3) вычислите значения ЭСКП и дайте обоснованный ответ, какой из них термодинамически более устойчив;
- 4) сравните кинетическую устойчивость;
- 5) объясните геометрию частиц (искажены ли их полиэдры, и почему).

**21.8.**

- а) Для комплексных ионов  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  и  $[Mo(CN)_6]^{3-}$ :
- 1) напишите полные электронные конфигурации центральных ионов;
  - 2) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центральных ионов, используя положения ТКП;
  - 3) сопоставьте величины их параметров расщепления ( $\Delta_o$ );
  - 4) вычислите значения ЭСКП для каждого из этих ионов и расположите ионы в порядке увеличения их термодинамической устойчивости.
- б) Рассчитайте эффективный магнитный момент иона  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ . Опишите строение данного иона, используя метод валентных связей (укажите тип гибридизации).
- в) Изобразите изомеры комплексной частицы  $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ .

**21.9.** Напишите химические формулы хлорида гексаамминхрома(+2) и хлорида хлоропентаамминхрома(+3).

- а) Рассчитайте величины ЭСКП этих комплексов, если для первого  $\mu_{эфф} = 4,90$  м. Б, а для второго  $\mu_{эфф} = 3,87$  м. Б.
- б) На основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость комплексов.
- в) Изобразите структурно-графические формулы изомеров дихлоротетраамминхрома(+3).
- г) Предложите способ разрушения трихлоротриамминхрома(+3).

**21.10.** Какие соединения образуются при взаимодействии галогенов с металлами 6 группы? Почему для соединений вольфрама характерны более высокие степени окисления? Напишите уравнения реакций металлических хрома, молибдена и вольфрама с галогенами. Как можно получить галогениды данных металлов в низких степенях окисления?

**21.11.** Почему для молибдена и вольфрама более характерно образование кластерных соединений, чем для хрома? Приведите примеры кластерных соединений хрома, молибдена и вольфрама.

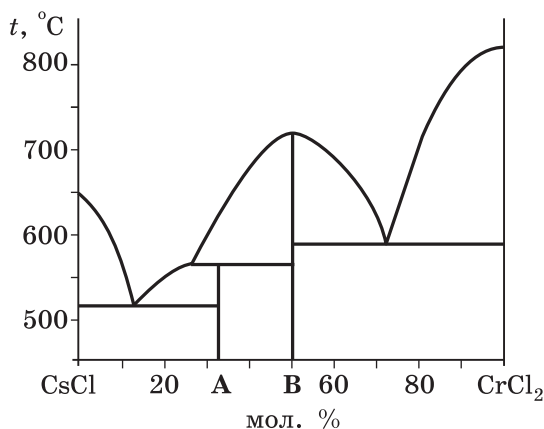
**21.12.** Тетрахлорид вольфрама при нагревании до  $500^\circ\text{C}$  в токе азота диспропорционирует. После отгонки летучего соединения остается светло-серый порошок состава  $W_xCl_y$ , содержащий 27,9 масс.% хлора. Если к раствору, содержащему 15,29 г (0,01 моль)  $W_xCl_y$ , добавить избыток  $AgNO_3$ , выпадает 5,74 г белого осадка.

- а) Определите состав и предложите строение  $W_xCl_y$ .
- б) Оцените его эффективный магнитный момент.
- в) Напишите уравнения всех упомянутых реакций.



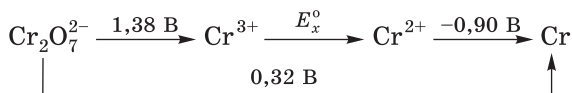
**21.16.** Используя приведенную на рис. 21.1 фазовую диаграмму системы  $\text{CsCl} - \text{CrCl}_2$ :

- определите состав (химическую формулу) образующихся в системе соединений **A** и **B**;
- укажите на диаграмме области, в которых вещество **B** находится в равновесии с расплавом;
- изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях для иона  $\text{Cr}^{2+}$  в соединении **B**, если известно, что он занимает октаэдрические пустоты в анионной подрешетке;
- предположите, будут ли одинаковыми длины связи  $\text{Cr}-\text{Cl}$  в соединении **B**. Ответ поясните.



**Рис. 21.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{CsCl} - \text{CrCl}_2$

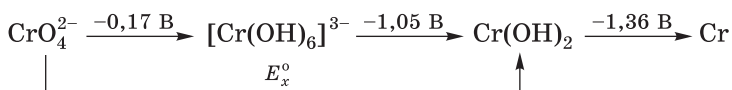
**21.17.** На основании диаграммы Латимера для хрома (рН 0):



- рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- оцените термодинамическую возможность диспропорционирования  $\text{Cr}^{3+}$  в водном растворе при рН 0 на  $\text{Cr}(+6)$  и  $\text{Cr}(+2)$  (ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ );
- на основании расчета  $\Delta_r G_{298}^\circ$  сделайте предположение о устойчивости иона  $\text{Cr}^{2+}$  в водном растворе при рН 0. Напишите уравнение реакции. Как влияет изменение рН на значение  $\Delta_r G_{298}^\circ$  реакции? Ответ обоснуйте;
- предположите возможность реакции сопропорционирования металлического хрома с раствором соли хрома(+3) в стандартных условиях. Ответ аргументируйте.



**21.18.** На основании диаграммы Латимера для хрома (pH 14):



- рассчитайте значение  $E_x^\circ$ ;
- оцените термодинамическую возможность сопропорционирования  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  в водном растворе при pH 14. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- предположите возможность самопроизвольного протекания реакции восстановления хромат-ионов металлическим хромом до гидроксида хрома(+2) при pH 14.

**21.19.**

- В каком растворе легче окислить соединения хрома(+2) до соединений хрома(+3) — в водном кислом растворе или же в водном растворе, содержащем цианид-ионы? Для ответа на вопрос используйте приведенные ниже диаграммы.



- Вычислите значение ЭСКП для каждого комплексного иона. Для какой пары комплексов — аква или цианидных — термодинамическая устойчивость комплексов будет различаться в большей степени? Как можно объяснить данный факт, используя представления ТКП?
- Используя приведенные значения стандартных электродных потенциалов, рассчитайте соотношение констант устойчивости цианидных комплексов хрома.

**21.20.** Постройте диаграмму Фроста, используя данные, приведенные ниже.

При pH 0:



При pH 14:



Используя построенную диаграмму, сравните:

- окислительную способность Mo(+6) и W(+6) в щелочной среде;
- термодинамическую устойчивость MoO<sub>2</sub> и WO<sub>2</sub> к диспропорционированию при pH 14;
- окислительную способность Mo(+6) в кислой и щелочной средах. Напишите уравнения реакций, демонстрирующих различие в окислительных свойствах соединений Mo(+6) в кислой и щелочной средах.

**21.21.** Рассчитайте  $\Delta_r G_{1050}^\circ$  для следующих превращений:



Считайте, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры. Для расчетов используйте термодинамические данные, приведенные в таблице:

	W	WO <sub>3</sub>	WC	C	CO <sub>(г)</sub>
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	-842,7	-41,0	0	-110,5
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	32,7	75,9	35,0	5,7	197,6

	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2(г)</sub>	H <sub>2O(г)</sub>
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	-1676,0	0	-241,8
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	28,4	50,9	130,5	188,7

На основании полученных результатов дайте ответы на следующие вопросы.

- Образование какого продукта термодинамически более выгодно при восстановлении оксида вольфрама углеродом [см. реакции (1), (2)]?
- Можно ли восстановить вольфрам алюминием [реакция (3)]? Если да, то почему таким образом не проводят восстановление вольфрама?
- Возможно ли восстановление вольфрама водородом при 1050 К [реакция (4)]? Рассчитайте равновесный состав (мольные доли паров воды и водорода) в этой системе при данной температуре.

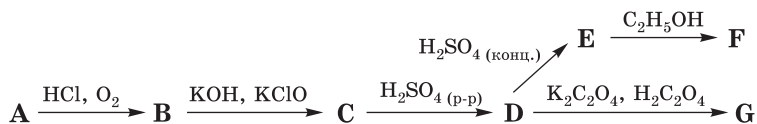
**21.22.** Смесь порошков металлов Mo, Cr и Al сплавляли с хлоратом калия и гидроксидом калия, а затем растворили в воде. Предложите способ выделения из полученного раствора молибдена в виде MoS<sub>2</sub>, хрома в виде металла. Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

**21.23.** В трех бюксах находятся твердые вещества разных оттенков красного цвета:  $V_2O_5 \cdot xH_2O$ ,  $CrO_3$  и  $(NH_4)_2MoS_4$ . Предложите химический способ определения содержимого каждого бюкса, а также схему получения  $(NH_4)_2MoS_4$ , используя в качестве исходного вещества  $MoS_2$ . Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

**21.24.** В трех пробирках находятся растворы  $Na_6V_{10}O_{28}$ ,  $H_2[TiO_2Cl_4]$  и неизвестного вещества **X**, практически неразличимые по цвету. При добавлении в каждую пробирку раствора щелочи цвет содержимого меняется. При этом оранжевый раствор вещества **X** становится желтым раствором вещества **Y**. При пропускании в подкисленный раствор вещества **X** диоксида серы цвет раствора изменяется, и при охлаждении полученного раствора образуются кристаллы фиолетового цвета. Определите составы веществ **X** и **Y**. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки, используя характерные реакции для соединений элементов 4, 5, 6 групп Периодической таблицы. Напишите уравнения всех предложенных вами и упомянутых в задании химических реакций.

**21.25.** При растворении серебристого металла **A** в соляной кислоте в присутствии кислорода образуется зеленый раствор вещества **B**. Добавление к раствору **B** гидроксида и гипохлорита калия приводит к образованию желтого раствора вещества **C**, при подкислении которого серной кислотой окраска меняется на оранжевую (раствор вещества **D**). Добавление концентрированной серной кислоты к насыщенному раствору **D** приводит к образованию красного кристаллического вещества **E**, которое с воспламенением реагирует с этиловым спиртом с образованием твердого вещества **F** зеленого цвета. При взаимодействии **D** с оксалатом калия и щавелевой кислотой образуются темно-зеленые, практически черные кристаллы вещества **G** (имеющего оптические изомеры).

Определите неизвестные вещества **A–G**. Напишите уравнения всех реакций.



## 22. Элементы 7 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 7 группы.
- Простые вещества. Способы получения металлов и их свойства.
- Оксиды элементов 7 группы. Условия получения. Строение и свойства.
- Кисотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в различных степенях окисления.
- Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений  $\text{Э}(+7)$  в ряду Mn, Tc, Re. Устойчивость, окраска и взаимные превращения комплексных соединений  $\text{Mn}(+2)$  и  $\text{Mn}(+3)$ .
- Комплексные соединения Mn, Tc, Re. Строение и свойства.
- Изменение окислительно-восстановительных свойств соединений Mn, Tc, Re в различных степенях окисления при комплексообразовании.
- Кластерные соединения. Сравнение кластерных соединений элементов 5, 6 и 7 групп.

### Вопросы и задачи

**22.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 7 группы. Как меняется атомный радиус в ряду Mn–Tc–Re? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений.

**22.2.** При нагревании на воздухе металлических марганца, технеция и рения образуются  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Какой вывод об устойчивости степеней окисления элементов можно сделать на основании этого факта? Напишите уравнения реакций. Какова летучесть образующихся оксидов?

**22.3.** При нагревании в атмосфере чистого хлора металлических марганца, технеция и рения образуются  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{TcCl}_4$  и  $\text{ReCl}_5$ . Напишите уравнения реакций. Какова причина проявления различных степеней окисления этих элементов в хлоридах?

**22.4.** В соединении  $\text{MnO}(\text{OH})$  из шести межатомных расстояний между атомами марганца и кислорода два имеют длину 2,3 Å, а четыре — 1,85–1,92 Å. Используя представления теории кристаллического поля (ТКП), объясните эти экспериментальные данные.

**22.5.** Сопоставьте кислотно-основные свойства в ряду соединений  $\text{Mn}(+2)$ – $\text{Mn}(+4)$ – $\text{Mn}(+7)$ . Ответ поясните.

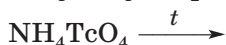
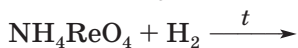
**22.6.** Предложите схему получения перманганата калия и дигидрата сульфата марганца(+2) из пиролюзита. Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

**22.7.** При барботировании воздуха через раствор соли двухвалентного марганца при избытке  $\text{CN}^-$ -ионов происходит изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции. Объясните явление.

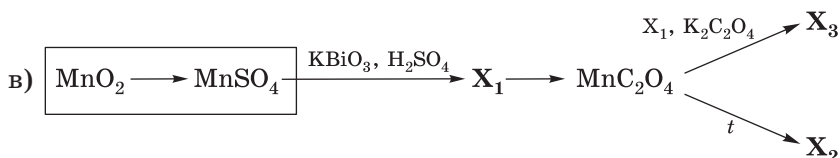
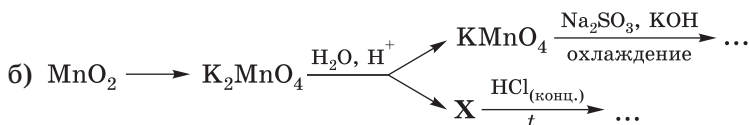
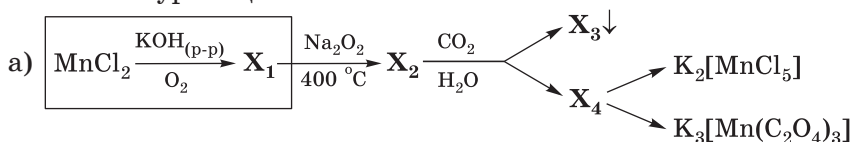
**22.8.** Известно, что карбонил марганца обладает диамагнитными свойствами. Напишите его формулу. Какова структура этого соединения?

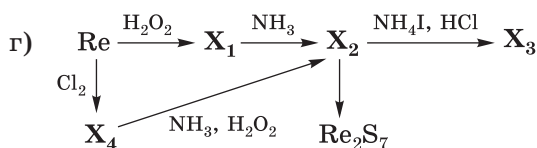
**22.9.** Пентахлорид рения разлагается при нагревании с выделением хлора. Получившееся соединение **A** (темные красно-коричневые кристаллы) взаимодействуют с  $\text{KCl}$  в присутствии концентрированной  $\text{HCl}$  с образованием красных диамагнитных кристаллов **B**, содержащих рений, хлор (38,7 масс.%) и калий (10,6 масс.%). Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Определите состав веществ **A** и **B**, если известно, что молярная масса **B** составляет 1101,6 г/моль.

