

Н. С. АХМЕТОВ,
М. К. АЗИЗОВА,
Л. И. БАДЫГИНА

ЛАБОРАТОРНЫЕ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издание шестое, стереотипное



ЛАНЬ®
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2014

ББК 24.1я73

А 95

Ахметов Н. С., Азизова М. К., Бадьгина Л. И.

А 95 Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учебное пособие. — 6-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 368 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1716-2

В данном пособии вопросы теории и практики соединены в единую форму занятий. Выполнение опытов построено как самостоятельное научное исследование: постановка задачи, ее теоретическое обоснование и экспериментальная проверка. Используются квантово-механические и структурные представления, а также основные термодинамические и кинетические закономерности протекания химических процессов.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов химико-технологических направлений подготовки и специальностей, а также педагогических направлений подготовки.

ББК 24.1я73

Рецензент:

Я. А. УГАЙ — доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственной премии СССР.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2014

© Коллектив авторов, 2014

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2014

Химический опыт – это искусство спросить природу и ответить на ее вопросы.

М.В. Ломоносов

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

В пособии объединены лабораторно-практические и семинарские занятия. Для развития профессионального мышления у студентов предлагаются такие формы заданий, которые, раскрывая и иллюстрируя теорию (знание), обучают мышлению (умению использовать теорию) и прививают навыки обращения с веществом.

Выполнение каждого опыта представляет собой своеобразное самостоятельное научное исследование (на уровне, доступном студенту первого курса) с постановкой задачи, ее теоретическим обоснованием и экспериментальной проверкой высказанной гипотезы; от поверхностного знакомства с веществом (внешнее проявление) к пониманию его свойств при рассмотрении структурных и термодинамических закономерностей и далее к завершению целенаправленного эксперимента. В тех случаях, когда по тем или иным причинам выполнение опыта невозможно, приведены задания на теоретическое объяснение результатов экспериментальных исследований.

В пособии приводятся результаты экспериментальных исследований (диаграммы состояния систем, спектроскопические, рентгеноструктурные и другие данные). Для объяснения фактического материала химии используются квантово-механические и структурные представления, термодинамические и кинетические закономерности протекания химических процессов. В каждой главе сначала перечисляются понятия, на которые следует обратить внимание перед выполнением упражнений и опытов. По окончании изучения темы полезно вновь обратиться к этому перечню и проверить, насколько усвоены основные положения главы. Таким образом повышается теоретический уровень занятий и постановка учебного процесса приближается к постановке научных исследований.

По содержанию и построению книга отвечает учебнику Н. С. Ахметова (Общая и неорганическая химия. 8-е изд. СПб.: Лань, 2014). Пособие, как и учебник, состоит из двух частей: первая посвящена общетеоретическим вопросам химии, вторая – собственно неорганической химии. Последовательность расположения заданий служит установлению логической связи между основными понятиями, раскрытию обобщающих закономерностей. Это позволяет, в частности, охарактеризовать все элементы рассматриваемой подгруппы.

Приводятся решения наиболее сложных задач, обширный справочный материал и литература для самостоятельной работы.

Авторы глубоко благодарны проф. Я.А. Угаю за ценные советы и замечания, сделанные при чтении рукописи.

Авторы

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Основные задачи учебной лабораторной работы определяются дидактическими принципами высшей школы: принципами самостоятельности и творческого поиска в процессе обучения. Постановка и организация лабораторной работы должны содействовать развитию химического мышления, формированию обобщенных приемов исследовательской деятельности (постановка задачи, теоретическое обоснование и экспериментальная проверка ее решения), а также развитию навыков обращения с веществом, приборами и установками, осуществления основных химических операций – фильтрования, кристаллизации, промывания осадков, высушивания, прокаливания и т.д.

Для решения этих задач в пособии перед описанием опытов перечисляются основные понятия данной темы и дается задание, которое устанавливает логические связи между характеристиками вещества и изучаемыми свойствами вещества. При постановке опытов целью является ознакомление с веществом, объяснение его свойств на основе структурных и термодинамических представлений, а также целенаправленное проведение эксперимента.

Для повышения эффективности обучения в пособии определены методические и теоретические идеи, которыми студенты должны овладеть для развития у них самостоятельности и способности к творческому поиску.

При выполнении лабораторной работы необходимо записать в рабочий дневник тему работы, указать цель опыта, сформулировать его теоретическое обоснование, записать наблюдения, уравнения протекающих реакций, сделать выводы.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с общими **правилами техники безопасности**.

1. К любой работе следует приступать только тогда, когда все этапы ее известны и не вызывают сомнений.

2. Работать в химической лаборатории нужно аккуратно, без

спешки. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочий дневник.

3. Для защиты одежды от действия химических реактивов необходимо работать в халате.

При пользовании реактивами нужно соблюдать определенные меры предосторожности.

1. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами проводить только в вытяжном шкафу, открыв дверцу шкафа на $\frac{1}{3}$.

2. Не следует пользоваться реактивами, если они хранятся в посуде без этикеток.

3. Нельзя выливать в раковину остатки кислот, щелочей и огнеопасных веществ; их нужно сливать в специально для этого предназначенные склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.

4. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями, при помешивании.

5. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов.

6. Для засасывания в пипетку концентрированных кислот или щелочей следует пользоваться резиновыми грушами или водоструйным насосом.

7. Горячие жидкости нельзя наливать в толстостенную стеклянную посуду.

8. Нельзя выбрасывать в раковину непрореагировавшие остатки металлов.

9. При работе с химически активными веществами (концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, фосфор, бром и др.) следует надевать очки.

Пренебрежение требованиями техники безопасности в работе может привести к несчастным случаям, жертвами которых часто становятся не сами нарушители, а их товарищи по работе. Все работающие в лаборатории должны уметь оказывать **первую помощь при ожогах и отравлениях.**

При термическом ожоге кожу следует обмыть спиртом, а затем смазать мазью от ожогов.

При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, затем – при ожогах кислотой – 3%-ным раствором питьевой соды, а при ожогах щелочами – 1%-ным раствором борной кислоты.

При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды и обратиться к врачу.

При отравлении газами необходимо обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

ЧАСТЬ 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Наука есть тесное единство фактов с теориями.

А.М. Бутлеров

Истинный химик должен быть и теоретиком.

М.В. Ломоносов

Раздел 1

Периодический закон. Строение атома

Глава I

ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

Важнейшие понятия. Ядерная модель атома. Протоны, нейтроны, электроны. Основные положения квантовой механики. Квантование энергии. Корпускулярно-волновой дуализм. Принцип неопределенности. Волновая функция. Атомная орбиталь. Вероятность и плотность вероятности. Квантовые числа.

Следует уметь. 1. Использовать представление о квантовании энергии для объяснения происхождения линейчатых спектров. 2. Вычислять энергию перехода электрона в атоме и объяснять происхождение линий в спектре водорода. 3. Характеризовать энергетическое состояние электрона в атоме набором квантовых чисел и записывать его формулой, используя буквенное обозначение орбитального квантового числа. 4. Объяснять физический смысл волновой функции электрона, понятий «орбиталь», «электронная плотность», «плотность вероятности». 5. Изображать графически радиальное распределение электронной плотности и форму орбиталей.

1. Сформулируйте основные принципы ядерной модели атома.

2. Вычислите энергию E квантов (фотонов) излучения с длиной волны $\lambda=500$ нм (в джоулях; в электронвольтах; в джоулях на моль соответственно*). Какой цвет имеет это излучение?

* Данные для расчетов приведены в приложениях в конце книги.

3. Рассчитайте энергию пяти первых энергетических уровней атома водорода и изобразите схему их относительного расположения. Вычислите энергию ионизации атома водорода.

4. Каковы значения главного квантового числа электрона атома водорода, если энергия электрона равна соответственно $-3,4$; $-13,6$; $-0,85$ эВ?

5. Каким линиям в спектре отвечает излучение водорода при переходе электрона из одного энергетического состояния в другое со следующими начальными и конечными значениями главного квантового числа: $n = 4$ и 2 ; $n = 2$ и 1 ; $n = 3$ и 2 ? Какой области электромагнитного спектра отвечают эти линии?

6. Определите энергетические переходы электрона атома водорода, соответствующие красной ($\lambda = 656$ нм) и голубой ($\lambda = 486$ нм) линиям в спектре испускания атомного водорода.

Опыт 1. Наблюдение спектра испускания атомов водорода (гелия, неона) с помощью спектроскопа. Разрядную трубку, заполненную водородом (гелием, неоном), закрепите в штативе в вертикальном положении и присоедините к концам вторичной обмотки индукционной катушки. Установите спектроскоп так, чтобы его щель находилась на небольшом расстоянии от разрядной трубки и была расположена параллельно капилляру трубки. Индукционную катушку присоедините к источнику постоянного тока и включите ток. Рассмотрите через спектроскоп излучение газа разрядной трубки. Объясните различие спектров.

7. Экспериментально установлено, что в спектре испускания атомов натрия наибольшую интенсивность имеет линия, соответствующая излучению с длиной волны $589,2$ нм. Какую окраску имеет это излучение и какова его энергия?

Опыт 2. Наблюдение видимой части спектра атомов натрия. Рассмотрите через спектроскоп бесцветное пламя газовой горелки. Внесите в пламя горелки кусок асбеста, пропитанного раствором хлорида натрия. Объясните окрашивание пламени в желтый цвет и появление в спектре ярко-желтой линии.

Опыт 3. Наблюдение спектра поглощения атомов. С помощью спектроскопа наблюдайте спектр испускания обычной электрической лампы накаливания. Между лампой и щелью спектроскопа поместите горелку, в пламя которой внесите кусочек ас-

беста, смоченного раствором хлорида натрия (асбест закрепите в штативе). Объясните различие спектров.

Опыт 4. Наблюдение спектра молекул. Методом, описанным в опыте 1, исследуйте спектр газообразного оксида серы (IV). Сравните спектры атомов, молекул и твердого тела (нити накаливания электрической лампы, см. опыт 3). В чем принципиальное различие этих спектров?