**22.10.** Закончите уравнения следующих реакций:

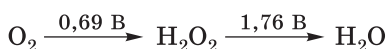
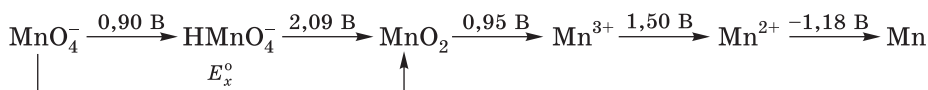


**22.11.** Напишите уравнения реакций, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения предложенных вами реакций. Для выделенных стадий составьте электронно-ионные уравнения полуреакций.



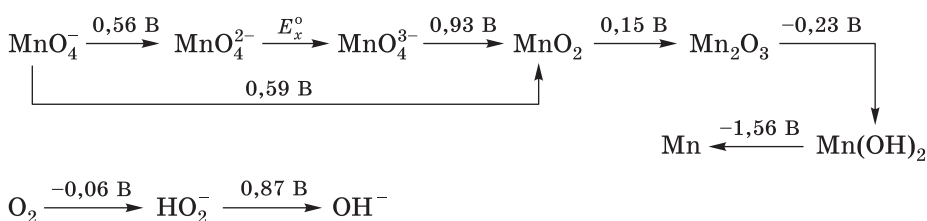


**22.12.** На основании приведенных диаграмм Латимера (pH 0):



- 1) рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- 2) определите формы марганца, которые в кислой среде будут диспропорционировать на его соединения в ближайших степенях окисления Mn (ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ );
- 3) оцените возможность реакции  $\text{MnO}_4^-$  с растворителем с образованием  $\text{MnO}_2$  при pH 2. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ . Напишите уравнение возможной реакции. Считайте активности всех ионов в растворе, кроме  $\text{H}^+$ , равными 1.

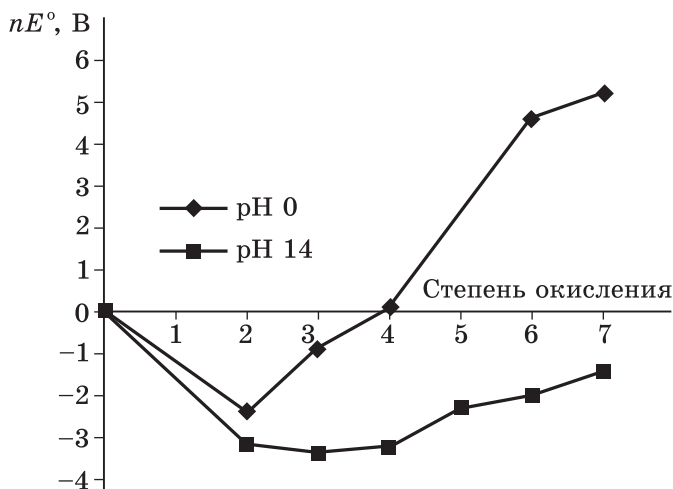
**22.13.** На основании приведенных диаграмм Латимера (pH 14):



- 1) рассчитайте неизвестное значение  $E_x^\circ$ ;
- 2) оцените термодинамическую возможность диспропорционирования  $\text{MnO}_4^{3-}$  в водном растворе (pH 14) без доступа воздуха на Mn(+6) и Mn(+4). Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- 3) определите термодинамическую возможность восстановления  $\text{KMnO}_4$  в растворе до  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  сульфитом натрия при pH 12, если  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0,94 \text{ В}$  (pH 14). Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ . Напишите уравнение соответствующей реакции в ионной форме. Считайте активности всех остальных ионов в растворе, кроме  $\text{OH}^-$ , равными 1;
- 4) определите, будет ли  $\text{MnO}_4^{2-}$  реагировать с растворителем с образованием  $\text{MnO}_2$  при pH 10. Напишите уравнение соответствующей реакции. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ . Считайте активности всех ионов, кроме  $\text{OH}^-$ , равными 1.

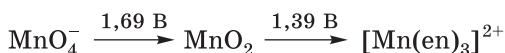
**22.14.** На основании диаграммы Фроста, приведенной на рис. 22.1:

- перечислите формы марганца, которые будут устойчивы к диспропорционированию в стандартных условиях;
- проведите сравнение окислительных свойств  $\text{Mn}(+6)$  и  $\text{Mn}(+7)$  при pH 0;
- предположите, в какой среде — кислой или щелочной —  $\text{MnO}_4^-$  является более сильным окислителем.



**Рис. 22.1.** Диаграмма Фроста для марганца при pH 0 и pH 14

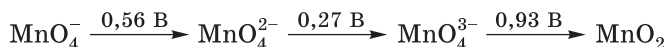
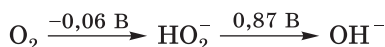
**22.15.** На основании диаграммы Латимера для марганца (pH 0):



- предскажите возможность взаимодействия  $\text{Mn}(+2)$  с перманганатом калия с образованием оксида марганца(+4) в водном растворе в присутствии этилендиамина (en) в стандартных условиях. Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
- изобразите энергетическую диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона  $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$  с позиций ТКП и вычислите значение ЭСКП, если  $\Delta_o = 260$  кДж/моль,  $P = 285,0$  кДж/моль. Рассчитайте величину эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ );
- определите тип изомерии, характерный для комплексной частицы  $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ . Нарисуйте все возможные изомеры.

**22.16.** Какие продукты получаются при восстановлении  $\text{KMnO}_4$  сульфитом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах? Напишите уравнения реакций.

**22.17.** На основании диаграмм Латимера (pH 14):



- определите термодинамическую устойчивость  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{MnO}_4^-$  в водном растворе к среде растворителя при pH 14 (ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r E_{298}^\circ$ );
- укажите, как изменяются окислительные свойства в ряду  $\text{MnO}_4^- - \text{TcO}_4^- - \text{ReO}_4^-$  в щелочной среде. Какой из ионов состава  $\text{MO}_4^-$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) является наиболее сильным окислителем и почему? Ответ поясните на примерах реакций  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$  с одним и тем же восстановителем.

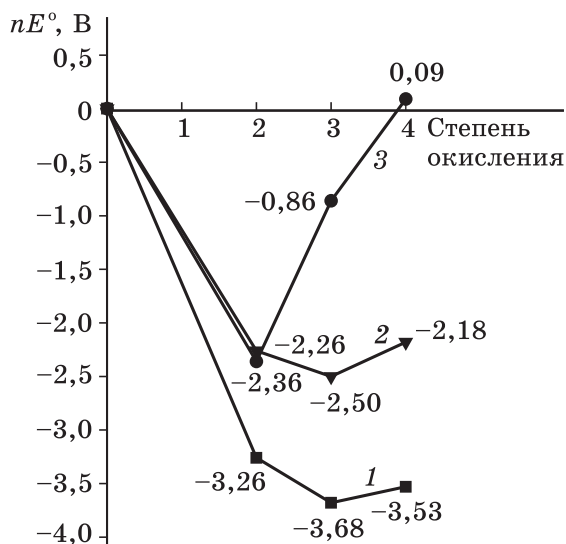
**22.18.** В растворе находится смесь  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

- Докажите химическим путем наличие в растворе ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- Напишите уравнения двух реакций, иллюстрирующих сходство в химическом поведении ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**22.19.**

- Укажите, как меняется окислительная способность в ряду соединений  $\text{Mn}(+4) - \text{V}(+4) - \text{Ti}(+4)$ . Напишите уравнения реакций:
  - $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_2$  и  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  с подкисленным раствором  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ ;
  - $\text{MnO}_2$  и  $\text{VO}(\text{OH})_2$  с концентрированной  $\text{HCl}$ .
- Сравните устойчивость к диспропорционированию соединений  $\text{Mn}(+3)$  и  $\text{V}(+3)$  в кислой среде. Напишите уравнения реакций  $\text{MnO}(\text{OH})$  и  $\text{VO}(\text{OH})$  с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- На рис. 22.2 представлен фрагмент диаграммы Фроста для  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Ti}$  (pH 0). Установите принадлежность линии 1, 2, 3 каждому из элементов на этой диаграмме. Ответ поясните.
- Устойчив ли к окислению кислородом ( $p(\text{O}_2) = 1$  атм) раствор соли  $\text{Mn}(+3)$  при pH 0, если  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ ? Напишите уравнение реакции, рассчитайте  $E_r^\circ$ .
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно различить практически бесцветные растворы  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{TiOSO}_4$ .





**Рис. 22.2.** Диаграмма Фроста для марганца, ванадия и титана (рН 0)

**22.20.** Для комплексных ионов  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  и  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ :

- запишите полные электронные конфигурации центральных ионов;
- изобразите энергетические диаграммы распределения электронов по  $d$ -орбиталям центральных ионов с позиций ТКП;
- укажите, у какого из этих комплексных ионов параметр расщепления ( $\Delta_o$ ) больше (ответ поясните);
- вычислите значения ЭСКП для каждого комплексного иона;
- на основании пунктов в) и г) объясните, какой из этих комплексных ионов термодинамически более устойчив;
- рассчитайте величину эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) иона  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ .

**22.21.** При растворении марганца в серной кислоте образуется практически бесцветный раствор (напишите уравнение реакции). Если к полученному раствору добавить насыщенный раствор KSCN, из образовавшегося раствора может быть выделен гексароданоманганат(+2) калия (**A**).

- Напишите уравнение реакции.
- Какой тип изомерии возможен для комплексного иона соединения **A**? Приведите формулы всех изомеров.
- Для комплексного иона соединения **A**:
  - запишите полную электронную конфигурацию центрального иона;

- 2) учитывая, что эффективный магнитный момент комплексной частицы  $\mu_{\text{эфф}} \approx 5,92$  м. Б, определите тип комплекса (высоко- или низкоспиновый) и число неспаренных электронов;
  - 3) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона и вычислите значение ЭСКП.
- г) Укажите, аргументируя ответ, у какого из комплексных ионов параметр расщепления ( $\Delta_o$ ) больше:
- 1)  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;
  - 2)  $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .

**22.22.** При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с концентрированной  $\text{HCl}$  в присутствии  $\text{KCl}$  в водном растворе может образоваться гексахлорманганат(+4) калия.

- а) Напишите уравнение реакции.
- б) Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона:
  - 1) запишите полную электронную конфигурацию центрального иона;
  - 2) изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона и вычислите значение ЭСКП;
  - 3) сравните величины ЭСКП и магнитного момента для комплексов  $[\text{MnCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ , укажите причины различия;
  - 4) рассчитайте значения магнитного момента (м. Б) для комплексов  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ .

**22.23.** При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с щавелевой кислотой в присутствии оксалата калия в водном растворе образуется триоксаламанганат(+3) калия.

- а) Напишите уравнение реакции.
- б) Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона:
  - 1) запишите полную электронную конфигурацию центрального иона;
  - 2) изобразите диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона и вычислите значение ЭСКП, учитывая, что  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — лиганд слабого поля;
  - 3) сравните величины ЭСКП и значения магнитного момента для комплексов  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ , укажите причины различия;
  - 4) рассчитайте значения магнитного момента (м. Б) для комплексов  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

**22.24.** Продукты хлорирования сплава, содержащего  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Li}$ , растворили в воде. Предложите схему разделения соединений

этих элементов из полученной смеси для последующего синтеза  $\text{MnCl}_2$  (безв.) и металлического ванадия. Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

**22.25.** В трех бюксах находятся кристаллы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , практически неразличимые по цвету.

- Предложите химический способ определения содержимого каждого бюкса, используя характерные реакции для элементов 6 и 7 групп. Напишите все уравнения реакций.
- Предложите схему получения  $\text{KMnO}_4$ , используя в качестве исходного вещества  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

**22.26.** Предложите схему получения  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , используя в качестве исходного вещества  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций, укажите условия их проведения.

**22.27.** В трех пробирках находятся растворы  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ , практически неразличимые по цвету. Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки, а также схему получения  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , используя в качестве исходного вещества  $\text{MnO}$ . Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

### 22.28.

- Какой из оксидов,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  или  $\text{MnO}$ , будет образовываться при окислении марганца смесью аргона и кислорода при следующих условиях:  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  атм,  $p_{\text{общ}} = 1$  атм,  $t = 1077^\circ\text{C}$ ? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_T$ . Напишите реакцию разложения оксида  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{MnO}$ .

	$\text{Mn}_{(\text{кр})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{кр})}$	$\text{MnO}_{(\text{кр})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	0	-1387,6	-385,1	-241,8	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	32,0	205,0	154,7	61,5	188,7	130,5

- Каково соотношение парциальных давлений паров воды и водорода в равновесной смеси над оксидами  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}$  при температуре  $1077^\circ\text{C}$ ? Напишите уравнение реакции. Считайте, что  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчете используйте данные, приведенные выше в таблице.
- Учитывая, что оксид  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели, рассчитайте энергию предпочтения ионов  $\text{Mn}(+2)$  и  $\text{Mn}(+3)$  к октаэдрическому окружению и определите, к какому типу шпинели («нормальной» или «обращенной») относится  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**22.29.** При температуре 1100 °С и давлении 1 атм в системе



установилось равновесие. Мольные доли  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в равновесной смеси составили 0,45. В образовавшуюся газовую смесь внесли оксид марганца  $\text{MnO}$ .

Определите, будет ли происходить в указанных условиях следующий процесс восстановления оксида марганца водородом:



Считайте, что  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f S_T^\circ$  не зависят от температуры. При расчете используйте также данные таблицы:

	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{MnO}_{(\text{т})}$	$\text{Mn}_{(\text{т})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-393,5	-110,5	-241,8	0	-385,1	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	213,7	197,6	188,7	130,5	61,5	32,0

## 23. Элементы 8 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 8 группы.
- Простые вещества. Способы получения металлов и их свойства.
- Характерные степени окисления элементов 8 группы и соответствующие им соединения. Оксиды  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Строение и условия получения. Оксиды  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$ .
- Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов 8 группы.
- Зависимость окислительно-восстановительных свойств железа в различных степенях окисления от pH среды. Соединения  $\text{Fe}(+6)$ .
- Комплексные соединения железа, рутения и осмия.
  - Устойчивость, окраска и взаимные превращения комплексных соединений  $\text{Fe}(+2)$  и  $\text{Fe}(+3)$ .
  - Карбонилы железа, рутения, осмия.

### Вопросы и задачи

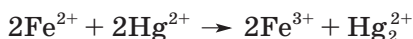
**23.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 8 группы. Как меняется атомный радиус в ряду  $\text{Fe}-\text{Ru}-\text{Os}$ ? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений. В виде каких минералов эти элементы встречаются в природе?

**23.2.** В виде каких соединений элементы семейства железа встречаются в природе? Приведите основные реакции, задействованные в процессе получения металлического железа.

**23.3.** Из каких химических процессов состоит доменный процесс получения железа? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

**23.4.** Напишите уравнения реакций взаимодействия растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Напишите уравнения протолитических равновесий в сокращенной ионной форме. Какой из гидроксидов является более сильным основанием:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ? Почему?