8. Каким энергетическим изменениям в атоме соответствует гамма-излучение, рентгеновское излучение, видимое излучение?

9. Рассчитайте, с какой скоростью должны двигаться электрон, нейтрон и частица массой 1 г, чтобы соответствующая длина волны де Бройля составляла 0,1 нм.

10. Сформулируйте правила, которыми определяется число орбиталей и электронов данного электронного слоя.

а) Какова максимальная емкость электронных слоев K, L, M, N ?

б) Укажите число орбиталей, которые характеризуются следующими значениями орбитального квантового числа l : 2; 1; 0. Зависит ли число орбиталей с данным значением l от номера квантового слоя? Приведите буквенные обозначения орбиталей с указанными значениями l .

в) Какое число электронов может находиться в энергетических состояниях $2s; 3p; 3d; 5f$?

11. Охарактеризуйте $1s$ - состояние электрона атома водорода с помощью следующих представлений: 1) электронное облако; 2) граничная поверхность; 3) радиальная волновая функция; 4) радиальное распределение плотности вероятности; 5) радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме.

12. Охарактеризуйте $2p$ - состояние электрона атома водорода с помощью представлений, перечисленных в задании 11.

13. а) Опишите форму орбитали, характеризующейся квантовыми числами: $n = 3, l = 0, m_l = 0$; $n = 3, l = 2, m_l = 0, \pm 1, \pm 2$; $n = 3, l = 1, m_l = 0, \pm 1$. Приведите символы орбиталей.

б) Охарактеризуйте набором квантовых чисел каждую из следующих орбиталей: $1s, 2p, 3d$.

14. Изобразите графически зависимость $4\pi r^2 \Psi^2$ от r для $3s, 3p$ - и $3d$ - состояний электрона в атоме водорода. Объясните ход кривых.

Глава 2

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА КАК ЕСТЕСТВЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ АТОМОВ. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важнейшие понятия. Периодический закон. Электронные структуры атомов. Порядок заполнения орбиталей. Принцип запрета Паули. Правило Гунда. Эффективный заряд ядра. Структура периодической системы. Периодичность свойств. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность. Орбитальные радиусы атомов и ионов. Вторичная периодичность. Внутренняя периодичность.

Следует уметь. 1. Использовать периодическую систему Д.И. Менделеева для определения электронных конфигураций атомов элементов. 2. Записывать с помощью формул электронную конфигурацию и приближенную энергетическую диаграмму орбиталей атомов элементов данной группы. 3. Объяснять закономерности в изменениях радиусов и энергий ионизации атомов в периодах и группах периодической системы.

1. Сформулируйте правила, которыми определяется порядок заполнения электронами орбиталей атома. Приведите электронные конфигурации невозбужденных атомов K, Mn, Zn, Br и ионов Ba^{2+} , Fe^{3+} , Hf^{4+} .

2. По данным приложения 5 постройте график зависимости орбитального радиуса атомов от атомного (порядкового) номера элементов 2-го и 3-го периодов периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Объясните ход кривой.

3. Постройте график зависимости $E_n = f(Z)$ для элементов 2-го и 3-го периодов периодической системы Д.И. Менделеева по данным приложения 8. Объясните ход кривой.

4. Сравните значения сродства к электрону атомов азота и кислорода. Какой из этих атомов имеет большее сродство к электрону и чем это объясняется?

5. Исходя из данных приложения 8, постройте график зависимости первой энергии ионизации атомов *s*-элементов I группы периодической системы от их атомного номера. Объясните ход кривой.

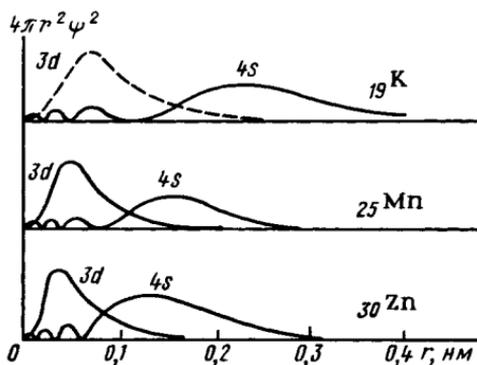
6. Приведите значения первой энергии ионизации атомов калия, марганца и цинка и их орбитальные атомные радиусы.

а) Как влияет распределение электронной плотности в атоме (рис. 1) на характер изменения атомного радиуса в ряду К – Мп – Zn?

б) Каков характер изменения в ряду К – Мп – Zn значений первой энергии ионизации атомов и чем это объясняется?

в) Почему первая энергия ионизации атома рения больше, чем атома марганца?

7. Приведите электронные конфигурации атомов элементов IV группы в основном состоянии. Как деление на подгруппы для элементов данной группы периодической системы Д.И. Менделеева отвечает строению их атомов?



Р и с . 1. Радиальное распределение плотности вероятности нахождения электрона в атоме калия, марганца, цинка

Раздел II

Химическая связь

Глава 3

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Важнейшие понятия. Природа химической связи. Связывающая и разрыхляющая области в молекулярном ионе H_2^+ . Молекулярные орбитали. Перекрывание атомных орбиталей. Связывающая орбиталь. Разрыхляющая орбиталь. Сигма-, пи-орбитали. Порядок, длина, энергия связи. Кривая полной энергии для молекулы.

Следует уметь. 1. Объяснять природу химической связи и выделение энергии при образовании молекул из атомов. 2. Осуществлять графически линейную комбинацию атомных орбиталей и описывать образование из атомных связывающих, разрыхляющих и несвязывающих σ - и π - молекулярных орбиталей. 3. Строить энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для двухатомных молекул и молекулярных ионов, образованных элементами малых периодов периодической системы. 4. По характеру заполнения электронами орбиталей определять порядок связи в молекуле; устанавливать зависимость между порядком связи и энергией связи, ее длиной; различать пара- и диамагнитные молекулы.

1. Сформулируйте основные положения теории молекулярных орбиталей.

2. На рис. 2 показаны вычисленные по уравнению Шредингера низшие энергетические уровни молекулярного иона водорода H_2^+ в зависимости от межъядерного расстояния.

а) Какая из энергетических кривых отвечает иону H_2^+ в основном состоянии? Как по рис. 2 определить энергию диссоциации иона H_2^+ и равновесное межъядерное расстояние? Приведите значения энергии диссоциации (связи) и межъядерного расстояния молекулярного иона H_2^+ (см. приложение 12).

б) Изобразите графически волновые функции (вдоль оси соединения ядер) для указанных на рис. 2 энергетических уровней молекулярного иона H_2^+ .

в) Нарисуйте граничные поверхности и приведите названия орбиталей иона H_2^+ .

г) Изобразите графически характер изменения вероятности пребывания электрона на связывающей и разрыхляющей орбиталях молекулярного иона H_2^+ по оси соединения ядер.

д) Приведите электронную конфигурацию молекулярного иона H_2^+ в основном состоянии.

е) Почему атомы соединяются в молекулу?

3. Сформулируйте основные положения метода ЛКАО – МО.

а) Как исходя из строения атомов, образующих молекулу, определить число, форму и энергию молекулярных орбиталей?

б) Какими способами можно изобразить конструирование молекулярных орбиталей иона H_2^+ из атомных орбиталей?

в) Какой физический смысл вкладывается в такие изображения?

4. Постройте энергетическую диаграмму и распределите электроны по орбиталям молекулы водорода.

а) Объясните различие энергии ионизации молекулы и атома водорода в основном состоянии (см. приложения 8 и 11).

б) Приведите электронные конфигурации, отвечающие основному и ионизированному (до H_2^+) состояниям молекулы водорода (рис. 3).

в) По рис. 3 объясните характер изменения энергии диссоциации (энергии связи) и равновесного межъядерного расстояния (длины связи) при ионизации молекулы водорода. Сравните значения энергии диссоциации и межъядерного расстояния H_2 и H_2^+ (см. приложение 12).

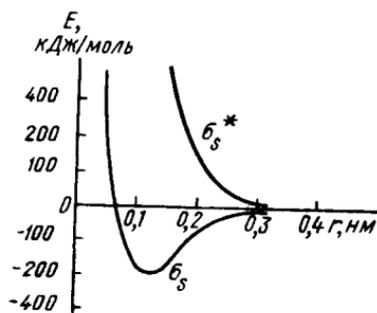
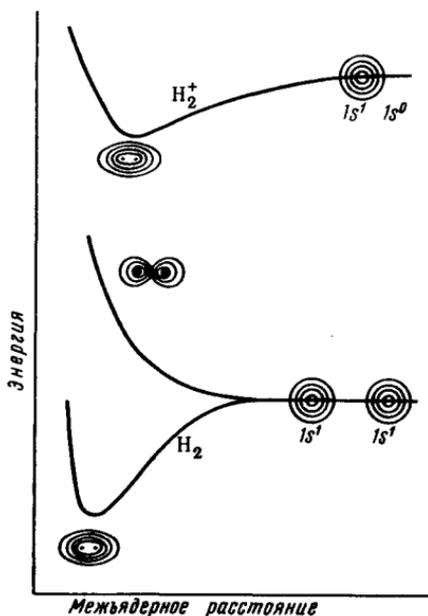


Рис. 2. Зависимость низших энергетических уровней молекулярного иона водорода H_2^+ от межъядерного расстояния



Р и с . 3. Сравнение зависимости потенциальной энергии H_2 и H_2^+ от межъядерного расстояния

5. Покажите способы перекрывания при сочетании $s-s$, $p-p$, $s-p$, $p-d$, $d-d$ -орбиталей. Отметьте случаи, которые по условиям симметрии приводят к перекрыванию: 1) положительному, отрицательному, нулевому; 2) σ -, π - и δ -типа.

6. Пользуясь методом ЛКАО – МО, определите число и форму орбиталей молекулы фтора F_2 . Составьте приближенную диаграмму энергетических уровней молекулы и приведите ее электронную конфигурацию.

а) Какие сочетания атомных орбиталей подходят по энергетическим условиям для образования

орбиталей молекулы фтора, если $E_{2p} \gg E_{2s}$?

б) Какие сочетания атомных орбиталей приводят к образованию молекулярных орбиталей σ - и π -типа, если за ось, соединяющую атомы фтора, принять ось z ?

7. Определите число и форму орбиталей молекулы азота. Постройте приближенную энергетическую диаграмму уровней молекулы и приведите ее электронную конфигурацию.

а) Как влияет энергетическая близость $2s$ - и $2p$ - орбиталей атомов на относительное расположение молекулярных орбиталей σ - и π -типа на энергетической диаграмме гомоядерных двухатомных молекул?

б) Каков порядок связи в молекуле азота? Как порядок связи влияет на ее энергию, длину?

8. Распределите валентные электроны по орбиталям молекул B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 , определите порядок связи в этих молекулах. Какие из этих молекул пара-, а какие диамагнитны?

9. По данным приложения 12 постройте графики зависимости энергии и длины связи от числа валентных электронов в ряду $B_2 - C_2 - N_2 - O_2 - F_2$. Объясните ход кривых.

10. Каков характер изменения энергии диссоциации и межъядерного расстояния при переходе: 1) от N_2 к N_2^+ и N_2^- ; 2) от O_2 к O_2^+ и O_2^- ? Высказанные суждения сравните с данными приложения 12. Объясните характер изменения энергии диссоциации в указанных системах.

11. Приведите энергии ионизации молекул N_2 , O_2 и атомов N, O (см. приложения 8, 11). В каком случае энергия ионизации молекулы больше (меньше) энергии ионизации атома и чем это объясняется?

12. Пользуясь методом ЛКАО – МО, определите число и форму орбиталей молекулы фторида водорода. Постройте приближенную диаграмму энергетических уровней молекулы и приведите ее электронную конфигурацию. Энергии орбиталей водорода и фтора:

	$1s(H)$	$1s(F)$	$2s(F)$	$2p(F)$
$E, \text{эВ} \dots\dots\dots$	-13,6	~ -1000	-40	-17,4

а) Какие из комбинаций орбиталей атомов водорода и фтора энергетически наиболее приемлемы для образования молекулярных орбиталей?

б) Какие из комбинаций орбиталей атомов водорода и фтора приводят к образованию связывающей, разрыхляющей и несвязывающих орбиталей, если за ось, соединяющую атомы в молекуле HF, принять ось z ? Нарисуйте схемы перекрывания орбиталей. Приведите обозначения молекулярных орбиталей.

в) Почему молекула фторида водорода резко полярна ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл · м, $\delta_F = 0,4-$)?

13. Определите число и форму орбиталей линейной молекулы гидрида бериллия BeH_2 . Постройте приближенную диаграмму энергетических уровней молекулы и приведите ее электронную конфигурацию.

а) Почему межъядерные расстояния BeH в молекуле BeH_2 одинаковы?

б) Как согласуется распределение валентных электронов по орбиталям молекулы с положительным эффективным зарядом на атоме бериллия и отрицательным – на атоме водорода?

14. Постройте диаграмму энергетических уровней линейной молекулы CO_2 .

а) За счет каких сочетаний орбиталей центрального атома и групповых орбиталей периферических атомов (лигандов) возникают орбитали молекулы? Приведите схемы перекрывания орбитали центрального атома и групповых орбиталей периферических атомов.

б) Чем объясняются высокое значение средней энергии ($E_{\text{CO}} = 803$ кДж/моль) связи CO и сравнительно небольшое межъядерное расстояние ($d_{\text{CO}} = 0,116$ нм) в молекуле CO_2 ?

в) Почему в молекуле CO_2 связь полярна, а сама молекула неполярна?

15. Определите число и форму молекулярных орбиталей тетраэдрической молекулы метана. Постройте приближенную диаграмму энергетических уровней молекулы и приведите ее электронную конфигурацию.

а) За счет каких сочетаний орбиталей центрального атома и групповых орбиталей образуются молекулярные орбитали?

б) Почему все четыре связи $\text{C} - \text{H}$ в молекуле CH_4 равноценны ($d_{\text{CH}} = 0,109$ нм)?

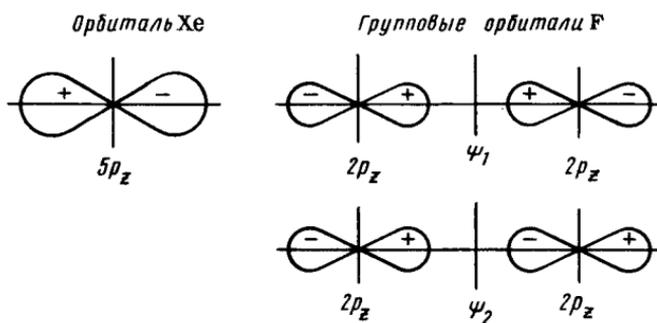
в) Почему ионизация молекулы CH_4



происходит при двух разных потенциалах ионизации (13,2 и 22,4 эВ)?

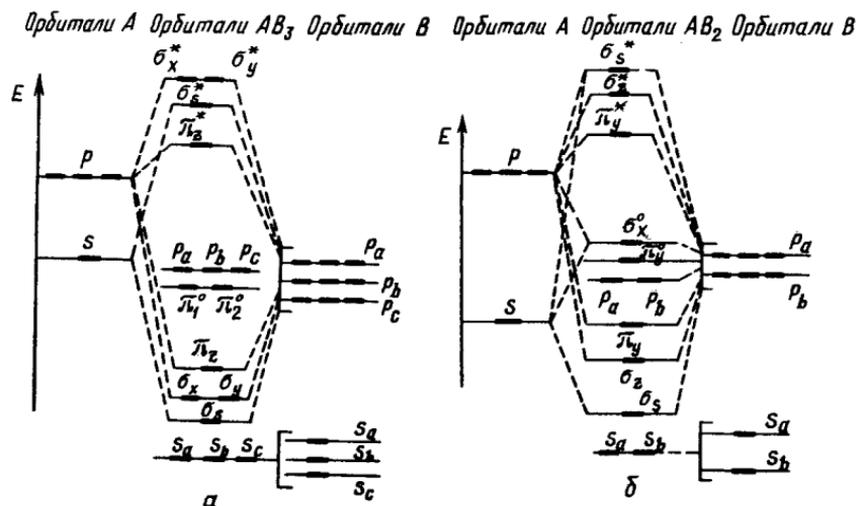
г) Какова электронная конфигурация тетраэдрических ионов BH_4^- и NH_4^+ ?

16. Для элементов подгруппы криптона известны соединения с фтором и кислородом, например KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeO_3 и пр. Образование этих соединений объясняют возникновением трехцентровых связей. Так, орбитали в линейной молекуле XeF_2 образуются за счет комбинации $5p_z$ -орбитали атома Xe (ц. а.) и групповых орбиталей, состоящих из двух $2p_z$ -орбиталей атомов F (рис. 4).



Р и с . 4. $5p_z$ -орбиталь атома Хе и групповые $2p_z$ -орбитали атомов линейного фрагмента F-Хе-F

а) Приведите схемы перекрывания орбитали ц. а. и групповых орбиталей с образованием σ_z^- , σ_z^+ и несвязывающей σ_z^0 -молекулярных орбиталей.



Р и с . 5. Приближенные энергетические диаграммы орбиталей треугольной (а) и угловой (б) молекулы с π -связями

б) Составьте диаграмму энергетического расположения σ_z^- , σ_z^+ и σ_z^0 -орбиталей молекулы ХеF₂ и распределите валентные электроны по орбиталям.

в) Какова пространственная конфигурация молекулы XeF_4 , если представить, что она состоит из двух перпендикулярных линейных фрагментов FXeF ?

17. На рис. 5, а приведена энергетическая диаграмма орбиталей треугольной молекулы AB_3 . Составьте электронные конфигурации треугольных молекул BF_3 , BCl_3 и ионов BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- . Каков порядок связи в этих соединениях? Составьте их структурные формулы.

Чем отличается диаграмма орбиталей молекулы BH_3 от приведенной на рис. 5, а? Как вы думаете, почему молекула BH_3 в отличие от BF_3 неустойчива?

18. По рис. 5, б составьте электронные конфигурации угловых молекул AB_2 : SO_2 , ClO_2 , NO_2 , иона NO_2^- . Каков порядок связи в этих соединениях?

Г л а в а 4

ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Важнейшие понятия. Двухцентровые двухэлектронные связи. Механизмы образования связи. Донорно-акцепторное взаимодействие. Степень окисления и координационное число центрального атома.

Следует уметь. 1. По типу перекрывания атомных орбиталей различать σ -, π - и δ -связи. 2. Оценивать порядок связи по числу σ - и π -связей. 3. Определять степень окисления элементов по формуле вещества. 4. Составлять формулы соединений и сложных ионов по известным степеням окисления образующих их элементов. 5. Различать понятия степени окисления и координационного числа.

1. а) Сформулируйте основные положения теории валентных связей.

б) Укажите число локализованных электронных пар центрального атома и механизм их образования в следующих молекулах и ионах: BeH_2 , NH_4^+ , BH_4^- (см. гл. 3, задания 13, 15).

2. а) Сформулируйте понятие степени окисления.

б) Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2MnO_3 , MnO_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , Cr_2O_3 ; $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

3. Сравните значения степени окисления и координационного числа центрального атома следующих соединений: CO_2 , NH_4^+ , BH_4^- , NF_4^+ , BH_3 , BF_4^- , N_2 .

4. Приведите формулы тетраэдрических оксоанионов ЭО₄ⁿ⁻ хлора (VII), серы (VI), фосфора (V), кремния (IV), марганца (VII), марганца (VI), марганца (IV), хрома (VI), железа (VI).

5. Эффективные заряды на атоме водорода его соединений с элементами 2-го и 3-го периодов имеют следующие значения:

	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄	N ₃ N	H ₂ O	HF
δ _H	0,50-	0,13-	0,05-	0,01+	0,06+	0,12+	0,25+
	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
δ _H	0,50-	0,18-	0,12-	0,05-	0,01+	0,05+	0,16+

Какие из соединений относятся к производным водорода со степенью окисления +1 и -1? Приведите их химические названия.