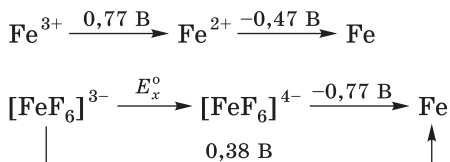
**23.5.** Зная, что  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ В}$ , определите термодинамическую возможность протекания реакции



**23.6.** Напишите уравнение реакции окисления  $\text{FeCl}_2$  нитрат-ионом в кислой среде. При каком максимальном значении pH эта реакция может идти, если известно, что  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ , а  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ В}$ ? Активности всех ионов в растворе, кроме  $\text{H}^+$ , считайте равными 1.

**23.7.**

а) На основании диаграмм Латимера для железа (pH 0):

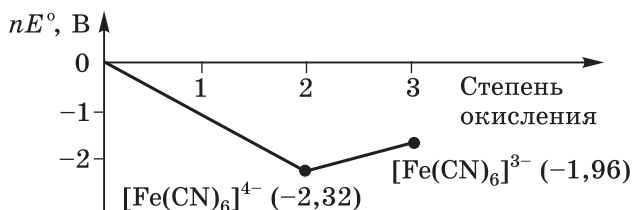


- 1) рассчитайте значение  $E_x^\circ$ ;
  - 2) предскажите возможность восстановления  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в водном растворе иодидом калия при стандартных условиях, если  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ;
  - 3) определите, будет ли  $\text{Fe}(+3)$  восстанавливаться иодидом калия в присутствии фторид-ионов, по оценке  $E_r^\circ$ .
- б) Эффективный магнитный момент  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  приблизительно равен 4,90 м. Б. Сколько неспаренных электронов в этом комплексе? Какое геометрическое строение имеет комплексный анион? Нарисуйте энергетическую диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях в указанном комплексе.

**23.8.** На рис. 23.1 приведена диаграмма Фроста для комплексных ионов железа при pH 8.

1) Будет ли устойчивым  $\text{Fe}(+2)$  к диспропорционированию в цианидном растворе? Ответ обоснуйте.

2) Оцените термодинамическую возможность окисления  $\text{Fe}(+2)$  в цианидном растворе перманганатом калия при pH 8, если при pH 14  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,59 \text{ В}$ . Напишите уравнение возможной реакции в ионной форме. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции.



**Рис. 23.1.** Диаграмма Фроста для комплексных ионов железа (pH 8)



**23.11.** Предложите схему выделения железа из халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и последующего синтеза гексароданоферрата(+3) калия. Напишите уравнения всех химических реакций, укажите условия их проведения.

**23.12.** Предложите способ получения безводных хлоридов железа(+2) и железа(+3) из металлического железа. С помощью каких реакций можно осуществить перевод  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  и обратно? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

**23.13.**

- а) Предложите способ получения и выделения триоксалатоферрата(+3) калия из оксида железа(+3). Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
- б) Для анионов триоксалатоферрата(+3) и гексацианоферрата(+3):
  - 1) рассчитайте величину ЭСКП, если для первого аниона  $\mu_{\text{эфф}} = 4,90$  м. Б, а для второго  $\mu_{\text{эфф}} = 1,73$  м. Б;
  - 2) сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов на основании полученных данных.
- в) Какой тип изомерии возможен для триоксалатоферрата(+3)? Изобразите структурно-графические формулы изомеров.
- г) Предложите способ разрушения триоксалатоферрата(+3) калия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**23.14.** На раствор, содержащий смесь хромата(+6), манганата(+6), вольфрамата(+6) и феррата(+6) калия, действовали избытком разбавленной азотной кислоты. Предложите дальнейший путь химического разделения соединений железа, марганца, вольфрама и хрома и получения металлического вольфрама,  $\text{CrCl}_3$  (безв.), соли Мора и  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения. На примерах нескольких реакций проиллюстрируйте сходство и различие в свойствах  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{FeO}_4^{2-}$ .

**23.15.** В растворе находится смесь  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

- а) Предложите способ выделения любого индивидуального соединения хрома и железа из этой смеси.
- б) Напишите уравнения химических реакций, демонстрирующих сходство свойств  $\text{Fe}(+3)$ ,  $\text{Cr}(+3)$  и  $\text{Al}(+3)$ .

**23.16.** Какой из оксидов будет образовываться при окислении железа смесью аргона и кислорода в следующих условиях:  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  атм,  $p_{\text{общ}} = 1$  атм,  $T = 1400$  К? Ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{1400}$ . Считайте, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры.



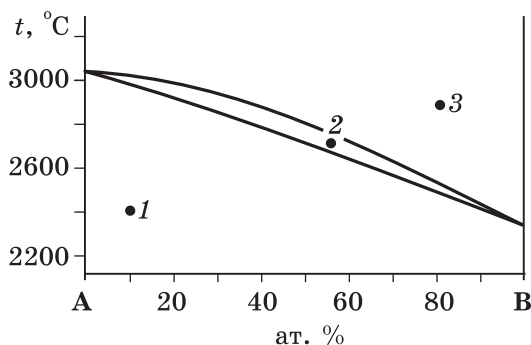
При расчете используйте также данные таблицы:

	$\text{Fe}_{(r)}$	$\text{O}_{2(r)}$	$\text{FeO}_{(r)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(r)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	0	-264,8	-1117,1
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	27,1	205,0	60,7	146,2

Учитывая, что оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели, рассчитайте энергию предпочтения ионов железа к октаэдрическому окружению и определите, к какому типу шпинели («нормальной» или «обращенной») он относится.

**23.17.** На рис. 23.2 представлена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Os — Ru.

- Определите вещества **A** и **B**, сопоставив между собой температуры плавления компонентов системы (дайте объяснения).
- Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–3.
- Укажите на рисунке все неинвариантные точки. Ответ подтвердите расчетом числа степеней свободы, используя правило фаз Гиббса.
- Расплав, содержащий 45 ат.% рутения, охладили до 2800 °С. Укажите на рисунке состав фаз, находящихся в равновесии при этих условиях.

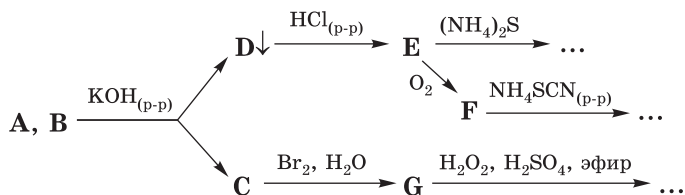


**Рис. 23.2.** Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Os — Ru

**23.18.** Раствор с зеленой окраской, содержащий сульфаты двух металлов **A** и **B**, обработали избытком раствора  $\text{KOH}$  в отсутствии кислорода. В результате образовался белый осадок **D** и раствор **C** зеленого цвета. Соединение **D** растворяется в соляной кислоте в отсутствии кислорода с образованием светло-зеленого, практически бесцветного, раствора **E**, который при стоянии на воздухе переходит в желтовато-коричневый раствор **F**. Если

к раствору **F** добавить  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , то окраска раствора меняется на ярко-красную. Добавление к раствору **E** соли  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  приводит к образованию осадка черного цвета. Если к зеленому раствору **C** добавить бромную воду, получится светло-желтый раствор **G**, взаимодействие которого с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде в присутствии эфира приводит к ярко-синему окрашиванию эфирного слоя.

Определите неизвестные вещества **A–G**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.



## 24. Элементы 9 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 9 группы.
- Простые вещества. Способы получения металлов и их свойства.
- Оксиды  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Строение и условия получения. Оксиды родия и иридия.
- Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов 9 группы.
- Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений  $\text{Co}(+2)$  и  $\text{Co}(+3)$  от pH среды.
- Комплексные соединения кобальта, родия и иридия.
  - Устойчивость, окраска и взаимные превращения комплексных соединений  $\text{Co}(+2)$  и  $\text{Co}(+3)$ .
  - Карбонилы кобальта, родия и иридия.

### Вопросы и задачи

**24.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 9 группы. Как меняется атомный радиус в ряду  $\text{Co}-\text{Rh}-\text{Ir}$ ? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений. В какой форме встречаются в природе кобальт, родий и иридий?

**24.2.** Напишите уравнения реакций взаимодействия раствора нитрата кобальта(+2) с растворами щелочи, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, аммиака (разбавленным и концентрированным).

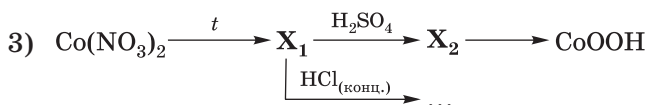
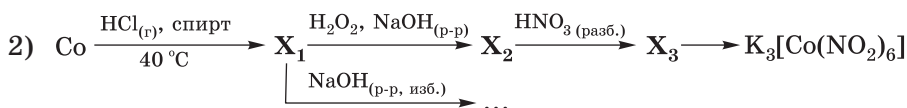
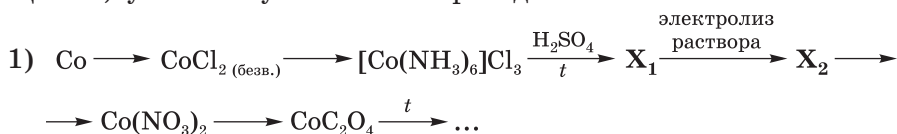
**24.3.** В растворе находятся  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ . Предложите способ выделения из этой смеси кобальта в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , железа и ванадия в форме любых индивидуальных соединений, не используя в качестве реагентов вещества, содержащие разделяемые элементы. Напишите уравнения всех предложенных вами химических реакций.

**24.4.** В растворе присутствуют  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

- а) Отделите соединения переходных элементов от алюминия.
- б) Выделите кобальт в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , а железо в виде  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

**24.5.** В растворе находятся хлориды кобальта(+2), кальция и марганца(+2). Предложите способ выделения кобальта из смеси солей и получения  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ . Напишите уравнения всех предложенных вами реакций.

**24.6.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений, укажите условия их проведения.



**24.7.** Напишите химические формулы гексафторокобальтата(+2) калия и гексафторокобальтата(+3) калия. Вычислите значение ЭСКП для обоих комплексов, если для первого  $\mu_{\text{эфф}} \approx 3,87$  м. Б, а для второго  $\mu_{\text{эфф}} \approx 4,90$  м. Б. На основании полученных данных сопоставьте термодинамическую устойчивость двух комплексов.

**24.8.** При взаимодействии безводного хлорида кобальта(+2) с аммиаком получается хлорид гексаамминкобальта(+2) (**A**), растворение которого в концентрированной соляной кислоте приводит к образованию раствора синего цвета, содержащего тетрахло-рокобальтат(+2)-ион (**B**). Известно, что эффективный магнитный момент этих комплексов равен 3,87 м. Б.

1) Напишите уравнения реакций.

2) Запишите полные электронные конфигурации центрального иона в комплексах кобальта **A** и **B**.

3) Нарисуйте энергетические диаграммы распределения электронов на *d*-орбиталях центрального иона в комплексах кобальта **A** и **B**.

4) Укажите, у какого из этих комплексных ионов параметр расщепления ( $\Delta$ ) больше. Объясните причину.

5) Вычислите значение ЭСКП для каждого комплексного иона.

6) Расположите в ряд по мере возрастания термодинамической устойчивости следующие комплексные частицы:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

**24.9.** При взаимодействии солей  $\text{Co}(+2)$  с оксалатом аммония и оксидом свинца(+4) в присутствии уксусной кислоты образуется зеленый раствор триоксалатокобальтата(+3) аммония, а при окислении кислородом в присутствии аммиака, хлорида аммония и активированного угля — желто-коричневый раствор хлорида гексаамминкобальта(+3).

1) Напишите уравнения реакций получения указанных комплексов.

2) Используя приведенные ниже величины энергии спаривания и параметра расщепления, нарисуйте, соблюдая энергетическую диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона в комплексных частицах  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ . Рассчитайте величину ЭСКП (в кДж/моль).

	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$P$ , кДж/моль	225	254	254
$\Delta_o$ , кДж/моль	07	215	274

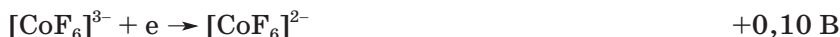
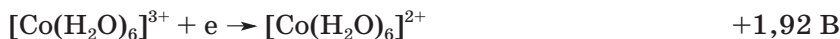
3) Известно, что  $K_{\text{уст}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \gg K_{\text{уст}}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ . Объясните этот факт с позиций теории кристаллического поля. Какова должна быть  $K_{\text{уст}}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  по сравнению с этими двумя значениями?

4) Рассчитайте значения эффективных магнитных моментов (чисто спиновой составляющей) каждого комплекса.

5) Какой тип изомерии характерен для комплекса  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ? Нарисуйте все возможные изомеры.

**24.10.** Почему  $\text{Co}(+3)$  в водных растворах существует в виде комплексов с лигандами сильного поля или хелатирующими лигандами? Как можно объяснить склонность  $\text{Co}(+3)$  к комплексообразованию? Какой из комплексов лабилен:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , и почему? Что можно сказать об устойчивости аквакомплекса  $\text{Co}(+3)$ ?

**24.11.** Известны следующие стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:



Какой из приведенных комплексов неустойчив по отношению к растворителю (воде) в кислом растворе? Ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ .

**24.12.**

а) Напишите уравнения реакций взаимодействия растворов  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  с кислородом воздуха в кислой среде. Сделайте вывод о том, какое из указанных соединений является наиболее слабым восстановителем.

б) Сравните окислительные свойства  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{CoOОН}$ . Ответ поясните на примерах реакций.

**24.13.**

- а) Как с помощью химических методов можно количественно выделить металлический кобальт из сплава, содержащего Fe, Co и Ti? Запишите уравнения всех химических реакций.
- б) Какой из оксидов будет образовываться при окислении кобальта смесью аргона и кислорода в следующих условиях:  $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  атм,  $p_{\text{общ}} = 1$  атм,  $T = 1000$  К? Ответ подтвердите расчетом соответствующих значений  $\Delta_r G_{1000}$  (считать, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры). При расчете используйте также данные таблицы:

	$\text{Co}_{(r)}$	$\text{O}_{2(r)}$	$\text{CoO}_{(r)}$	$\text{Co}_3\text{O}_{4(r)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	0	-239,3	-879
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	30,0	205,0	43,9	102,9

**24.14.** Соединения  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  относятся к структурному типу шпинели.

1) Рассчитайте величину ЭСКП для октаэдрического и тетраэдрического окружения на основе приведенных ниже значений, учитывая, что  $\text{O}^{2-}$  является лигандом слабого поля, а катионы находятся в высокоспиновом состоянии.

	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$\Delta_o$ , см <sup>-1</sup>	9300	17 400	14 300
$\Delta_t$ , см <sup>-1</sup>	4960	6187	...

2) Определите координационное предпочтение к октаэдрическому окружению ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и тип шпинели. Нужны ли данные  $\Delta_o(\text{Fe}^{3+})$  и  $\Delta_t(\text{Fe}^{3+})$  для проведения расчетов?