Глава 5

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Важнейшие понятия. Координационное число центрального атома молекулы (комплекса). Основные типы полиэдров. Модель отталкивания валентных локализованных электронных пар. Отталкивание электронных пар и пространственная конфигурация молекулы. Валентные углы. Модель гибридизации валентных орбиталей центрального атома молекулы (комплекса). Гибридные орбитали. Гибридизация валентных орбиталей центрального атома и пространственная конфигурация молекул. Простые и кратные связи. Строение молекул и электрический момент диполя.

Следует уметь. 1. Изображать пространственную конфигурацию молекул линейной, угловой, треугольной, тетраэдрической, пирамидальной, бипирамидальной, октаэдрической формы. 2. По формуле простейших молекул определять число σ-связывающих и несвязывающих электронных пар центрального атома и, применяя теорию отталкивания электронных пар, определять пространственную конфигурацию молекул типа АВ₃, АВ₂Е, АВ₄, АВ₃Е, АВ₂Е₂, АВ₅, АВ₄Е, АВ₃Е₂, АВ₆, АВ₅Е, АВ₄Е₂. 3. Определять наличие или отсутствие электрического момента диполя у молекулы. 4. Применять теорию гибридизации орбиталей центрального атома для описания строения линейной, треугольной, тетраэдрической, тригонально-бипирамидальной, октаэдрической молекул. 5. Различать понятия степени окисления, координационного числа центрального атома молекулы.

1. а) Сформулируйте основные положения модели локализованных электронных пар для объяснения пространственной конфигурации молекулы.

б) Каково пространственное расположение вокруг центрального атома молекулы двух, трех, четырех, пяти, шести электронных пар?

в) Определите пространственную конфигурацию молекул CH_4 , NH_3 и H_2O .

г) Сравните значения валентных углов молекул и объясните характер их изменения в ряду CH_4 ($109,5^\circ$) – H_3N ($107,3^\circ$) – H_2O ($104,5^\circ$).

2. Исходя из модели локализованных электронных пар, определите пространственную конфигурацию молекул PF_5 , SF_4 , ClF_3 , XeF_2 , SF_6 , ClF_5 , XeF_4 .

3. Объясните различие валентных углов для следующих пар молекул: OF_2 (103°) и H_2O ($104,5^\circ$); NF_3 (102°) и H_3N ($107,3^\circ$); NF_3 (102°) и PF_3 (104°).

4. а) Сформулируйте основные положения модели гибридизации атомных орбиталей для объяснения пространственной конфигурации молекул.

б) Каково пространственное расположение относительно атома sp -, sp^2 - и sp^3 - гибридных орбиталей?

в) Какой тип гибридизации орбиталей центрального атома наиболее вероятен для молекул CH_4 , NH_3 и H_2O ; BH_3 и BF_3 ; BeH_2 ?

5. Молекула оксида углерода (IV) диамагнитна, неполярна, связь CO характеризуется высокой прочностью ($E = 803$ кДж/моль), межъядерное расстояние d_{CO} составляет $0,116$ нм, что на $0,027$ нм короче длины одинарной связи CO ($d_{\text{CO}} = 0,143$ нм). Объясните приведенные экспериментальные данные, исходя из строения молекулы CO_2 .

6. Экспериментально установлено, что молекула BF_3 имеет треугольную форму, а комплексный ион BF_4^- – тетраэдрическое строение. Длина связи BF в BF_3 короче ($0,129$ нм), чем в BF_4^- ($0,143$ нм). Объясните эти данные.

7. Объясните различие структур молекул BCl_3 , NCl_3 и BrCl_3 . Какие из этих молекул обладают электрическим моментом диполя?

8. Молекула SnCl_2 (в газовой фазе) имеет угловую форму, в то время как молекула HgCl_2 – линейную. Объясните эти данные.

9. Какую пространственную конфигурацию имеют молекулы SO_2 , SO_3 , BeF_2 , BF_3 , NF_3 , OF_2 , NOCl , COCl_2 ? Какие из этих молекул обладают электрическим моментом диполя?

Раздел III

Агрегатное состояние. Растворы

Глава 6

ГАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ. ГАЗОВЫЕ РАСТВОРЫ

Важнейшие понятия. Особенность газового состояния. Закон Авогадро. Закон Бойля — Мариотта. Закон Гей-Люссака. Уравнение состояния газов Менделеева — Клапейрона. Закон парциальных давлений Дальтона. Реальные газы и отклонение их свойств от свойств идеального газа.

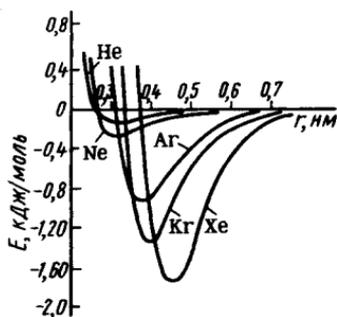
Следует уметь. 1. Использовать газовые законы для решения задач, в которых необходимо рассчитывать какой-либо параметр газового состояния при изменении другого и при условии, что остальные параметры остаются постоянными. 2. Вычислять относительную молекулярную массу вещества при известном объеме данной массы газа. 3. Определять массу и объем газа при данной температуре и давлении для установления его относительной молекулярной массы. 4. Определять парциальное давление газа, собранного над водой. 5. Различать характер межмолекулярного взаимодействия в газах с полярными и неполярными молекулами. 6. Учитывать влияние водородной связи на отклонение поведения реальных газов от поведения идеальных.

1. В чем отличие реальных газов от идеального? При каких условиях реальные газы можно рассматривать как идеальные?

2. а) Приведите формулировку закона Бойля — Мариотта.

б) Давление газа, занимающего объем 5 л, равно 40,0 кПа. Каким станет давление, если при той же температуре объем газа будет равным 2 л?

3. Газ занимает объем 100,0 л при нормальном давлении (101,325 кПа). Какое давление потребуется для его сжатия до 20,0 л, если температура при этом останется без изменения?



Р и с. 6. Кривые энергии межмолекулярного взаимодействия благородных газов

объем 453 мл. Чему будет равен объем газа при 202,650 кПа и 100 °С?

7. Сколько молекул содержится в 2,000 мл идеального газа при температуре -80°C и давлении 1,000 Па? На каком законе основано решение этой задачи? Сформулируйте этот закон.

8. Вычислите относительную молекулярную массу газа, если 380 мл его при температуре 27°C и давлении 102,658 кПа имеет массу 0,5 г.

9. Вычислите парциальные давления азота и кислорода воздуха. (Объемная доля азота в воздухе составляет 78%, а кислорода – 21%.) На каком законе основан расчет парциальных давлений газов?

10. Какой объем займут при нормальных условиях 200 мл кислорода, собранного над водой при 20°C и давлении 102,3 кПа? При решении воспользуйтесь данными приложения 26.

11. Определите относительную молекулярную массу газа, если 0,57 г его, собранные над водой при температуре 27°C и давлении 99,962 кПа, занимают объем 0,5 л.

12. На рис. 6 приведены кривые энергии межмолекулярного взаимодействия благородных газов. Как изменяется энергия межмолекулярного взаимодействия в ряду He – Ne – Ar – Kr – Xe – Rn и чем это объясняется?

13. Для рядов CH_4 (-161°C) – SiH_4 (-112°C) – GeH_4 (-88°C) – SnH_4 (-52°C) и HF ($19,5^{\circ}\text{C}$) – HCl ($-85,1^{\circ}\text{C}$) – HBr ($-66,8^{\circ}\text{C}$) – HI ($-35,8^{\circ}\text{C}$) постройте графики зависимости температуры кипения от номера периода p -элемента. Объясните ход кривых.

4. Используя закон Гей-Люссака, решите следующую задачу. При 27°C объем газа равен 1200 мл. Какой объем займет этот газ при 102°C , если давление при этом не изменится?

5. При 27°C газ занимает объем 2,34 л. Какой объем будет занимать этот газ при 327°C и неизменном давлении?

6. При нормальных условиях (0°C , 101,325 кПа) газ занимает

Глава 7

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

Важнейшие понятия. Характерные особенности жидкого состояния. Ван-дер-Ваальсовы силы. Водородная связь. Ион-дипольное взаимодействие. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе.

Следует уметь. 1. Объяснять различие жидкого, газового и кристаллического состояния и влияние межмолекулярного и межатомного взаимодействия на агрегатное состояние вещества. 2. Приготавливать растворы определенного содержания вещества в растворе. 3. Определять по плотности раствора массовую долю растворенного вещества. 4. Выражать содержание растворенного вещества в растворе разными способами (массовая доля, молярная доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов).

1. В чем отличия структуры жидкого, газового и кристаллического состояний?

2. Повышение давления от 1 до 2 кПа сопровождается уменьшением взятого объема воды менее чем на 0,04%, а повышение температуры от 0 до 100 °С вызывает увеличение ее объема на 2%. При таком же повышении давления и повышении температуры от 0 до 100 °С объем воздуха уменьшается вдвое и возрастает на 36,6%. Объясните эти факты.

3. Почему в обычных условиях вода – жидкость, а сероводород – газ, в то время как размер молекулы воды меньше, чем молекулы сульфида водорода?

4. К какому агрегатному состоянию следует отнести состояние вещества в аморфной (стеклообразной) форме?

5. Определите способы выражения содержания растворенного вещества в растворе (массовая доля, молярная доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов).

6. Вычислите массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 2 л 20%-ного раствора NaOH *.

7. Какой объем воды необходимо прибавить к 200 мл 68%-ного раствора серной кислоты*, чтобы получить 10%-ный раствор кислоты?

8. Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты* необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 М раствора?

* Значения плотностей растворов приведены в приложении 27.



Рис. 7. Ареометр

9. Определите молярную концентрацию раствора серной кислоты, который получится, если к 100 мл 96%-ной серной кислоты прибавить 400 мл воды.

10. Кислота в автомобильном аккумуляторе (раствор серной кислоты) имеет плотность $1,2 \text{ г/см}^3$. Какова массовая доля H_2SO_4 в этом растворе? Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты нужно взять для приготовления 1 л аккумуляторной кислоты?

11. Каково содержание (в массовых долях) NaOH в его растворе концентрацией 2 моль/л?

Опыт 1. Определение массовой доли растворенного вещества по относительной плотности раствора. Ознакомьтесь с устройством ареометра (рис. 7) и выясните «цену» одного деления. (Каждый ареометр предназначен для измерения плотностей в определенных пределах. Поэтому

при выборе ареометра необходимо ориентировочно знать плотность данного раствора.)

Получите у преподавателя испытуемый раствор и налейте его в мерный цилиндр. В раствор осторожно опустите ареометр. Отметьте по шкале ареометра его показания. Во время наблюдения ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Приподняв на 1 – 2 см ареометр, вновь опустите его в раствор и еще раз определите показания. Раствор вылейте обратно в склянку. Ареометр вымойте.

По приложению 27 определите массовую долю растворенного вещества в исследуемом растворе.

Если показания ареометра не совпадают с табличными данными, то массовую долю определяют методом интерполяции – определением промежуточного значения по двум крайним. Для этого проводят следующий расчет.

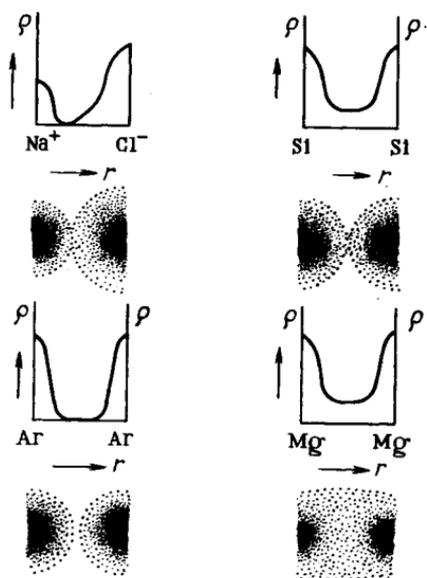
Допустим, при помощи ареометра определена плотность раствора KNO_3 , 1,083. Табличные значения плотности 1,076 и 1,090 соответствуют массовой доле 12 и 14%. Таким образом, изменению массовой доли на 2% соответствует изменение плотности на $1,090 - 1,076 = 0,014$ единиц. Плотность испытуемого раствора отличается от 1,076 на величину $1,083 - 1,076 = 0,007$. Считая, что в указанных пределах между плотностью и массовой долей раствора зависимость линейная, составляем пропорцию: $0,014 : 0,007 = 2\% : x$, $x = 1\%$.

Следовательно, массовая доля KNO_3 в испытуемом растворе $12 + 1 = 13\%$.

* Значения плотностей растворов приведены в приложении 27.

Обычно ареометры калибруют для 20 °С. Для этого же температуры приводятся данные в таблицах плотностей растворов. Однако, если не требуется особой точности, табличными данными пользуются и когда плотность определена при других температурах.

Опыт 2. Приготовление раствора заданной концентрации разбавлением водой концентрированного раствора. После получения задания определите плотность исходного раствора, проведите расчет, приготовьте требуемый раствор смешением вычисленных количеств исходного раствора и воды.



Р и с . 8. Схема распределения электронной плотности ρ в кристалле для разных типов химической связи в зависимости от расстояния между соседними атомами

Г л а в а 8

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Важнейшие понятия. Кристаллы. Типы химической связи в кристаллах. Ионные, молекулярные, ковалентные, металлические кристаллы. Зонная теория. Характерное координационное число элемента и структура его соединений. Структура соединений и их стехиометрический состав. Твердые растворы замещения и внедрения. Диаграммы плавкости.

Следует уметь. 1. Различать характер химической связи между структурными единицами в ионных, атомно-ковалентных, атомно-металлических, молекулярных кристаллах. 2. Объяснять влияние типа химической связи на энергию кристаллической решетки и температуру плавления и возгонки веществ. 3. По составу и координационным числам атомов определять, имеет ли вещество островную, цепную, слоистую или координационную структуру. 4. Изображать объединение тетраэдрических и октаэдрических структурных единиц в цепи и слои. 5. Пользоваться моделями (рисунками) кристаллических решеток и определять по ним координационные числа атомов (ионов, молекул) и со-

став соединений. 6. Знать строение и название основных структурных типов. 7. Объяснять условия образования твердых растворов внедрения и замещения. 8. Различать и объяснять диаграммы плавкости систем с эвтектикой, твердым раствором, химическим соединением.

1. На рис. 8 показано изменение электронной плотности в зависимости от расстояния между соседними атомами ряда твердых веществ.

а) О каких типах химической связи в кристаллах хлорида натрия, кремния, магния и аргона свидетельствуют эти данные?

б) Как влияет тип химической связи на температуру и теплоту плавления вещества:

	Ar	Si	Mg	NaCl
Температура плавления, К	83	1683	923	1081
Теплота плавления, кДж/моль	1,17	46,5	8,96	28,5

в) Охарактеризуйте молекулярные, ковалентные, металлические и ионные кристаллы: 1) по типу структурной частицы (атом, молекула, ион); 2) по основному типу связи между структурными частицами (ковалентная, ионная, металлическая, межмолекулярная); 3) по прочности связи (сильная, слабая); 4) по температуре плавления (низкая, высокая); 5) по электрической проводимости (диэлектрик, проводник, полупроводник). Для каждого из типов кристаллов приведите по 3 – 4 примера веществ.

2. Постройте график зависимости температуры плавления инертных газов от порядкового номера элементов по следующим данным:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °С . . .	-271,4	-248,6	-189,3	-157,4	-111,9	-71

Объясните ход кривой. При ответе воспользуйтесь данными рис. 6.

3. Постройте график зависимости температуры плавления водородных соединений *p*-элементов VI группы от их порядкового номера:

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Температура плавления, °С	0	-85,6	-65,7	-51,0

Сравните данную кривую с кривой, полученной в задании 2. Объясните ход кривых.

4. Энергия кристаллической решетки некоторых соединений имеет следующие значения (при 25 °С):

	NaCl	C (алмаз)	Cu	H ₂ O	I ₂	CO ₂
$E_{кр}$, кДж/моль	774	715	302	50	42	26

а) Какие из перечисленных веществ имеют: 1) молекулярную; 2) ионную; 3) атомную; 4) металлическую кристаллическую решетку?

б) Как влияет тип химической связи между частицами на энергию кристаллической решетки?

в) Как взаимосвязаны энергия кристаллической решетки и теплота возгонки вещества.

Опыт 1. Возгонка кристаллического иода (т я г а). В сухую пробирку поместите 1 – 2 кристаллика иода. Пробирку нагрейте до появления фиолетовых паров, затем охладите. Объясните наблюдаемое.

5. Установите стехиометрический состав соединений A_nB_m , построенных из тетраэдрических структурных единиц AB_4 , если на образование мостиковых связей $A - B - A$ каждый тетраэдр представляет: 1) одну; 2) две; 3) три; 4) четыре вершины.

6. Ниже приведены температуры плавления оксидов *p*-элементов 3-го периода:

	Cl ₂ O ₇	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂
Температура плавления, °С	-93,4	62,2	580	1713

а) Каково строение этих соединений, если структурной единицей является тетраэдр $ЭO_4$?

б) Как согласуется температура плавления этих соединений с их строением?

7. Установите стехиометрический состав соединений A_nB_m , структурной единицей которых являются октаэдры AB_6 , если на образование мостиковых связей $A - B - A$ каждый октаэдр представляет: 1) две; 2) четыре; 3) шесть вершин.

8. Фториды *p*-элементов 5-го периода имеют следующие температуры плавления:

	TcF ₆	SbF ₅	SnF ₄	InF ₃
Температура плавления, °С . . .	-39	8	700	1172
	(возг.)		(возг.)	

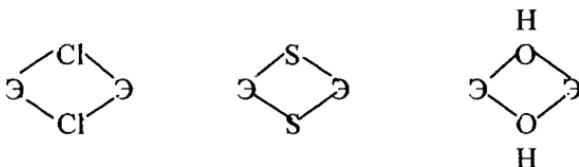
а) Каково строение этих соединений в твердом состоянии, если структурной единицей является октаэдр ЭF_6 ?

б) Объясните характер изменения температуры плавления в ряду $\text{InF}_3 - \text{SnF}_4 - \text{SbF}_5 - \text{TeF}_6$.

9. К какому структурному типу относятся координационные кристаллы: 1) MnF_2 и MnO_2 , если координационное число Mn (II) и Mn (IV) равно 6; 2) BeO и ZnS , если координационное число Be (II) и Zn (II) равно 4; 3) BeF_2 и SiO_2 , если координационное число Be (II) и Si (IV) равно 4; 4) MgO и NiO , если координационное число Mg (II) и Ni (II) равно 6; 5) Cr_2O_3 и V_2O_3 , если координационное число Cr (III) и V (III) равно 6; 6) AlF_3 , если координационное число Al (III) равно 6?

10. Какова структура одного слоя слоистых кристаллов: 1) AlCl_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, если координационное число Al (III) равно 6; 2) MgCl_2 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если координационное число Mg (II) равно 6?

11. Во фторо- и оксосоединениях соседние структурные единицы объединяются посредством одной вершины (за счет мостиковых связей $\text{Э} - \text{F} - \text{Э}$ и $\text{Э} - \text{O} - \text{Э}$), а в хлоро-, сульфидо- и гидроксосоединениях – посредством двух вершин – мостиковые связи:



а) Сравните строение AlF_3 и AlCl_3 и объясните резкое различие в их температурах плавления (AlF_3 1290 °C, AlCl_3 193 °C) и растворимости.

б) Каково строение BeCl_2 и SiS_2 , если координационное число Be (II) и Si (IV) равно 4, а соседние тетраэдрические структурные единицы BeCl_4 и SiS_4 , объединяются посредством двух вершин (ребер)?

в) Сравните строение BeCl_2 и BeF_2 , SiS_2 и SiO_2 . Объясните резкое различие температур плавления BeCl_2 (425 °C) и BeF_2 (821 °C), SiS_2 (1090 °C) и SiO_2 (1713 °C).