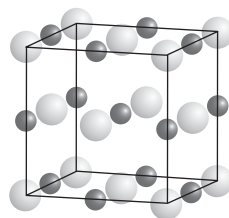
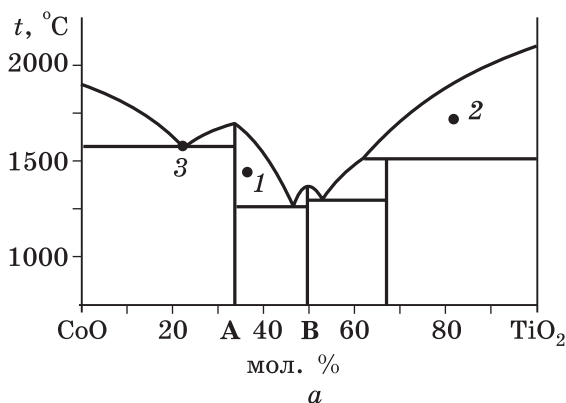
**24.15.** На рис. 24.1, а изображена фазовая диаграмма системы  $\text{CoO} - \text{TiO}_2$ .

1) Определите составы соединений А и В.

2) Определите, используя правило фаз Гиббса, какие фазы находятся в равновесии в системе в состояниях, соответствующих точкам 1, 2, 3 на диаграмме.

3) Можно ли из расплава состава, содержащего 35,5 масс. %  $\text{CoO}$ , получить при охлаждении до 1000 °С только соединение А. Если нельзя, то каким будет фазовый состав полученной смеси?

4) Какое из соединений, присутствующих на фазовой диаграмме, имеет структуру, показанную на рис. 24.1, б? Укажите координационное число и координационный полиэдр катионов и анионов в данной структуре.

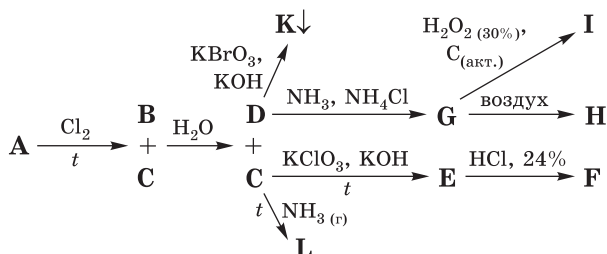


б

**Рис. 24.1.** Фазовая диаграмма  $\text{CoO} - \text{TiO}_2$  (а) и структура одного из соединений системы (б)

**24.16.** Кристаллические вещества голубого (В) и сиреневого (С) цвета, полученные высокотемпературным хлорированием сплава А двух металлов, обработали водой. При этом раствор D окрасился в розовый цвет, а сиреневые кристаллы С остались нерастворившимися. Осадок С отделили от раствора и сплавляли с  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KOH}$ . При взаимодействии полученного при сплавлении вещества Е желтого цвета с 24%-м раствором  $\text{HCl}$  образуются игольчатые красно-оранжевые кристаллы F. При нагревании кристаллов С в токе  $\text{NH}_3$  образуется черное вещество L. Насыщением раствора D  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в отсутствие окислителей получают раствор вещества G. Если через раствор G пропустить ток воздуха, то цвет раствора изменяется на малиновый и при охлаждении выпадают такого же цвета кристаллы H. Взаимодействие раствора G с 30%-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии активированного угля приводит к образованию желто-коричневых кристаллов I. При добавлении  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KOH}$  к розовому раствору D выпадает темно-коричневый осадок K.

Определите неизвестные вещества А–К. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.



## 25. Элементы 10 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 10 группы.
- Простые вещества. Способы получения металлов и их свойства.
- Оксиды элементов 10 группы. Строение и условия получения.
- Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов по группе.
- Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений никеля, палладия и платины от pH среды.
- Комплексные соединения никеля, палладия и платины.
  - Октаэдрические, тетраэдрические и плоские квадратные и комплексы Ni(+2).
  - Окислительно-восстановительные свойства соединений Ni, Pd, Pt в присутствии комплексообразователя.
- Сравнение свойств соединений Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
  - Восстановительные свойства соединений Э(+2) в кислой и щелочной средах.
  - Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов Э(+2) и Э(+3).

### Вопросы и задачи

**25.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 10 группы. Как меняется атомный радиус в ряду Ni–Pd–Pt? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений. Почему палладий и платина встречаются в природе в самородном виде?

**25.2.** Напишите уравнения реакций взаимодействия раствора нитрата никеля с растворами щелочей, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, аммиака. Приведите уравнения реакций, на которых основаны технологии получения железа, кобальта, никеля в индивидуальном виде. Какими способами разделяют кобальт и никель?

**25.3.** Кобальтовый колчедан  $\text{Co}_3\text{S}_4$  содержит примесь NiS. Предложите схему разделения сульфидов Co(+2) и Ni(+2) и последующего синтеза безводного хлорида кобальта и хлорида гексаамминникеля(+2). Напишите уравнения всех химических реакций. Укажите условия их проведения.

**25.4.** Предложите схему получения феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , используя в качестве единственных источников никеля и железа



NiS и FeS<sub>2</sub>. Учитывая, что феррит никеля имеет структуру шпинели, рассчитайте энергию предпочтения ионов металлов октаэдрическому окружению и определите, какой тип шпинели («нормальная» или «обращенная») образуется.

**25.5.** В растворе присутствуют CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> и BeSO<sub>4</sub>.

1) Разделите смесь соединений переходных элементов и бериллия.

2) Выделите кобальт в виде комплексного соединения K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], никель в виде металла. Напишите уравнения всех предложенных реакций.

**25.6.**

а) Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксидов Mn(+3), Fe(+3), Co(+3) и Ni(+3) с разбавленным раствором серной кислоты. Соединение какого из этих элементов в степени окисления +3 наиболее устойчиво в кислой среде? Ответ поясните на примерах реакций.

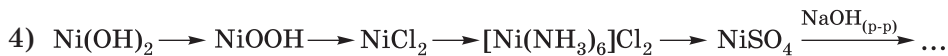
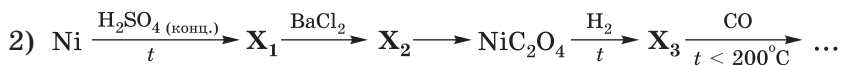
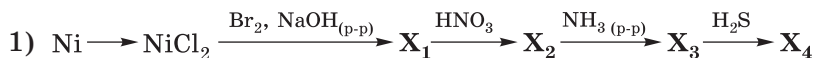
б) Сравните восстановительные свойства Fe(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub>. Ответ поясните на примерах реакций.

**25.7.**

а) Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия растворов гидроксидов Cr(+2), Mn(+2), Ni(+2) с кислородом воздуха. Сделайте вывод о том, какой из указанных гидроксидов является наиболее слабым восстановителем.

б) Сравните окислительные свойства Cr(OH)<sub>3</sub> и NiOOH. Ответ поясните на примерах реакций.

**25.8.** Напишите уравнения реакций предложенных цепочек превращений и укажите условия их проведения.



**25.9.** С привлечением теории кристаллического поля изобразите на энергетической диаграмме *d*-орбиталей распределение электронов центрального иона для комплексных катионов гексаамминникеля(+2) ( $\mu_{\text{эфф}} = 2,83$  м. Б) и гексаамминкобальта(+3) ( $\mu_{\text{эфф}} = 0$  м. Б). Сравните величины  $\Delta_o$  и ЭСКП этих комплексов.



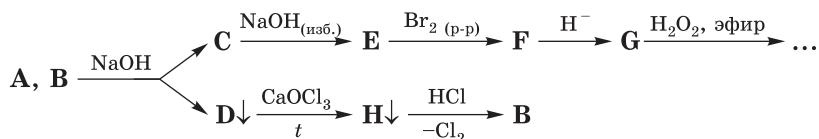
кислоте при взаимодействии с пероксидом водорода (ответ подтвердите расчетом  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ). Напишите уравнения реакций;

3) предложите на основе оценки  $E_r^\circ$  вероятность окисления  $\text{Pd}(+2)$  пероксидом водорода в водном растворе при отсутствии хлорид-ионов.

б) Комплекс  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  диамагнитен. Какое геометрическое строение имеет этот комплексный анион? Изобразите диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона в нем.

**25.13.** К раствору зеленого цвета, содержащему хлориды двух металлов, **A** и **B**, добавили раствор  $\text{NaOH}$ . При этом образовалась смесь двух соединений — **C** и **D**. Вещество **C** растворяется в избытке раствора щелочи с образованием темно-зеленого раствора вещества **E**, которое реагирует с бромной водой с образованием светло-желтого раствора **F**. При подкислении раствор **F** приобретает оранжевый цвет (раствор **G**), а добавление пероксида водорода в присутствии эфира приводит к окрашиванию эфирного слоя в ярко-синий цвет. Осадок **D** яблочно-зеленого цвета реагирует с  $\text{CaOCl}_2$  при нагревании. При этом выпадает черный осадок **H**, который в реакции с соляной кислотой дает раствор **B** и хлор.

Определите неизвестные вещества **A–G**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.



## 26. Элементы 11 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 11 группы.
- Получение металлов. Взаимодействие металлов с кислотами. Окисление меди, серебра и золота.
- Соединения  $\text{Э}(+1)$ . Галогениды: получение и свойства. Перевод галогенидов в раствор посредством комплексообразования.
- Оксиды и гидроксиды  $\text{Э}(+1)$ : получение и свойства.
- Комплексные соединения меди( $+2$ ): строение, образование и разрушение. Проявление эффекта Яна–Теллера в соединениях  $\text{Cu}(+2)$ .
- Соединения  $\text{Э}(+3)$ : оксиды, галогениды, комплексные соединения.
- Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов 11 группы в различных степенях окисления.

### Вопросы и задачи

**26.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 11 группы. Как меняется атомный радиус в ряду  $\text{Cu}–\text{Ag}–\text{Au}$ ? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений.

**26.2.** Почему у элементов подгруппы меди радиусы атомов меньше, чем у щелочных металлов соответствующего периода, тогда как ионизационные потенциалы значительно выше?

**26.3.** В виде каких соединений медь, серебро и золото встречаются в природе? Какие химические процессы лежат в основе технологии получения этих металлов из природного сырья? Напишите реакции растворения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  в растворе  $\text{KCN}$  в присутствии и в отсутствии воздуха.

**26.4.** Как можно получить  $\text{CuCl}$  из  $\text{CuCl}_2$ ? В чем растворяется  $\text{CuCl}$ ? Почему при кипячении водного раствора  $\text{CuCl}_2$  образуется осадок? Каков его состав? Что происходит при взаимодействии растворов хлорида меди( $+2$ ) и карбоната натрия? Напишите уравнения всех перечисленных реакций.

**26.5.** Какие вещества получаются при действии на раствор  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$  растворов: а)  $\text{NaOH}$ ; б)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**26.6.**

- а) Рассчитайте  $\text{PP}(\text{AgI})$ , если известно, что растворимость  $\text{AgI}$  составляет  $1,2 \cdot 10^{-8}$  моль/л.
- б) Рассчитайте концентрацию насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  в моль/л и г/л, если  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ .
- в) Почему галогениды серебра легко растворяются в растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- г) Предложите способ получения  $\text{AgCl}$  из водного раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

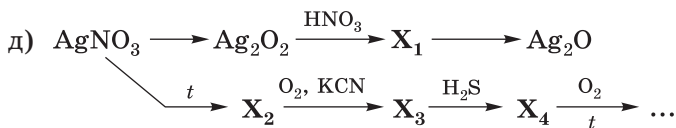
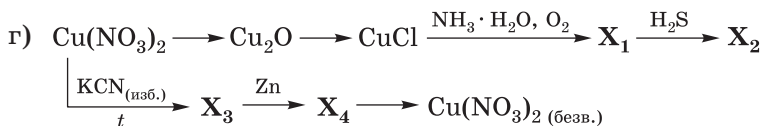
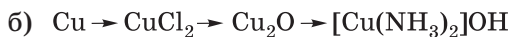
**26.7.**

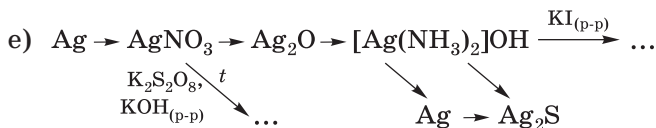
- а) Для комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  изобразите энергетические диаграммы распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона.
- б) Для комплексного 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  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NH}_3$ ?

**26.8.** Почему аммиачные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  имеют окраску, а  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  — бесцветны?

**26.9.** Будут ли происходить окислительно-восстановительные процессы при добавлении к подкисленным растворам солей  $\text{Cu}(+2)$  растворов  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

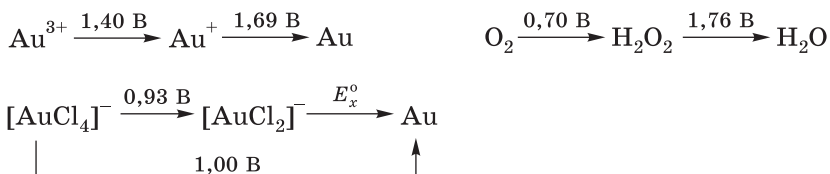
**26.10.** Напишите реакции, которые помогут реализовать следующие цепочки превращений за минимальное число стадий. Укажите условия проведения всех реакций.





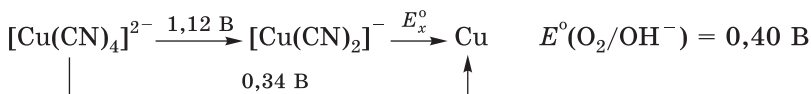
**26.11.**

а) На основании следующих диаграмм Латимера при рН 0:



- 1) рассчитайте значение  $E_x^\circ$ ;
- 2) определите устойчивость  $\text{Au}(+1)$  к диспропорционированию в водном растворе в присутствии и при отсутствии хлорид-ионов (ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ );
- 3) предположите вероятность взаимодействия золота и пероксида водорода в водном растворе при pH 0 в присутствии и отсутствии хлорид-ионов. Укажите термодинамически наиболее вероятные продукты реакций. Ответ подтвердите вычислением  $\Delta_r G_{298}^\circ$  в расчете на 1 моль  $\text{Au}$ . Напишите уравнения реакций.
- б) Комплекс  $[\text{AuCl}_4]^-$  диамагнитен. Какое геометрическое строение имеет этот комплексный анион? Нарисуйте энергетическую диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центрального иона в указанном комплексе.

**26.12.** На основании диаграммы Латимера для меди и значения стандартного электродного потенциала для кислорода при pH 14:



- а) рассчитайте значение  $E_x^\circ$ ;
- б) определите устойчивость  $\text{Cu}(+1)$  к диспропорционированию в цианидном растворе (ответ подтвердите расчетом  $E_r^\circ$ );
- в) предположите термодинамически наиболее вероятные продукты взаимодействия меди с кислородом воздуха ( $p(\text{O}_2) = 0,21$  атм) в водном растворе в присутствии цианид-ионов при pH 9. Ответ подтвердите вычислением  $\Delta_r G_{298}^\circ$  в расчете на 1 моль  $\text{Cu}$ . Напишите уравнения реакций.