12. Кристаллы LiCl , KCl , AgCl имеют структуру типа NaCl ; кристаллы Si и Ge – типа алмаза; кристалл Pb – типа Cu . Радиусы ионов (атомов) этих веществ:

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Si	Ge	Pb
r, нм.	0,068	0,098	0,133	0,113	0,117	0,122	0,175

а) Почему следующие пары веществ образуют твердые растворы замещения (смешанные кристаллы): KCl и NaCl, Si и Ge?

б) Почему следующие пары веществ образуют эвтектику: LiCl и NaCl; Ge и Pb?

13. Приведите примеры диаграмм плавкости систем с: 1) эвтектикой; 2) химическим соединением; 3) твердым раствором. Объясните их различие.

Раздел IV

Введение в теорию химических процессов

Глава 9

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Важнейшие понятия. Система. Внутренняя энергия. Работа. Энтальпия. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса. Энергетическая диаграмма реакции и фазового превращения. Стандартное состояние. Стандартная энтальпия образования. Энергия химической связи и кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов.

Следует уметь. 1. Отличать характер изменения энтальпии системы при экзо- и эндотермическом процессе. 2. Понимать влияние прочности химических связей в продуктах реакции и исходных веществах на тепловой эффект реакции. 3. Формулировать понятие «энтальпия (теплота) образования вещества». 4. Составлять энтальпийные диаграммы и вычислять энтальпию процесса, пользуясь законом Гесса. 5. Вычислять энтальпию реакции по энтальпиям образования исходных и конечных продуктов реакции.

1. а) Почему химические и фазовые превращения сопровождаются выделением или поглощением энергии?

б) Почему в одних случаях энергия выделяется, а в других поглощается?

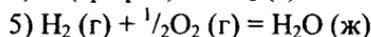
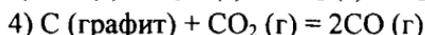
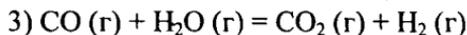
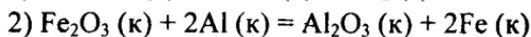
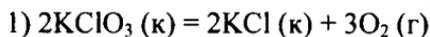
в) Какие изменения в системе определяют тепловой эффект реакции (фазового превращения), протекающей соответственно при постоянном объеме и при постоянном давлении?

г) Почему для данного вещества $\Delta H_{\text{кпл}}$ больше, чем $\Delta H_{\text{пл}}$ (см. приложение 18)?

2. Сформулируйте закон Гесса применительно к тепловому эффекту получения пентахлорида сурьмы SbCl_5 непосредственно из простых веществ и в две последовательные стадии – образования из простых веществ трихлорида сурьмы SbCl_3 и последующего окисления его хлором.

3. Из приложения 16 выпишите значения ΔH_f° , 298 для следующих веществ: KClO_3 (к), KCl (к), O_2 (г), Fe_2O_3 (к), Al_2O_3 (к), Al (к), Fe (к), CO (г), H_2O (г), CO_2 (г), H_2 (г), H_2O (ж).

в) Пользуясь теплотами образования, рассчитайте тепловой эффект следующих реакций в стандартных условиях:



4. Рассчитайте теплоту (энтальпию) образования H_2O_2 (ж), если теплота разложения



составляет $-98,03$ кДж/моль.

5. Вычислите удельную теплоту сгорания (кДж/м³) газовой смеси, содержащей 40% H_2 и 60% CH_4 (объемные доли), используя значения теплот сгорания метана (890 кДж/моль) и водорода.

6. Вычислите теплоту образования HF (г) по известным значениям энергии диссоциации F_2 , H_2 , HF (см. приложение 12). Сравните вычисленное значение ΔH_f° HF с табличными данными (см. приложение 16). Постройте энтальпийную диаграмму для расчета теплоты образования HF (г).

7. Рассчитайте ΔH_f° , 298 оксида углерода (II), если теплота сгорания его равна $-283,0$ кДж/моль.

8. Вычислите теплоту образования оксида азота (II) по известным значениям энергии диссоциации молекул N_2 , O_2 и NO (см. приложение 12). Сравните вычисленное значение ΔH_f° NO с табличными данными (см. приложение 16).

а) Постройте энтальпийную диаграмму для расчета теплоты образования NO .

б) Объясните, почему NO – соединение эндотермическое, а HF – экзотермическое (см. задание 6).

9. Определите стандартную теплоту образования газообразного иона Cl^- , если известны энергия диссоциации молекулы Cl_2 (см. приложение 12) и сродство атома Cl к электрону (см. приложение 9). Вычисленное значение сравните с данными приложения 16.

10. Вычислите стандартную теплоту образования иона водорода H^+ , если известны энергия диссоциации молекулы H_2 (см. приложение 12) и энергия ионизации атома водорода (см. приложение 8). Сравните вычисленное значение $\Delta H_{f,298}^\circ \text{H}^+$ с данными приложения 16.

11. Исходя из теплот образования HCl (г) и ионов H^+ (г) и Cl^- (г), приведенных в приложении 16, вычислите тепловой эффект взаимодействия ионов H^+ и Cl^- .

а) Какова энергия: 1) гетеролитического и 2) гомолитического распада молекулы HCl ?

б) При каких условиях молекулы HCl распадаются гомолитически, при каких – гетеролитически?

в) Вычислите энергию распада молекул HCl на гидратированные ионы H^+ и Cl^- по известной энергии гетеролитического распада молекулы HCl и теплоте гидратации ионов H^+ и Cl^- (см. приложение 17).

12. Рассчитайте среднюю энергию связи в молекулах CH_4 и SiH_4 , если известны теплоты образования H (г), C (г), Si (г) и CH_4 (г), SiH_4 (г).

Объясните различие средней энергии связей CH и SiH .

13. Вычислите среднюю энергию связи $\text{H} - \text{O}$ в молекуле воды, если известны теплоты образования H_2O (г), H (г) и O (г).

14. Пользуясь циклом Борна – Габера, рассчитайте энергию ионной кристаллической решетки хлорида калия, если известны энтальпия образования KCl (к), энтальпия возгонки калия (или ΔH_f), K (г), энергия диссоциации Cl_2 , энергия ионизации атома калия и сродство к электрону атома хлора (см. приложения 8, 9, 12, 16).

Результат расчета сравните с данными приложения 19.

15. Приведите значения теплот гидратации (см. приложение 17) и радиусы (см. приложение 7) ионов: Cs^+ , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , F^- , I^- , K^+ , Br^- . Как влияют заряд и размеры иона на его теплоту гидратации?

16. Вычислите тепловой эффект реакции нейтрализации между KOH (р) и HCl (р); CsOH (р) и H_2SO_4 (р); NaOH (р) и HNO_3 (р) для очень разбавленных растворов в расчете на 1 моль H_2O в стандартных условиях.

а) Почему тепловые эффекты этих реакций одинаковы?

б) Почему значения теплот реакций нейтрализации разных слабых оснований и слабых кислот различаются?

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации сильного основания сильной кислотой.

Для проведения эксперимента воспользуйтесь калориметрической установкой, показанной на рис. 9. Она состоит из калориметрического стакана 2, вставленного в другой стакан 1 (наружный сосуд). Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрический сосуд и внешний стакан не должны соприкасаться. Для этого между ними помещают пробковые прокладки. Калориметрический стакан имеет крышку 3, в которую через отверстия вставлены термометр 4, мешалка 6 и воронка 5 для внесения веществ в стакан.

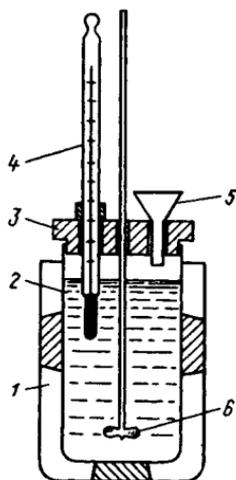


Рис. 9. Калориметрическая установка

Вычисление теплоты Q , выделяющейся или поглощающейся во время опыта в калориметрическом сосуде, производится по формуле

$$Q = (m_{\text{ж}}C_{\text{ж}} + m_{\text{ст}}C_{\text{ст}})\Delta t; \Delta t = t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}$$

где $t_{\text{нач}}$ и $t_{\text{кон}}$ – начальная и конечная температура в калориметрическом сосуде; $m_{\text{ст}}$ и $m_{\text{ж}}$ – масса калориметрического сосуда и находящейся в нем жидкости; $C_{\text{ж}}$ и $C_{\text{ст}}$ – удельные теплоемкости жидкости и стекла.

Приготовьте по 150 мл 1,0 М растворов NaOH (KOH) и HCl (HNO₃). Взвесьте калориметрический стакан. Внесите в него приготовленный раствор щелочи и отмерьте температуру с точностью до 0,1 °С. Измерьте температуру раствора кислоты с той же точностью. Затем раствор кислоты влейте через воронку в калориметрический стакан при работающей мешалке. Отметьте максимальную температуру, которую покажет термометр после сливания растворов.

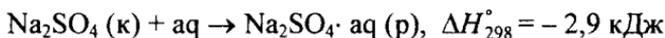
Вычислите количество теплоты, выделившейся при реакции. Примите, что начальная температура – это среднеарифметическая

температура кислоты и щелочи, конечная – наивысшая температура после сливания растворов; плотность раствора равна единице, его удельная теплоемкость – теплоемкости воды, т.е. $4,18 \cdot 10^3$ Дж/(К·кг).

Вычислите теплоту нейтрализации кислоты в расчете на ее эквивалентную массу. Сравните опытное и теоретическое значение теплот нейтрализации. Определите (%) относительную ошибку опыта.

Опыт 2. Определение теплоты нейтрализации слабого основания слабой кислотой. Проведите опыт, описанный выше, взяв 1М растворы аммиака и уксусной кислоты. Вычислите теплоту нейтрализации в расчете на 1 эквивалент уксусной кислоты. Сравните результаты с данными предыдущего опыта.

17. Растворение Na_2SO_4 сопровождается выделением теплоты:



в то время как при растворении кристаллогидрата происходит поглощение теплоты:



а) Вычислите теплоту гидратации Na_2SO_4 .

б) Чем объяснить, что растворение одних веществ сопровождается выделением теплоты, других – поглощением?

18. При растворении 10 г CaCl_2 в 200 мл воды температура раствора повысилась на 7,7 К. Вычислите теплоту гидратации CaCl_2 , если теплота растворения $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна 19,08 кДж/моль. Удельную теплоемкость раствора можно принять равной удельной теплоемкости воды [$4,18 \cdot 10^3$ Дж/(К·кг)].

Опыт 3. Определение теплоты гидратации сульфата меди (II). Опыт проводится в калориметрической установке (см. рис. 9). В предварительно взвешенный калориметрический сосуд налейте 300 мл дистиллированной воды, с точностью до $0,1^\circ\text{C}$ определите ее температуру.

Отвесьте около 8 г сульфата меди с точностью до 0,01 г. Быстро и аккуратно высыпьте соль в калориметрический сосуд. Осторожно перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры. Отметьте наивысшую температуру раствора.

Вычислите количество теплоты, выделившейся при растворении CuSO_4 . За начальную примите температуру воды, а за конеч-

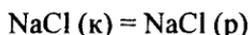
ную – наивысшую единицу раствора. Пусть плотность раствора равна единице, его удельная теплоемкость – удельной теплоемкости воды [$4,18 \cdot 10^3$ Дж/ (К·кг)]. Вычислите теплоту растворения 1 моль CuSO_4 .

Опыт и расчеты повторите для кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (навеска примерной 10 г).

По найденным теплотам растворения CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вычислите теплоту гидратации сульфата меди (II).

Опыт 4. Определение теплоты гидратации карбоната натрия. Опыт проведите по методике, описанной в опыте 3. Навеска безводного карбоната натрия должна составлять около 7 г, а кристаллогидрата карбоната натрия – около 15 г на 300 мл воды.

19. Вычислите тепловой эффект процесса



по следующим данным:

$$\text{NaCl (к)} = \text{NaCl (г)}, \quad \Delta H_{298}^\circ = 228,9 \text{ кДж}$$

$$\text{NaCl (г)} = \text{NaCl (р)}, \quad \Delta H_{298}^\circ = -225,1 \text{ кДж.}$$

Почему сублимация кристаллического NaCl возможна лишь при высокой температуре (863°C), а растворение осуществляется при обычных условиях?

Глава 10

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Важнейшие понятия. Самопроизвольные процессы. Обратимые процессы. Энтропия и неупорядоченность системы. Энтропийный и энтальпийный факторы и направление процесса. Энергия Гиббса и самопроизвольное протекание реакций. Стандартные условия. Энергия Гиббса образования вещества.

Следует уметь. 1. Предвидеть характер изменения энтропии ($\Delta S < 0$, $\Delta S > 0$ или $\Delta S \sim 0$) в реакции по ее уравнению и агрегатному состоянию исходных веществ и продуктов. 2. Вычислять изменение энтропии в реакции, исходя из значений энтропий исходных веществ и продуктов реакции. 3. Вычислять изменение стандартной энергии Гиббса реакции по значениям стандартной энергии Гиббса образования веществ – реагентов и продуктов. 4. Вычислять ΔG по известным значениям ΔH и ΔS для заданной температуры. 5. Определять влияние температур на направление химического процесса, если известны знаки при ΔH и ΔS .

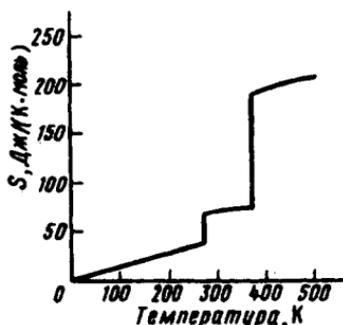


Рис. 10. Зависимость энтропии воды от температуры

1. Сформулируйте понятие энтропии. Объясните ход кривой на рис. 10.

2. а) Выпишите из приложения 16 значения стандартных энтропий следующих веществ: Al (к), Sb (к), AlSb (к), C (графит), CO₂ (г), CO (г), O₂ (г); H₂ (г), N₂ (г), H₃N (г), NH₄NO₃ (к), H₂O (г).

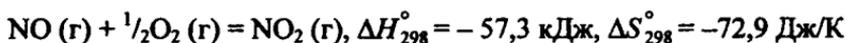
б) Рассчитайте ΔS_{298}° следующих реакций:

- 1) $3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) = 2\text{H}_3\text{N}(\text{г})$
- 2) $\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$
- 3) $\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$
- 4) $\text{Al}(\text{к}) + \text{Sb}(\text{к}) = \text{AlSb}(\text{к})$
- 5) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г})$
- 6) $\text{C}(\text{графит}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г})$

в) Почему для указанных реакций $\Delta S > 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta S \approx 0$?

3. Сформулируйте понятие энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала). Каковы условия принципиальной осуществимости процесса, его принципиальной невозможности и состояния равновесия?

4. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для следующей реакции по известным ΔH° , ΔS° при 25 °С:



а) Возможно ли принципиальное осуществление этой реакции при 25 °С?

б) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет знак ΔG_{298}° этой реакции?

5. Вычислите изменение энергии Гиббса при 25 и 1000 °С для реакции



(Влиянием температуры на ΔH и ΔS пренебречь.)

а) При каком из указанных температурных условий принципиально возможно протекание реакции в прямом направлении?

б) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет возможность этой реакции?

6. На рис. 11 показана зависимость энергии Гиббса образования ΔG_f° ряда оксидов от температуры.

а) Для каких из приведенных оксидов реакция их образования из простых веществ сопровождается увеличением энтропии и как это сказывается на ходе кривых $\Delta G_f^\circ = f(T)$?

б) Для каких оксидов реакция образования из простых веществ сопровождается уменьшением энтропии и как это сказывается на ходе кривых зависимости ΔG_f° от температуры?

в) Для каких из указанных реакций повышение температуры благоприятствует их протеканию, а для каких – препятствует?

г) Почему на величину ΔG реакции $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г})$ температура практически не влияет (см. задание 2)?

7. Пользуясь рис. 11 объясните:

а) Какие температурные условия необходимы для синтеза NO из простых веществ?

б) Возможно ли образование NO_2 прямым синтезом из простых веществ?

в) При каких температурных условиях Ag_2O образуется из простых веществ, при каких – разлагается?

8. Вычислите значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° для реакции



Как влияет температура на направление рассматриваемого процесса?

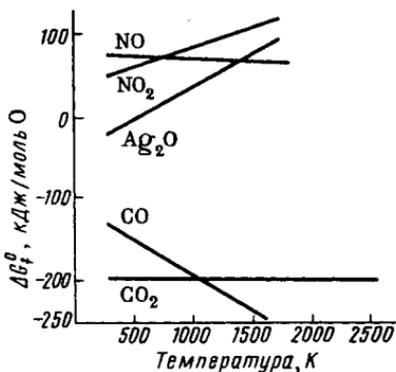
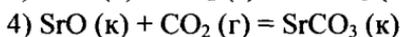
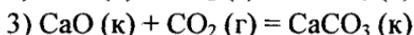
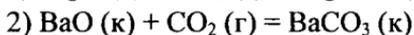
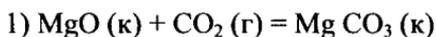


Рис. 11. Зависимость ΔG_f° ряда оксидов от температуры

Опыт 3. Образование и термическое разложение хлорида аммония. В пробирку с газоотводной трубкой внесите щепотку NH_4Cl . Пробирку осторожно нагрейте. Объясните исчезновение NH_4Cl на дне пробирки и появление белого осадка на холодных стенках пробирки и газоотводной трубки.

9. а) Пользуясь приложением 16, выпишите значения энергии Гиббса образования $\Delta G_{f,298}^\circ$ для следующих соединений: CO_2 (г), MgO (к), MgCO_3 (к); BaO (к), BaCO_3 (к); CaO (к), CaCO_3 (к); SrO (к), SrCO_3 (к).

б) Исходя из значений $\Delta G_{f,298}^\circ$ исходных веществ и продуктов реакции, вычислите ΔG_{298}° следующих реакций:



в) Как изменяются в ряду $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$ кислотно-основные свойства оксидов и как это согласуется со значением ΔG_{298}° реакции получения рассматриваемых карбонатов из оксидов?

Глава 11

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 1. Константа равновесия

Важнейшие понятия. Динамическое равновесие. Константа химического равновесия. Взаимосвязь константы равновесия и энергии Гиббса. Влияние на константу равновесия температуры. Принцип Ле Шателье. Влияние концентрации реагентов, температуры и давления на состояние равновесия.

Следует уметь. 1. Записывать выражение для константы равновесия по уравнению реакции для гомогенной и гетерогенной систем. 2. Вычислять значение константы равновесия по значениям равновесных концентраций реагентов. 3. Использовать принцип Ле Шателье для определения условий (температура, давление) смещения химического равновесия в сторону выхода продукта реакции. 4. Вычислять ΔG° по значению K и наоборот. По величинам ΔG° и K оценивать глубину протекания процесса в данном направлении. 5. Рассчитывать температуру равновесного состояния системы, используя уравнение: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

1. Напишите выражение константы равновесия для следующих реакций:

- 1) $\text{CO} (\text{r}) + \text{Cl}_2 (\text{r}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2 (\text{r})$
- 2) $2\text{NO} (\text{r}) + \text{O}_2 (\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{r})$
- 3) $\text{CO} (\text{r}) + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{r}) + \text{H}_2 (\text{r})$
- 4) $\text{H}_3\text{N} (\text{p}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{p}) + \text{OH}^- (\text{p})$
- 5) $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{p}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{p}) + \text{H}^+ (\text{p})$
- 6) $\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{p}) + \text{OH}^- (\text{p})$
- 7) $[\text{HgI}_4]^{2-} (\text{p}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} (\text{p}) + 4\text{I}^- (\text{p})$
- 8) $\text{MgCO}_3 (\text{к}) \rightleftharpoons \text{MgO} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{r})$
- 9) $3\text{Fe} (\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{r}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{к}) + 4\text{H}_2 (\text{r})$

В чем различие записи выражения константы равновесия для гомогенных и гетерогенных систем и чем это объясняется?