**26.13.** Известно, что  $\text{Cu}^+$  диспропорционирует в водном растворе:



Рассчитайте константу равновесия процесса, используя следующие термодинамические данные:

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ В}, E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ В}.$$

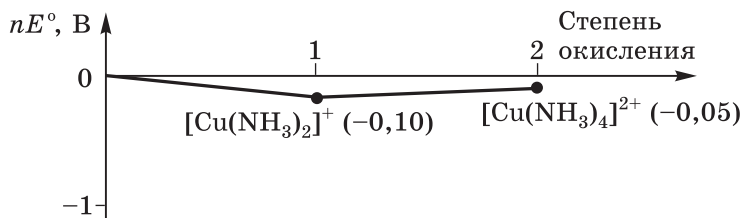
**26.14.** Рассчитайте  $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S})$ , если известны  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) = -0,69 \text{ В}$ . Определите растворимость сульфида серебра и концентрацию катионов серебра в насыщенном растворе при 298 К. Почему при добавлении в водный раствор сульфид-ионов значение  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  изменяется?

**26.15.** Рассчитайте произведение растворимости карбоната серебра, если известны  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$  и  $E^\circ(\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}) = 0,47 \text{ В}$ . В каких условиях серебро легче окисляется — в воде или в водном растворе, содержащем карбонат-ионы? Ответ обоснуйте.

**26.16.** На основании диаграммы Фроста, приведенной на рис. 26.1:

1) определите устойчивость  $\text{Cu}(+1)$  к диспропорционированию в аммиачном растворе;

2) оцените термодинамическую возможность окисления  $\text{Cu}(+1)$  кислородом ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$ ) в аммиачном растворе (рН 9), если при рН 14  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$ . Напишите уравнение возможной реакции в ионной форме. Ответ подтвердите расчетом ЭДС реакции.



**Рис. 26.1.** Диаграмма Фроста для комплексных ионов меди (рН 9)

**26.17.** Предложите химический способ разделения соединений меди, серебра и марганца из смеси водных растворов их нитратов и получения марганца и серебра в виде металлов, а меди в виде  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (безв.). Напишите уравнения всех реакций, укажите условия их проведения.

**26.18.** В растворе находится смесь сульфатов железа(+3), меди(+2) и хрома(+3). Предложите способ разделения смеси солей и получения из выделенных веществ железа в форме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , хрома в форме  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , меди в форме металла. Напишите уравнения всех реакций.





## 27. Элементы 12 группы

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 12 группы.
- Простые вещества, взаимодействие с кислотами и щелочами.
- Оксиды и гидроксиды цинка, кадмия и ртути. Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов по группе.
- Сульфиды: получение и растворение.
- Галогениды: получение и свойства.
- Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути. Азотсодержащие соединения  $\text{Hg}(+2)$ .

### Вопросы и задачи

**27.1.** Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов 12 группы. Как меняется атомный радиус в ряду  $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ ? Какие степени окисления характерны для этих элементов? Приведите примеры соответствующих соединений.

**27.2.** В виде каких соединений цинк, кадмий и ртуть встречаются в природе? Какие химические процессы лежат в основе технологии получения этих металлов из природного сырья?

**27.3.** Чем можно объяснить существование иона  $\text{Hg}_2^{2+}$ ?

**27.4.** Какие продукты можно получить, если к растворам нитратов цинка, кадмия и ртути добавить: а) раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) раствор аммиака? Напишите уравнения соответствующих реакций.

**27.5.** Предложите способы получения из металлической ртути  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  и  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

**27.6.**

- а) Опишите строение тетраамминного комплекса цинка с позиций метода валентных связей. Какой тип гибридизации реализуется в тетраэдрически координированных комплексах цинка?
- б) Опишите строение тетраамминного комплекса цинка с позиций теории кристаллического поля. Вычислите значение ЭСКП. Как объяснить отсутствие окраски у соединений цинка?

**27.7.** Напишите реакции, с помощью которых можно показать сходство химических свойств бериллия и цинка.

**27.8.** Что произойдет, если к раствору нитрата ртути(+1) добавить растворы: а)  $\text{NH}_3$ ; б)  $\text{KI}_{(\text{изб.})}$ ; в)  $\text{KCN}$ ; г)  $\text{KBr}$ ; д)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?



**27.14.** Смесь содержит твердые  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Предложите химический способ разделения этой смеси солей и выделения меди в виде  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ртути в форме  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а серебра в форме простого вещества. Напишите уравнения всех реакций.

**27.15.** При взаимодействии  $\text{ZnO}_{(\text{т})}$  и  $\text{CO}_{(\text{г})}$  при температуре 1300 К и общем давлении 101 325 Па в системе установилось равновесие

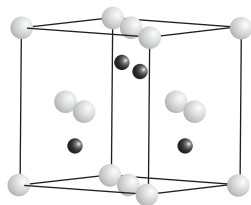
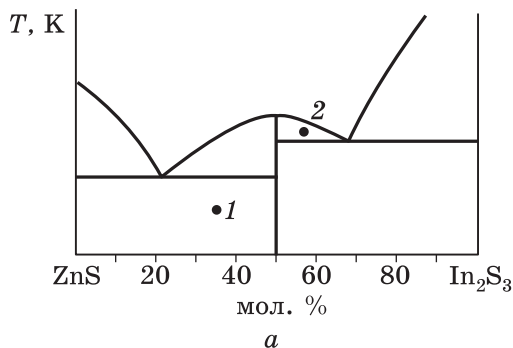


Плотность газообразной смеси равна 0,344 г/л. Определите:

- среднюю молярную массу газа;
- степень превращения  $\text{CO}$ ;
- константу равновесия данной реакции.

**27.16.** На рис. 27.1, а приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $\text{ZnS} - \text{In}_2\text{S}_3$ .

- 1) Рассчитайте состав соединения, образующегося в системе.
- 2) Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1, 2. Укажите агрегатное состояние каждой фазы.
- 3) Определите соотношение катионов и анионов в химической формуле соединения, элементарная ячейка которого приведена на рис. 27.1, б. Какое из соединений, представленных на диаграмме, имеет данную структуру? Определите координационные числа и полиэдры анионов и катионов в этой структуре.

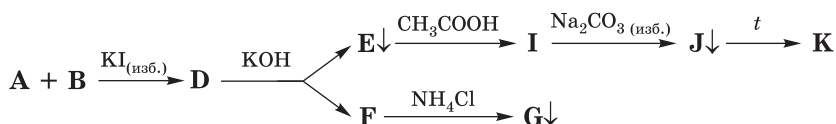


**Рис. 27.1.** Фазовая диаграмма системы  $\text{ZnS} - \text{In}_2\text{S}_3$  (а) и элементарная ячейка одного из соединений системы (б)

**27.17.** К бесцветному раствору нитратов двух металлов (А и В) добавили избыток раствора иодида калия до полного растворения выпадающего оранжевого осадка. При осторожном прилипании (по каплям) к получившемуся раствору D разбавленного раствора КОН выпадает бесцветный студенистый осадок Е, который растворяется как в кислотах, так и в избытке щелочей.

При добавлении к раствору **F** над осадком нескольких капель раствора хлорида аммония образуется красно-коричневый осадок **G**. Отфильтрованный осадок **E** растворяется при добавлении уксусной кислоты с образованием раствора **I**. При добавлении к раствору **I** избытка карбоната натрия выделяется осадок **J**, который разлагается при нагревании с образованием бинарного соединения **K** белого цвета, содержащего 19,7 масс.% кислорода.

Определите неизвестные вещества **A–K**. Напишите уравнения всех реакций и проведите расчеты, подтверждающие ваши предположения.



## 28. Подгруппа скандия и *f*-элементы. Лантаниды. Актиниды

### План семинара

- Сравнительная характеристика элементов 3 группы.
- Способы получения металлов и их свойства.
- Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов по группе.
- Свойства комплексных соединений скандия.
- Сравнительная характеристика *f*-элементов. Электронное строение атомов лантанидов. Лантанидное сжатие.
- Оксиды и гидроксиды лантанидов. Кислотно-основные свойства.
- Комплексные соединения лантанидов(+3).
- Получение и свойства соединений Ce(+4) и Eu(+2).
- Актиниды. Электронное строение. Сравнительная характеристика. Сходство свойств соединений Th, U и *d*-элементов 4 и 6 групп.

### Вопросы и задачи

**28.1.** Напишите полную электронную конфигурацию атомов Sc, Y, La, Ac. Как изменяется радиус в этом ряду?

**28.2.** Напишите электронные конфигурации ионов  $M^{3+}$  для следующих элементов: Ce, Nd, Sm, Eu. Какие элементы из ряда лантанидов образуют устойчивые ионы  $M^{2+}$ , а какие —  $M^{4+}$ ? Каковы их электронные конфигурации?

**28.3.** Объясните немонотонность изменения в ряду лантанидов атомных радиусов.

**28.4.** Почему при взаимодействии некоторых редкоземельных металлов с кислородом наряду с  $Ln_2O_3$  образуются также  $CeO_{2-x}$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $EuO_{1+x}$ ,  $YbO_{1+x}$ ?

**28.5.** Какой pH у водного раствора трихлорида лантана? Почему нельзя получить безводный хлорид лантана(+3) нагреванием на воздухе его нонагидрата? Предложите способы получения безводного хлорида лантана. Напишите уравнения всех реакций.

**28.6.** Хлорид какого металла — неодима или лютеция — легче гидролизуется? Почему? Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду редкоземельных элементов? Коррелирует ли это с изменением ионных радиусов? Что такое лантанидное сжатие?

**28.7.** Будут ли взаимодействовать оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с водой, кислотами и с расплавами щелочей? Напишите уравнения соответствующих реакций и условия их проведения.

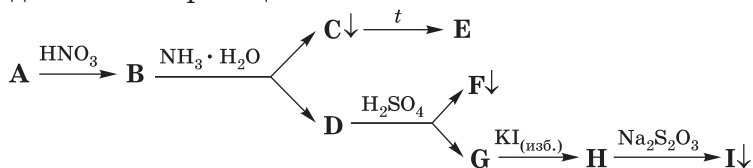
**28.8.** Предложите способы получения гидроксида гадолиния. Напишите уравнения реакций. Каковы его химические свойства? Можно ли растворить  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  в избытке раствора аммиака?

**28.9.** Известно, что интерметаллиды, например  $\text{LaNi}_5$ , используются для поглощения остаточных газов при создании высокого вакуума. Предложите способы регенерации лантана из этого интерметаллида. Напишите уравнения соответствующих реакций и условия их проведения.

**28.10.** Почему ионы лютеция(+3) образуют с этилендиаминтетрауксусной кислотой более устойчивые комплексные соединения, чем ионы лантана(+3)?

**28.11.** Навеску 6,575 г черного оксидного материала **A**, обладающего сверхпроводящими свойствами, 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 масс.% металла. При взаимодействии раствора **D** с серной кислотой выпадает 4,66 г белого осадка **F**, содержащего 58,8 масс.% металла, а раствор становится голубым. Этот голубой раствор при добавлении к нему избытка раствора  $\text{KI}$  приобретает бурую окраску (**H**). При добавлении к нему по каплям 50 мл 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  раствор обесцвечивается и выпадает белый осадок **I**.

Определите состав веществ **A–I**. Напишите уравнения всех предложенных реакций.

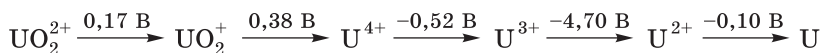


**28.12.** Какие основные степени окисления проявляют актиний, торий и уран?

**28.13.** Почему из всех актинидов наиболее полно изучены химические свойства урана и тория? Почему в литературе XX в. торий считали аналогом элементов четвертой группы, а уран — шестой?

**28.14.** Предложите способы получения гидрида урана(+3), фторида урана(+6) и хлорида урана(+4), используя в качестве исходного вещества триоксид урана.

**28.15.** Используя диаграмму Латимера для урана

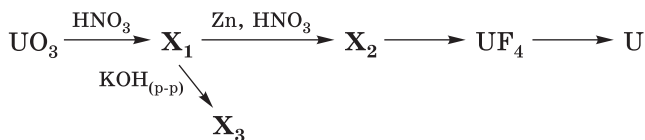


и не проводя расчетов, предположите:

- будет ли металлический уран растворяться в кислотах с выделением водорода? Если да, то какой при этом образуется продукт?
- соединения урана в какой степени окисления U склонны к диспропорционированию?
- какие соединения урана наиболее термодинамически устойчивы? Какое соединение образуется при окислении металлического урана на воздухе? Как реагирует металлический уран с соляной и азотной кислотами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

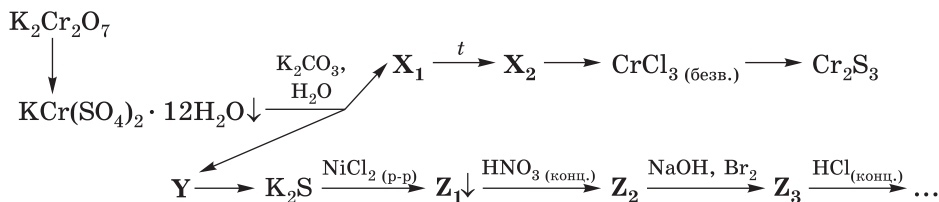
**28.16.** В виде какого иона U(+6) присутствует в водных растворах? Опишите строение этого иона и объясните причину его повышенной устойчивости.

**28.17.** Напишите уравнения реакций предложенной цепочки превращений, укажите условия их проведения:



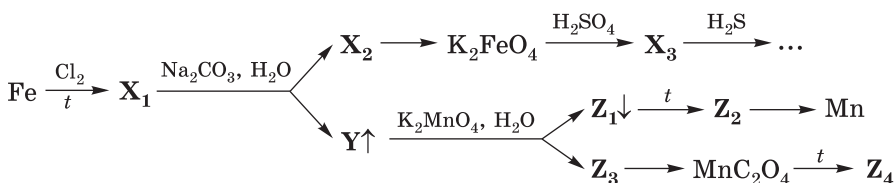
## 29. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии во втором семестре

29.1. Напишите уравнения реакций предложенной цепочки химических превращений:



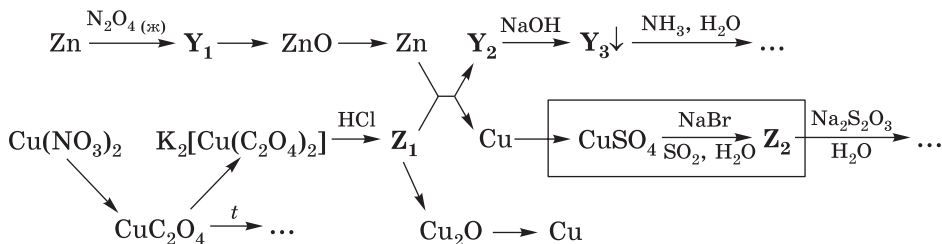
**X** — вещества, содержащие хром; **Y** — вещество, содержащее калий; **Z** — вещества, содержащие никель.

29.2. Напишите уравнения следующей цепочки химических превращений:



**X** — вещества, содержащие железо; **Y** — вещество, содержащее углерод; **Z** — вещества, содержащие марганец.

29.3. Напишите уравнения реакций предложенной цепочки химических одностадийных превращений, укажите условия их проведения. Для выделенной стадии составьте электронно-ионные уравнения полуреакций:



**Y** — вещества, содержащие цинк; **Z** — вещества, содержащие медь.





- в) Проведите качественное сравнение ( $<$ ,  $>$ ,  $=$ ) водородного показателя растворов  $VCl_2$  и  $VCl_3$  одинаковой молярной концентрации. Ответ поясните.

**29.7.**

- а) Напишите уравнения реакций взаимодействия:

1)  $VSO_4$ ,  $MnSO_4$  и  $CuSO_4$  с кислородом в кислой среде;

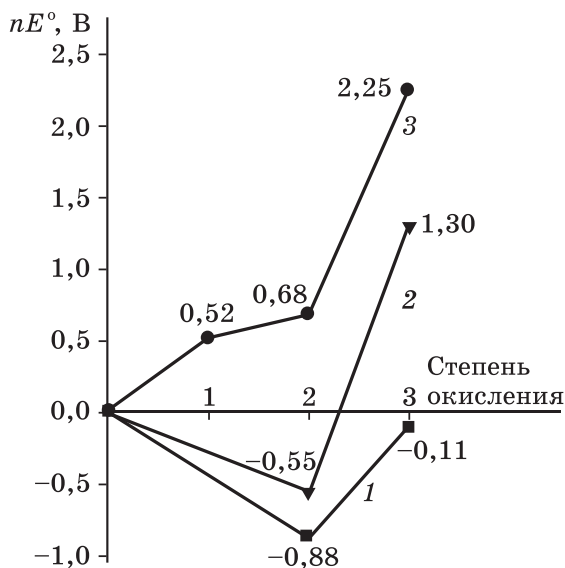
2)  $MnSO_4$  и  $CuSO_4$  с раствором перманганата калия.

Сделайте вывод об изменении восстановительных свойств соединений  $V(+2)$ ,  $Mn(+2)$ ,  $Cu(+2)$ . Приведите пример соединения другого  $d$ -элемента, реагирующего с кислородом подобно сульфату ванадия(+2). Напишите уравнения реакции. Предложите способ разделения смеси этих солей и выделения любых индивидуальных соединений каждого металла. Напишите уравнения реакций.

- б) Укажите, как меняется склонность к гидролизу соединений  $CrCl_2$ ,  $CrCl_3$  и  $CrO_2Cl_2$ . Ответ поясните. Напишите уравнения реакций этих соединений с раствором гидроксида калия.
- в) Проследите за изменением форм существования соединений в низких степенях окисления в группах  $d$ -элементов. Приведите по два примера для двух разных групп.

**29.8.**

- а) На рис. 29.1 представлен фрагмент диаграммы Фроста для меди, кобальта и железа. Проведите соответствие между линиями 1, 2, 3 на этой диаграмме и элементами. Ответ поясните.



**Рис. 29.1.** Диаграммы Фроста для меди, кобальта и железа (рН 0)



1) Напишите уравнения реакций.

2) Объясните причину различий значений  $\Delta_r G_{298}$  в первом и втором случае.

**29.11.** При нагревании металлического марганца в атмосфере, содержащей пары воды и азот ( $p_{\text{общ}} = 1$  атм,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  атм), устанавливается следующее равновесие:



а) Как и почему изменится степень превращения воды (уменьшится, увеличится, останется неизменной), если:

1) увеличить парциальное давление водорода;

2) увеличить количество Mn?

б) В состоянии равновесия степень превращения воды  $\alpha(\text{H}_2\text{O})$  при 1300 К равна 98,889%, а при 1600 К  $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 93,497\%$ . Используя данные приведенной ниже таблицы, определите  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$  для  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (считать, что  $\Delta_f H_T^\circ$  и  $\Delta_f S_T^\circ$  не зависят от температуры). Рассчитайте степень превращения воды  $\alpha(\text{H}_2\text{O})$  при 1000 К.

	$\text{Mn}_{(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	0	-241,8	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	32,0	188,7	130,5

**29.12.** В растворе находятся  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{TiOSO}_4$ . Предложите химический способ разделения указанной смеси солей и выделения из нее меди и кадмия в виде металлов и титана в форме  $\text{TiCl}_4$ , не используя в качестве реагентов вещества, содержащие разделяемые элементы, а также электрохимические методы. Напишите уравнения всех химических реакций и укажите условия их проведения.

**29.13.** Предложите химический способ разделения элементов, находящихся в сплаве железа, меди и хрома, с целью получения из выделенных веществ: меди в виде безводного нитрата меди(+2), хрома в виде хлорохромата калия, железа в виде феррата(+6) калия. Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

**29.14.** В растворе присутствуют  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Предложите способ разделения указанной смеси солей и выделения никеля и молибдена в виде безводных хлоридов  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{MoCl}_5$ , а цинка в виде металла, не используя в качестве реагентов вещества, содержащие разделяемые элементы, и не применяя электрохимические методы. Напишите уравнения всех реакций и укажите условия их проведения.

**29.15.** При нагревании минерала аверьевита  $(\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{CsCl})$  с концентрированной серной кислотой при нагревании образуется раствор и выделяется газ. Укажите состав полученного раствора и состав газа (писать уравнение не надо). Предложите:

- схему разделения соединений меди, ванадия и цезия из получившегося сернокислого раствора;
- схему дальнейшего выделения меди в виде  $\text{CuCl}$ , ванадия в виде  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Как можно доказать, что полученный  $\text{CuCl}$  не содержит примеси ванадия?

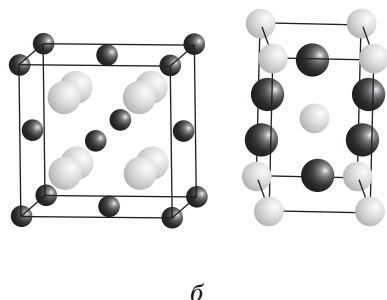
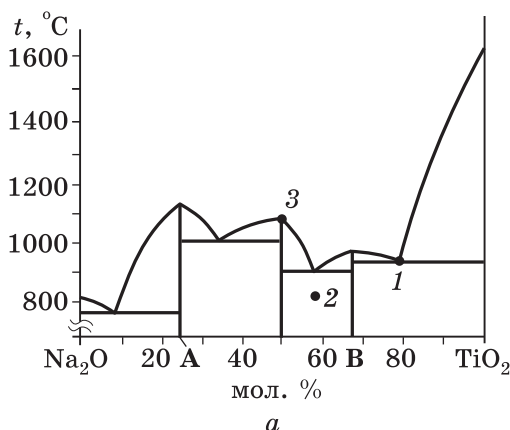
**29.16.** На рис. 29.2, *a* изображена фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ .

1) Определите составы соединений **A** и **B**.

2) Укажите, используя правило фаз Гиббса, фазы, находящиеся в равновесии, и рассчитайте число степеней свободы в системе в состояниях, соответствующих фигуративным точкам 1, 2, 3 на диаграмме.

3) Можно ли из расплава состава 75,6 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$  получить при охлаждении до  $1000^\circ\text{C}$  только соединение **A**? Если нельзя, то каким будет фазовый состав полученной смеси?

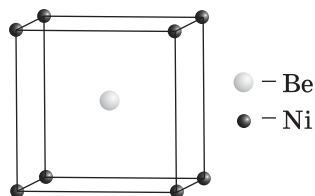
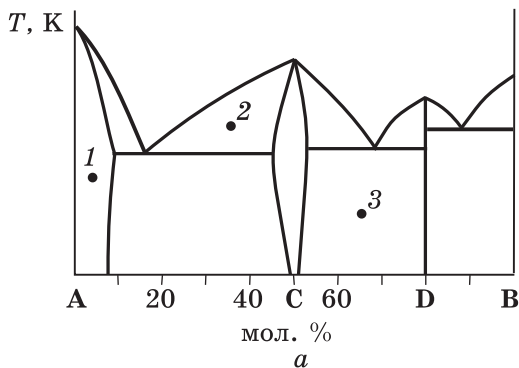
4) Какому из соединений, присутствующих на данной фазовой диаграмме, соответствует структура, показанная на рис. 29.2, *б*? Укажите координационное число и координационный полиэдр катионов и анионов в идентифицированной структуре.



**Рис. 29.2.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  (*a*) и структура одного из соединений системы (*б*)

**29.17.** На рис. 29.3, *a* приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной конденсированной системы  $\text{Be} - \text{Ni}$ . В системе существуют твердые растворы на основе никеля и соединения **C** и **D**.

- 1) Какому элементу соответствуют буквы **A** и **B**?
- 2) Рассчитайте составы соединений **C** и **D**, образующихся в системе, укажите характер их плавления.
- 3) Какое из соединений, **C** или **D**, имеет структуру, изображенную на рис. 29.3, б? Определите координационные числа и полиэдры атомов Be и Ni в этой структуре.
- 4) Укажите число и состав фаз, находящихся в равновесии в точках 1–3.



**Рис. 29.3.** Фазовая диаграмма системы Be–Ni (а) и структура одного из соединений системы (б)

### 29.18.

- а) При пропускании сернистого газа через водный раствор  $K_2Cr_2O_7$ , содержащий избыток кислого фторида калия, образуется гексафторохромат(+3) калия. Напишите уравнение реакции получения указанного комплекса.
- б) Напишите уравнение реакции, константа равновесия которой соответственно равна константе устойчивости указанного выше комплексного иона.
- в) На основании приведенных для октаэдрических комплексных ионов данных в таблице рассчитайте величины  $\Delta_o$  (в кДж/моль) и изобразите, соблюдая масштаб, диаграмму распределения электронов на  $d$ -орбиталях центральных ионов в указанных комплексах.

	$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$	$[CrF_6]^{3-}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
ЭСКП, кДж/моль	248,0	225,5	426,0

- г) Расставьте комплексы в порядке возрастания их термодинамической устойчивости.
- д) Проследите изменение величины магнитного момента в ряду гексацианоккомплексов V(+3), Cr(+3), Mn(+3). Ответ подтвердите расчетом  $\mu_{эфф}$  (чисто спиновой составляющей).

- е) Какой тип изомерии возможен для комплексного иона  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ? Нарисуйте все возможные изомеры.

### 29.19.

- а) Напишите уравнения реакций хромата, молибдата и вольфрамата натрия:
- 1) с избытком  $\text{Na}_2\text{S}$  в щелочной среде;
  - 2) с избытком  $\text{Zn}$  в среде концентрированной  $\text{HCl}$ .
- Сравните окислительную способность в ряду соединений  $\text{Cr}(+6) - \text{Mo}(+6) - \text{W}(+6)$ .
- б) Напишите уравнения реакций  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  с газообразным хлором.
- в) Проведите качественное сравнение водородного показателя ( $<$ ,  $>$ ,  $=$ ) растворов  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{CrCl}_3$  одинаковой молярной концентрации. Ответ поясните.

**29.20.** Металл **A** взаимодействует с разбавленной серной кислотой в отсутствие кислорода воздуха с образованием раствора голубого цвета, из которого можно выкристаллизовать кристаллогидрат соли **B**, содержащий 20,30 масс.% элемента **A** (подтвердите расчетом). Магнитный момент молекулы **B** приблизительно равен 4,90 м. Б. При добавлении к раствору **B** ацетата натрия образуется осадок красного цвета (вещество **C**). При нагревании вещества **C** на воздухе образуется темно-зеленое соединение **D**, сплавление которого с  $\text{KBrO}_3$  в присутствии  $\text{KOH}$  приводит к образованию желтого вещества **E**. Раствор соединения **E** реагирует со спиртом в присутствии серной кислоты с образованием раствора, из которого при кристаллизации выделяются фиолетовые кристаллы соли **F**, содержащей 10,41 масс.% элемента **A** (подтвердите расчетом). Магнитный момент комплексного иона элемента **A** приблизительно равен 3,87 м. Б.

1) Определите соединения **A–F**.

2) Напишите уравнения всех упомянутых реакций в соответствии со следующей схемой:

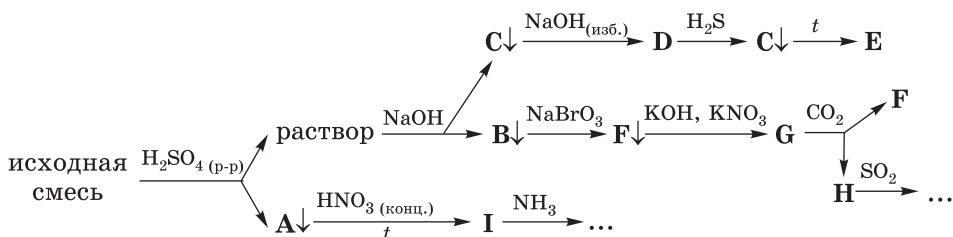


3) Определите координационное число и координационный полиэдр центрального иона комплексной частицы в соединениях **B** и **F**. Изобразите на диаграмме  $d$ -орбиталей распределение электронов исходя из положений теории кристаллического поля. Рассчитайте значение ЭСКП для обеих комплексных частиц. Сравните значения  $\Delta_o$  для этих комплексных частиц. Ответ обоснуйте.

**29.21.** Смесь опилок трех металлов обработали разбавленным раствором серной кислоты. В результате образовался прозрач-

ный, практически бесцветный раствор и остался нерастворившийся осадок **A**. К полученному раствору прибавили по каплям  $\text{NaOH}$ . В результате образовались два белых осадка **B** и **C**, причем осадок **C** растворяется в избытке раствора щелочи с образованием раствора **D**. При пропускании через раствор **D** сероводорода выпадает белый творожистый осадок **C**. Прокаливанием этого осадка можно получить вещество **E**, содержащее 52,9 масс.% металла (подтвердите расчетом). Осадок **B** реагирует с раствором  $\text{NaBrO}_3$  с образованием темно-коричневого осадка **F**, который в результате сплавления со смесью  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_3$  и последующей обработкой водой дает раствор **G** темно-зеленого цвета, пропускание тока  $\text{CO}_2$  через который приводит к образованию осадка **F** и малинового раствора **H**, обесцвечивающегося при взаимодействии с  $\text{SO}_2$  в кислой среде. При обработке нерастворившегося осадка **A** концентрированной азотной кислотой при нагревании получается раствор голубого цвета **I**, прибавление к которому раствора аммиака вызывает интенсивное синее окрашивание.

Какие металлы присутствуют в исходной смеси? Напишите уравнения всех реакций в соответствии со следующей схемой:





## Приложения

### П.1. Примерный план изложения сравнительной характеристики элементов

1. Положение элементов в Периодической системе элементов. Электронные конфигурации атомов. Общие закономерности в изменении характеристик: атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Проявляемые степени окисления (примеры).
2. Строение простых веществ. Закономерности в изменении их физических и химических свойств по группе.
3. Соединения с водородом. Строение и закономерности в изменении их химических (восстановительных и кислотно-основных) и физических свойств по группе.
4. Соединения с кислородом. Кислоты, гидроксиды. Строение и закономерности в изменении их кислотно-основных свойств и окислительно-восстановительной способности для элементов в одинаковой степени окисления по группе (примеры), а также для одного элемента в разных степенях окисления (примеры).
5. Изменение устойчивости соединений с высшей степенью окисления по группе. Немонотонность в изменении их окислительных свойств (примеры).

### П.2. Ответы на выборочные вопросы и задания

#### Ответы к теме 1

**1.7.** 26,4%. **1.8.** 36,4 г. **1.9.** 17,9 г; 54,5%. **1.10.** 85,6 мл; массовое содержание  $K_2Cr_2O_7$  увеличится с 65 до 97%. **1.11.** 65,6%. **1.12.** Нет; содержание 7,4%. **1.13.** 54,9 г; нет. **1.14.** 109,4 г  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ; 190,1 мл  $H_2O$ . **1.15.** 43,5 г  $KNO_3$ ; 25,7 г  $H_2O$ . **1.16.** 9,2 мл. **1.17.**  $D(H_2) = 15,33$ ; 0,39 атм; 0,13 атм и 0,26 атм. **1.18.** 2,04 л  $NH_3$ ; 9,96 л  $CO$ . **1.19.**  $D(возд) = 1,92$ ; 0,3 моль  $NOCl$ , 0,47 моль  $NO$ , 0,23 моль  $Cl_2$ . **1.20.** Повысить до 277,6 К. **1.21.** 1) Молекул  $NH_3$  больше в 2,15 раза; 2)  $V_{NH_3}/V_{HCl} = 2,15$ ; 3)  $D(HCl) = 0,47$ .

#### Ответы к теме 2

**2.6.** 413,2 кДж/моль. **2.7.** 107,6 кДж. **2.8.** 5,27 кДж. **2.9.** -1976,6 кДж/моль. **2.10.** 318,7 кДж/моль. **2.11.** -50,5 кДж. **2.12.** -159,55 кДж. **2.13.** -177,9 кДж.

### Ответы к теме 3

- 3.1.** 4,12 Дж/(моль · К), 12,83 Дж/(моль · К).  
**3.3.** -21,59 Дж/(моль · К). **3.4.** Нет;  $T > 1368$  К. **3.6.** 35,6 кДж; 786 К. **3.7.** 79,78 кДж/моль. **3.8.** Нет,  $\Delta_r G_{800}^\circ = 5380$  Дж.  
**3.9.** 349 К; 371 К.

### Ответы к теме 4

- 4.2.**  $\Delta_r G_{1300} = -2327$  Дж ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ).  
**4.3.**  $\Delta_r H_T^\circ = -49\,911$  Дж,  $\Delta_r S_T^\circ = -138,2$  Дж/К. **4.4.** а)  $6,810 \cdot 10^{-4}$  атм;  
 б)  $\Delta_r G_{1073} = -57\,900$  Дж (с давлением от оксидов меди)  
 ( $3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4$ ). **4.6.** а)  $K_{\text{равн}} = 6,76 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta_r G_{1100} = 45\,695$  Дж.  
**4.7.** а) 339 К; б) 0,6 атм; в)  $\Delta_r G_{300} = 12\,592,0$  Дж. **4.8.** а) 0,14 атм;  
 б)  $\Delta_r H_T^\circ = 53\,180$  Дж. **4.9.** а)  $K_{\text{равн}} = 6,69$ ,  $\Delta_r G_{1100}^\circ = -17\,385$  Дж.  
**4.10.**  $\Delta_r G_{800} = 11\,882$  Дж. **4.11.**  $T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 365,3$  К,  $T_{\text{кип}}(\text{Br}_2) = 324,75$  К.

### Ответы к теме 5

- 5.4.** в) 372,9 К. **5.5.** б) 272,7 К,  $6 \cdot 10^{-3}$  атм. **5.6.** Тройная точка:  
 0,064 атм, 267,4 К,  $T_{\text{кип}} = 332,4$  К, 0,27 атм. **5.10.** д) 27,3 г.  
**5.17.** г) 2,7. **5.18.** 3417 мл. **5.20.**  $\Delta H_{298}^\circ = 59063$  Дж,  $1,79 \cdot 10^{-8}$ .  
**5.21.** pH 12,1, 1,23 л. **5.23.** pH 11,7. **5.24.**  $m(\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,994$  г,  
 pH 8,3. **5.25.** pH 5,1, в 1,09 раза. **5.26.**  $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1,463$  г,  
 $K_b = 2,29 \cdot 10^{-7}$ .

### Ответы к теме 6

- 6.1.** В 3,11 раза скорость распада урана выше.  
**6.3.**  $v_{\text{cp}} = 4,9 \cdot 10^{-3}$  моль/(л · с),  $v_{\text{cp}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/(л · с), первого порядка.  
**6.5.** Количество вещества А уменьшилось в 1,135 раза или на 11,88%. **6.7.**  $E_{\text{акт}} \approx 75 \pm 7$  кДж/моль, в  $\sim 3,75 \cdot 10^6$  раз.  
**6.8.**  $v_{\text{cp}} = 2,25 \cdot 10^{-5}$  моль/(л · с), первого порядка.

### Ответы к теме 7

- 7.5.**  $E_r^\circ = 1,56$  В;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -301080$  Дж;  $K_{\text{равн}} = 5,1 \cdot 10^{54}$ .  
**7.6.**  $E_r^\circ = 0,43$  В;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -41495$  Дж/моль Fe.  
**7.7.**  $\Delta_r G_{298}^\circ = -486,0$  кДж;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,38$  В. **7.11.**  $E_x^\circ = 0,15$  В;  
 $K_{\text{равн}} = 2,13 \cdot 10^{22}$ ; pH  $\leq 9,2$ . **7.12.**  $E_x^\circ = 1,45$  В;  $K_{\text{равн}} = 1,45 \cdot 10^{10}$ ;  
 pH  $\leq 6,95$ . **7.14.** pH 0:  $E_r^\circ = 1,07$  В;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -206510$  Дж; pH 14:  
 $E_r^\circ = 0,93$  В;  $\Delta_r G_{298}^\circ = -179490$  Дж. **7.15.** б)  $E_r^\circ = 1,75$  В; в)  $E_r = 1,79$  В.

### Ответы к теме 9

- 9.10.** 10,5. **9.11.** pH( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) = 11,13; pH( $\text{NaHCO}_3$ ) = 9,2.  
**9.15.** 1315 К. **9.16.** а)  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{O}_{(г)}) = -416$  кДж/моль;  
 б)  $T = 455,3$  К. **9.18.**  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(K_{(г)}) = 86,4$  кДж/моль.

### Ответы к теме 10

**10.13.** Реакция термодинамически возможна,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -744,7$  кДж.

**10.14.** pH 9,9. **10.19.** а) SrO; б)  $p(\text{CO}_2) = 4,135$  атм.

**10.20.**  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MgCl}_{2(\text{т})}) = -616,3$  кДж/моль.

### Ответы к теме 11

**11.5.**  $\Delta_r H_{298}^\circ = -4483,9$  кДж/моль. **11.10.**  $\text{In}^+$  диспропорционирует, окисляется кислородом, не устойчив к растворителю,  $\text{Tl}^+$  не диспропорционирует, не окисляется кислородом, устойчив к растворителю. **11.11.** Возможно,  $E_r^\circ = 2,53$  В.

**11.16.** 1)  $\Delta_r H_{773}^\circ = -864,82$  кДж.

### Ответы к теме 12

**12.3.** в)  $\Delta_r G_{298}^\circ(\text{HCl}) = 138,28$  кДж, не возможно;  $\Delta_r G_{298}^\circ(\text{HF}_{(\text{г})}) = -100,22$  кДж, возможно;  $\Delta_r G_{298}^\circ(\text{HF}_{(\text{р-р})}) = -48,84$  кДж, возможно.

**12.15.**  $K_{\text{гидролиза}} = 1,46 \cdot 10^{-5}$ . **12.16.**  $\Delta_r H_{298}^\circ = 65,7$  кДж/моль,  $\Delta_r S_{298}^\circ = 90,1$  Дж/(моль · К). **12.17.** 1)  $E_x^\circ = -0,91$  В; 2)  $E_r^\circ = 0,02$  В, диспропорционирует; 3)  $E_r^\circ = 0,48$  В, реакция термодинамически возможна. **12.18.** 1)  $E_x^\circ = 1,47$  В; 2)  $E_r^\circ = -1,6$  В, не диспропорционирует; 3)  $E_r^\circ = 0,7$  В,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -135,1$  кДж, реакция термодинамически возможна. **12.19.** Ge:  $T < 715$  К, Sn:  $T < 408$  К, Pb: ни при каких  $T$ . **12.21.** б)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -44,557$  кДж,  $K = 6,46 \cdot 10^7$ ;  $p(\text{Cl}_2) = 6,46 \cdot 10^7$  атм; в)  $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbCl}_2) = 1,59$  В; г) реакция возможна при любых pH.

### Ответы к теме 13

**13.3.** а)  $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+) = 1,34$  В; б)  $E_r^\circ = 0,01$  В, взаимодействие термодинамически возможно. **13.8.** б)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -555,7$  кДж,  $K = 4,3 \cdot 10^{97}$ ; в)  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52$  В; г)  $E = 0,55$  В, при pH 4 реакция термодинамически возможна. **13.9.** а)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -679,1$  кДж,  $K = 1,3 \cdot 10^{119}$ ; б)  $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+) = -2,16$  В; в)  $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+) = 1,49$  В. **13.12.** а)  $E_r^\circ = 0,44$  В диспропорционирование термодинамически возможно; б)  $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_2/\text{P}) = -0,51$  В;  $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0,49$  В, в)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -71,024$  кДж, диспропорционирование термодинамически возможно на  $\text{PH}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; г)  $E_r^\circ = 0,10$  В, взаимодействие термодинамически возможно;  $E = 0,22$  В при pH 2. **13.17.** а)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; г) 80 масс. %; е) 10,9 г  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

### Ответы к теме 14

**14.6.**  $E_r^\circ = 1,60$  В,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -308,8$  кДж. **14.8.**  $E_r^\circ = -0,36$  В, диспропорционирование термодинамически невозможно. **14.9.** а) pH  $\approx 5,2$ . **14.11.** а)  $E^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}) = 0,74$  В; б)  $E_r^\circ = 0,58$  В; в)  $\Delta_r G_{298}^\circ =$

–223,9 кДж. **14.12.** а)  $E_r^\circ = 0,2$  В, диспропорционирование термодинамически возможно; б)  $K = 6 \cdot 10^6$ ; в)  $\text{pH} \geq 3,4$ ; г)  $\text{pH} 6,4$ .

### Ответы к теме 15

**15.4.**  $K(\text{Cl}_2) = 4,9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K(\text{Br}_2) = 2,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $K(\text{I}_2) = 3,1 \cdot 10^{-3}$ . **15.6.**  $E_{\text{H-F}} = 568$  кДж/моль,  $E_{\text{H-Cl}} = 432$  кДж/моль,  $E_{\text{H-Br}} = 364$  кДж/моль,  $E_{\text{H-I}} = 298$  кДж/моль. **15.7.** 1)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -322,0$  кДж; 2)  $K = 2,8 \cdot 10^{56}$ ; 3)  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,42$  В; 4)  $\text{pH} 3,5$ . **15.11.**  $14\text{HNO}_3 + \text{I}_2 = 2\text{H}_5\text{IO}_6 + 14\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $10\text{HNO}_3 + \text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_{r1}^\circ = -0,6$  В —  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $E_{r2}^\circ = -0,43$  В — не взаимодействует с образованием  $\text{IO}_3^-$ . **15.13.** а)  $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63$  В; б)  $E_r^\circ = 0,15$  В, наиболее вероятна реакция с образованием  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HBrO}_3$ ; в)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -144,7$  кДж. **15.14.** а)  $E^\circ(\text{BrO}^-/\text{Br}_2) = 0,44$  В; б)  $E_r^\circ = 0,27$  В,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -104,2$  кДж. **15.15.** в)  $E_r^\circ = 0,49$  В, реакция термодинамически возможна. **15.23.** а)  $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ ,  $\text{NaClO}_{(\text{т})}$ ; г)  $61,85$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; е)  $5,3$  г  $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . **15.24.** а) **a** —  $\beta$ , **b** —  $\beta$ , **c** —  $(\alpha + \beta)$ , **d** —  $\alpha$ , в) 1 — 2 фазы:  $\alpha + \text{ж}$ , 1 ст. св.; 2 — 2 фазы:  $\beta + \text{ж}$ , 0 ст. св.; 3 — 2 фазы:  $\alpha + \beta$ , 1 ст. св.; 4 — 3 фазы:  $\alpha + \beta + \text{ж}$ , 0 ст. св.; г)  $\text{SrF}_2$ ,  $K\text{Ч}(\text{M}) = 8$  куб,  $K\text{Ч}(\text{F}) = 4$  тетраэдр.

### Ответы к теме 16

**16.10.**  $E_r = 0,25$  В, диспропорционирование термодинамически возможно.

### Ответы к теме 17

**17.13.** 3)  $\text{pH} 9,6$ . **17.14.** в)  $E^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}) = 0,74$  В,  $E^\circ(\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Te}) = 0,575$  В. **17.15.** 1)  $\alpha(298 \text{ K}) = 0,19$ ,  $\alpha(348 \text{ K}) = 0,615$ ; 2)  $\Delta_r G_{298}^\circ = 4234$  Дж; 3)  $\Delta_r H_T^\circ = 53,1$  кДж,  $\Delta_r S_T^\circ = 164,0$  Дж/К; 4) реакция идет. **17.16.** 4)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -511,45$  кДж. **17.17.** в)  $E_r = 0,86$  В, будет диспропорционировать. **17.20.** а)  $K = 16,4$ ; б)  $0,028$  моль  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $0,472$  моль  $\text{SO}_3$ ,  $0,472$  моль  $\text{HCl}$ . **17.21.** а)  $K = 0,036$ ; б)  $p(\text{HI}) = 1,87$  атм,  $p(\text{H}_2) = 0,067$  атм,  $p(\text{I}_2) = 0,067$  атм. **17.22.** а)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $0,5625$  г,  $\text{pH} 5,2$ . **17.25.** б)  $\text{PP}(\text{SnS}) = 1 \cdot 10^{-27}$ .

### Ответы к теме 18

**18.11.** б)  $18240 \text{ см}^{-1}$ ,  $8760 \text{ см}^{-1}$ . **18.14.** 4. **18.18.** б) ЭСКП( $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ) =  $217,2$  кДж/моль, ЭСКП( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ) = 0, ЭСКП( $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) =  $62$  кДж/моль;  $\mu = 3,87$ ;  $5,92$ ;  $4,90$  м. Б; 2)  $\Delta_o$  возрастает. **18.19.** а) ЭСКП( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) = 0 кДж/моль; б)  $\mu = 5,92$  м. Б. **18.20.**  $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,4 \cdot 10^{20}$ . **18.21.** а) 1)  $E_x^\circ = 0,63$  В; г)  $\Delta G_1^\circ = -140,89$  кДж/моль Pd,  $\Delta G_2^\circ = -154,40$  кДж/моль Pd, будет образовываться  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ ; б)  $E_x^\circ = -0,24$  В, нет. **18.22.** б) ЭСКП( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) =

$= 119,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{СКП}}([\text{FeCl}_4]^-) = 0$ ,  $\mu = 1,73$ .

**18.27.** а)  $\Delta_{\text{СКП}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 119,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{СКП}}([\text{FeF}_6]^{3-}) = 0 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{СКП}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 547,88 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{СКП}}([\text{FeF}_6]^{4-}) = 42,4 \text{ кДж/моль}$ ; б)  $K_{\text{уст}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 4,2 \cdot 10^{42}$ ,  $K_{\text{уст}}([\text{FeF}_6]^{3-}) = 1,8 \cdot 10^{17}$ . **18.28.**  $E_1^\circ = -0,87 \text{ В}$ ,  $E_2^\circ = -0,86 \text{ В}$ .

### Ответы к теме 19

**19.16.** а)  $2\text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_5^+ = 2\text{TiO}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ ,  $E_r^\circ = 1,17 \text{ В}$ ;

б)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -71,41 \text{ кДж}$ ; в) устойчив,  $E_r^\circ = -0,47 \text{ В}$ .

**19.19.** а) 1)  $\text{A} = \text{K}_3\text{TiCl}_6$ ,  $\text{B} = \text{K}_2\text{TiCl}_5$ ; 2)  $\text{K}_3\text{TiCl}_6$ ; 3)  $\text{KCl}_{(\text{т})} + \text{K}_3\text{TiCl}_{6(\text{т})}$ .

### Ответы к теме 20

**20.8.**  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ . **20.12.**  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ . **20.14.** а)  $\text{Na}_3\text{VF}_6$ ; б) нельзя,  $\text{NaF}_{(\text{т})} + \text{Na}_3\text{VF}_{6(\text{т})}$ . **20.15.** а)  $E_x^\circ = 0,34 \text{ В}$ , б)  $\Delta G_{298}^\circ = 63,69 \text{ кДж/моль}$ ;

в)  $\Delta G_{298}^\circ = -38,6 \text{ кДж/моль}$   $\text{VOCl}_2$ . **20.21.** а)  $E_r^\circ = 0,268 \text{ В}$ ;

б)  $E_r^\circ = -0,915 \text{ В}$ ; в)  $E_r^\circ = 0,36 \text{ В}$  ( $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VO}_2^+$ ),  $E_r^\circ = 2,21 \text{ В}$  ( $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ ), протекает реакция  $2\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{VO}^{2+} = 2\text{V}^{3+} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

### Ответы к теме 21

**21.6.** б)  $\text{pH } 2,85$ . **21.12.** а)  $(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ . **21.14.** Соотн. 64,4.

**21.16.** а)  $\text{A} = \text{Cs}_2\text{CrCl}_4$ ,  $\text{B} = \text{CsCrCl}_3$ . **21.17.** а)  $E_x^\circ = -0,42 \text{ В}$ ; б)  $\Delta G_{298}^\circ = 1042,2 \text{ кДж/8 моль}$   $\text{Cr}^{3+}$ ; в)  $\Delta G_{298}^\circ = -81,06 \text{ кДж/2 моль}$   $\text{Cr}^{2+}$ .

**21.18.** а)  $E_x^\circ = -0,39 \text{ В}$ ; б)  $\Delta G_{298}^\circ = -254,76 \text{ кДж/моль}$   $\text{CrO}_4^{2-}$ ; в)  $\Delta G_{298}^\circ = -374,42 \text{ кДж/моль}$   $\text{CrO}_4^{2-}$ . **21.19.** в)  $1,5 \cdot 10^{12}$ .

**21.21.**  $\Delta_{r1} G_{1050}^\circ = -47,925 \text{ кДж}$ ,  $\Delta_{r2} G_{1050}^\circ = -85,355 \text{ кДж}$ ,  $\Delta_{r3} G_{1050}^\circ = -781,745 \text{ кДж}$ ,  $\Delta_r G^\circ = -20,67 \text{ кДж}$ ; в)  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,688$ .

### Ответы к теме 22

**22.12.** 1)  $E_x^\circ = 1,69 \text{ В}$ ; 2)  $2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ ,  $E^\circ = 0,55 \text{ В}$ ;  $3\text{HMnO}_4^- + \text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = 1,19 \text{ В}$ ; 3)  $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -123,240 \text{ кДж/моль}$   $\text{MnO}_4^-$ .

**22.13.** 1)  $E_x^\circ = 0,28 \text{ В}$ ; 2)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -31,3625 \text{ кДж/моль}$   $\text{MnO}_4^{3-}$ ;

3)  $E_r^\circ = 1,242 \text{ В}$ ; 4)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -84,148 \text{ кДж/моль}$   $\text{MnO}_4^{2-}$ .

**22.15.** а)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -34,74 \text{ кДж/моль}$   $\text{MnO}_2$ . **22.17.**  $4\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- = 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_r^\circ = 0,115 \text{ В}$ ;  $4\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{ReO}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$ ,  $E_r^\circ = -0,995 \text{ В}$ . **22.19.** г)  $E_r^\circ = 0,28 \text{ В}$ . **22.28.** а) образуется  $\text{MnO}$ ,  $\Delta_r G_{1400}^\circ = 10,915 \text{ кДж/моль}$   $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; б) 92131; в) нормальная.

**22.29.**  $\Delta_r G_{298}^\circ = 84,385 \text{ кДж}$ .

### Ответы к теме 23

**23.5.**  $E_r^\circ = 0,14 \text{ В}$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -27,019 \text{ кДж}$ . **23.6.** 2,4. **23.7.** а) 1)  $E_x^\circ = 0,4 \text{ В}$ ; 2)  $\Delta_r G_{298}^\circ = 22194,5 \text{ кДж/моль}$   $\text{Fe}$ ; 3)  $E_r^\circ = 0,14 \text{ В}$ ; г) 4.

**23.8.** 2)  $-0,242$  В. **23.9.** 1)  $E^\circ = 0,76$  В,  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,2 \cdot 10^{-15}$ ,  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 5,0 \cdot 10^{-38}$ . **23.16.** Образуется  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\Delta G_{1400} = -122$  кДж/моль Fe.

### Ответы к теме 24

**24.9.** ЭСКП( $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ ) = 85,6 кДж/моль, ЭСКП( $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) = 8,0 кДж/моль, ЭСКП( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) = 101,6 кДж/моль. **24.11.**  $E_r^\circ = 0,69$  В. **24.13.** б)  $\Delta_r G_{10000}^\circ = -93,361$  кДж/моль Co. **24.14.** 1)  $\text{Co}^{2+}$ : ЭСКП(окт.) = 7440  $\text{см}^{-1}$ , ЭСКП(тетр.) = 5952  $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ : ЭСКП(окт.) = 20880  $\text{см}^{-1}$ , ЭСКП(тетр.) = 4950  $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ : ЭСКП = 0.

### Ответы к теме 25

**25.11.** а)  $E_x^\circ = 0,33$  В; б)  $E_r^\circ = 0,07$  В; в)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -275,984$  кДж/моль Pt. **25.12.** а) 1)  $E_x^\circ = 0,62$  В; 2)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -308,793$  кДж/моль Pd; 3)  $E_r^\circ = -0,16$  В.

### Ответы к теме 26

**26.6.** а)  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,44 \cdot 10^{-16}$ ; б)  $C(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, или  $1,87 \cdot 10^{-3}$  г/л. **26.11.** а) 1)  $E_x^\circ = 1,14$  В; 2)  $E_r^\circ = 0,21$  В, в)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -220,02$  кДж/моль Au. **26.12.** а)  $E_x^\circ = -0,44$  В; б)  $E_r^\circ = -1,56$  В; в)  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -109,53$  кДж/моль Cu. **26.13.**  $1,8 \cdot 10^6$ . **26.14.**  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 3,8 \cdot 10^{-51}$ ,  $s(\text{Ag}_2\text{S}) = 2,46 \cdot 10^{-15}$  г/л,  $C(\text{Ag}^+) = 1,983 \cdot 10^{-17}$  моль/л. **26.15.**  $6,5 \cdot 10^{-12}$ . **26.16.** 2)  $E_r^\circ = 0,94$  В. **26.19.** б)  $\Delta_r G_{573}^\circ = -107,841$  кДж/моль  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Ответы к теме 27

**27.10.**  $E_{x1} = -0,38$  В,  $E_{x2} = -0,04$  В. **27.15.** а) 36,6 г/моль; б) 0,54; в) 1,17.

### Ответы к теме 29

**29.8.** б)  $\Delta G_{298}^\circ = -239,32$  кДж/4 моль  $\text{Co}^{3+}$ . **29.9.** а)  $E_x^\circ = 0,57$  В,  $\Delta G_{298}^\circ = -254,76$  кДж/4 моль  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ; в) ЭСКП = 172 кДж/моль; г) 1,73 м. Б. **29.11.** б)  $\Delta H_{298}^\circ = -1387,6$  кДж/моль,  $S_{298}^\circ = 154,7$  Дж/(моль  $\cdot$  К),  $\alpha_{1000} = 99,939\%$ . **29.16.** 1)  $\text{A} = \text{Na}_6\text{TiO}_5$ ,  $\text{B} = \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ; 3) можно; 4)  $\text{Na}_2\text{O}$ . **29.17.** 1)  $\text{A} = \text{Ni}$ ,  $\text{B} = \text{Be}$ , 2)  $\text{C} = \text{NiBe}$ ,  $\text{D} = \text{NiBe}_4$ ; 3)  $\text{NiBe}$ . **29.18.** в) ЭСКП( $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) = 297,6 кДж/моль, ЭСКП( $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ) = 270,6 кДж/моль, ЭСКП( $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) = 511,2 кДж/моль; г)  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; д)  $\mu_{\text{эфф}} = 2,83$ ; 3,87; 2,83 м. Б.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	<b>3</b>
<b>Список сокращений</b> .....	<b>4</b>
1. Введение. Методы очистки веществ .....	5
2. Первый закон термодинамики .....	8
3. Второй закон термодинамики .....	11
4. Химическое равновесие .....	14
5. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. Растворы .....	18
6. Химическая кинетика .....	26
7. Окислительно-восстановительные реакции .....	28
8. Электронное строение атома. Периодический закон. Химическая связь .....	32
9. Элементы 1 группы .....	36
10. Элементы 2 группы .....	41
11. Элементы 13 группы .....	46
12. Элементы 14 группы .....	52
13. Элементы 15 группы .....	59
14. Элементы 16 группы .....	69
15. Элементы 17 группы .....	75
16. Элементы 18 группы .....	84
17. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии в первом семестре .....	86
18. Комплексные соединения .....	97
19. Элементы 4 группы .....	105
20. Элементы 5 группы .....	110
21. Элементы 6 группы .....	115
22. Элементы 7 группы .....	123
23. Элементы 8 группы .....	132
24. Элементы 9 группы .....	138
25. Элементы 10 группы .....	143
26. Элементы 11 группы .....	147
27. Элементы 12 группы .....	152
28. Подгруппа скандия и <i>f</i> -элементы. Лантаниды. Актиниды .....	156
29. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии во втором семестре .....	159
<b>Приложения</b> .....	<b>168</b>
П.1. Примерный план изложения сравнительной характеристики элементов .....	168
П.2. Ответы на выборочные вопросы и задания .....	168



## 18



Физическая постоянная	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	$c$	$2,99792458 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	$e$	$1,602176 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	$9,64853 \cdot 10^4$	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k$	$1,38065 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = N_A k$	8,31447 $8,31447 \cdot 10^{-2}$ $8,20574 \cdot 10^{-2}$ 8,23637 · 10	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ бар · л · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> атм · л · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> торр · л · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$ $\hbar = h/(2\pi)$	$6,62608 \cdot 10^{-34}$ $1,05457 \cdot 10^{-34}$	Дж · с Дж · с
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,02214 \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66054 \cdot 10^{-27}$	кг
Масса электрона протона нейтрона	$m_e$ $m_p$ $m_n$	$9,10938 \cdot 10^{-31}$ $1,67262 \cdot 10^{-27}$ $1,67493 \cdot 10^{-27}$	кг кг кг
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	$\epsilon_0$	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ $1,11265 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ $\text{Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}$
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	$9,27401 \cdot 10^{-24}$	$\text{Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$	$5,29177 \cdot 10^{-11}$	м
Постоянная Ридберга	$R = m_e e^4/(8h^3 c \epsilon_0^2)$	$1,09737 \cdot 10^5$	$\text{см}^{-1}$
Перевод единиц			
1 атм = 101,325 кПа = 760 торр или 760 мм рт. ст. 1 бар = 10 <sup>5</sup> Па 1 эВ = 1,60218 · 10 <sup>-19</sup> Дж = 96,485 кДж · моль <sup>-1</sup> = 8065,5 см <sup>-1</sup> 1 см <sup>-1</sup> = 1,986 · 10 <sup>-23</sup> Дж = 11,96 Дж · моль <sup>-1</sup> = 0,1240 мэВ 1 кал = 4,184 Дж 1 Д (дебай) = 3,33564 · 10 <sup>-30</sup> Кл · м 1 Тл = 10 <sup>4</sup> Гс 1 Å (ангстрем) = 100 пм = 0,1 нм 1 См = Ом <sup>-1</sup>			

*Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"*

*Учебное электронное издание*

**Карпова Елена Владимировна**  
**Ардашникова Елена Иосифовна**  
**Мазо Галина Николаевна и др.**

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**  
**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*  
Художественный редактор *В. А. Прокудин*  
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*  
Корректор *И. Н. Панкова*  
Компьютерная верстка: *Е. Г. Ивлева*

Подписано к использованию 19.10.20.  
Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»  
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3  
Телефон: (499) 157-5272  
e-mail: [info@pilotLZ.ru](mailto:info@pilotLZ.ru), <http://www.pilotLZ.ru>