2. На рис. 12 показано изменение концентраций продукта реакции и исходных веществ по мере приближения системы $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ к равновесию. Вычислите константу равновесия этой реакции.

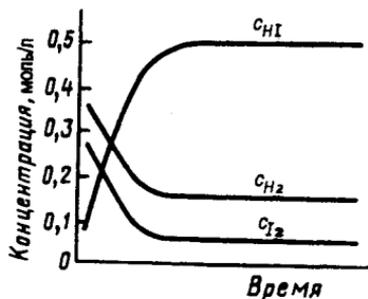


Рис. 12. Изменение концентраций продукта реакции (HI) и исходных веществ (H_2 , I_2) по мере приближения системы к равновесию

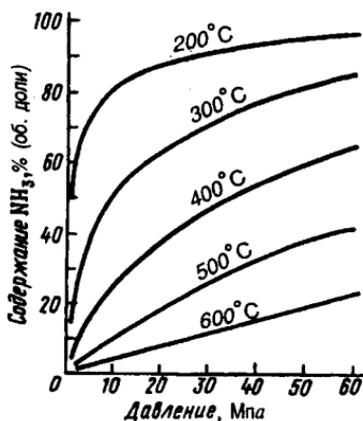
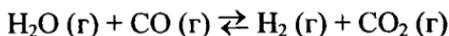


Рис. 13. Равновесное содержание (об. доли) аммиака в азотоводородной смеси ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) как функция температуры и давления

3. Константа равновесия реакции водорода и хлора с образованием хлорида водорода равна $0,6 \cdot 10^{15}$. Составьте выражение константы равновесия этой реакции. Сравните степень осуществления синтеза HCl и HI (см. задание 2).

4. В закрытый сосуд объемом 1 л введена при 2000°C и атмосферном давлении смесь 1 моль H_2 и 0,5 моль O_2 . По достижении в системе равновесия в сосуде содержится 0,994 моль H_2O , 0,006 моль H_2 и 0,003 моль O_2 . Вычислите константу химического равновесия данной реакции и сделайте предположение о степени (большой, малой) ее осуществления.

5. Определите значение ΔG_{298}° и константу химического равновесия K_p при 25°C для системы:



6. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Объясните экспериментальные данные по синтезу аммиака, приведенные на рис. 13.

а) Как влияет температура на равновесное содержание аммиака в системе?

б) Как влияет на равновесное содержание аммиака в системе изменение давления?

в) Чем это объясняется?

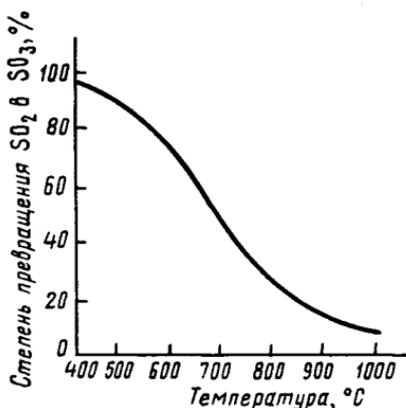


Рис. 14. Степень равновесного превращения SO_2 и SO_3 (состав газовой смеси: 7% SO_2 , 11% O_2 , 82% N_2)

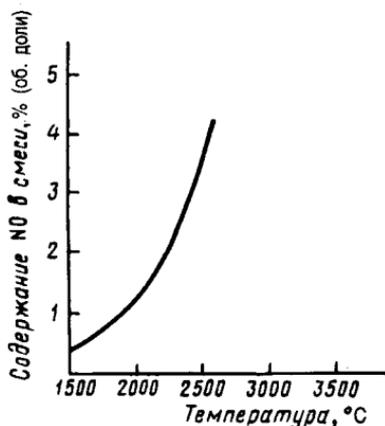
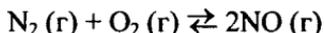


Рис. 15. Равновесие процесса синтеза оксида азота (II) из простых веществ

7. По рис. 14 определите, какова степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) при: 400, 500, 600 и 1000 °С. Как температурные условия – нагревание и охлаждение – влияют на равновесный выход оксида серы (VI) и чем это объясняется? Пользуясь принципом Ле Шателье, покажите, как влияет нагревание на состояние равновесия в системе.

8. На рис. 15 приведены экспериментальные данные по изучению влияния температуры на состояние химического равновесия системы



а) При какой температуре объемная доля NO в равновесной смеси составляет: 1) 1%; 2) 4%?

б) Почему при медленном охлаждении рассматриваемой системы содержание NO резко падает?

в) Почему нерентабельно производство оксида азота (II) прямым синтезом из простых веществ при высокой температуре?

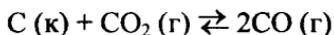
9. В смеси NO₂ (бурого цвета) и N₂O₄ (бесцветен) протекает обратимая реакция



Как будет влиять изменение температуры на состояние равновесия системы? Как это скажется на изменении окраски смеси?

Опыт 1. Влияние температуры на состояние равновесия. Используйте прибор, заполненный смесью NO₂ и N₂O₄ (рис. 16). Один из шариков прибора опустите в стакан с горячей водой, другой – в стакан с холодной водой или снегом. Объясните наблюдаемое.

10. На рис. 17 приведены результаты экспериментального исследования равновесия в системе:



а) Как влияют на протекание прямой и обратной реакций энтальпийный и энтропийный фактор?

б) Как влияет температура на состояние химического равновесия в этой системе?

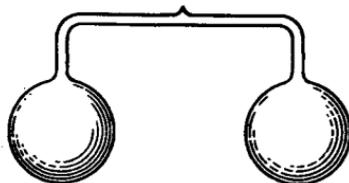
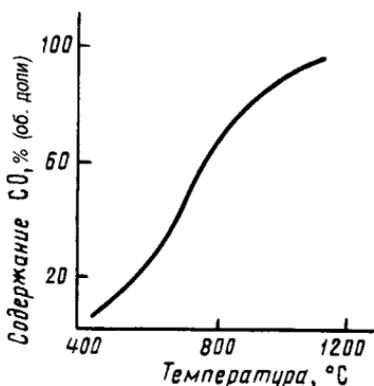
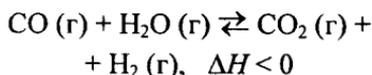


Рис. 16. Прибор, наполненный смесью NO₂ и N₂O₄



Р и с . 17. Влияние температуры на состояние равновесия $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

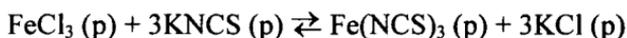
11. Один из способов получения водорода основан на реакции



Какие условия необходимы для смещения химического равновесия в сторону образования водорода? Предложите способ, с помощью которого можно отделить водород от других веществ этой системы.

12. Напишите выражение для константы химического

равновесия обратимой реакции:



В каком направлении будет смещаться равновесие при добавлении к системе: 1) $FeCl_3$; 2) $KNCS$; 3) KCl и как это отразится на окраске системы? $Fe(NCS)_3$ имеет интенсивно красную окраску.

О п ы т 2. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия. Смешайте в химическом стаканчике по 10 мл разбавленных растворов $FeCl_3$ и NH_4NCS . Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. Одну из пробирок оставьте для сравнения, а к двум другим прибавьте соответственно по 2 – 3 капли концентрированных растворов хлорида железа (III) и тиоцианата аммония. В третью пробирку добавьте кристаллический NH_4Cl . Объясните, что происходит.

13. Составьте уравнения реакций термического распада:

1) $CaCO_3(k)$; 2) $MgCO_3(k)$; 3) $BaCO_3(k)$ на оксиды ЭО (к) и $CO_2(g)$.

а) Рассчитайте ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , ΔS_{298}° термического распада этих веществ.

б) Какова температура термического распада рассматриваемых карбонатов при $\Delta G^\circ = 0$? Исходите из условия, что ΔH и ΔS от температуры не зависят.

в) Расположите карбонаты в ряд по их термической устойчивости. Сравните полученный ряд с данными задания 9 гл. 10.

Опыт 3. Сравнение термической устойчивости карбонатов. В две пробирки с газоотводными трубками внесите порошки CaCO_3 и BaCO_3 . Газоотводные трубки опустите в два стакана с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пробирки нагрейте. В каком случае выделение CO_2 наблюдается раньше? Объясните.

14. В чем заключается сущность равновесия при плавлении и кипении веществ? Вычислите температуру плавления и кипения алюминия и магния по данным приложения 18.

15. Исходя из данных приложения 18, объясните, почему резко различаются температурами плавления и кипения цезий и железо, имеющие одинаковый тип кристаллической решетки (объемно-центрированная кубическая).

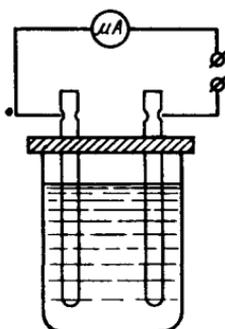
§ 2. Гомогенное равновесие в растворах электролитов

Важнейшие понятия. Кислота и основание. Константа ионизации кислот и оснований. Ступенчатая ионизация. Сильные и слабые кислоты и основания. Константа ионизации воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Индикаторы.

Следует уметь. 1. Записывать уравнение ионизации кислоты по ступеням и выражение константы ионизации каждой ступени. 2. По значениям K_a и pK_a , K_b и pK_b сравнивать силу кислот и оснований. 3. Объяснять влияние прочности связи Н – Э на силу бескислородных кислот и влияние числа кислородных атомов на прочность связи Н – О и силу кислородсодержащих кислот. Классифицировать кислородсодержащие кислоты по их силе. 4. Пользоваться кислотно-основными индикаторами и pH-метром для определения кислотности раствора. 5. Вычислять концентрацию ионов H^+ и OH^- по значению pH, и наоборот.

16. Какие факторы определяют распад веществ в растворе на ионы? При ответе рассмотрите взаимосвязь константы ионизации вещества в растворе и энергии Гиббса этого процесса. Как влияет природа растворенного вещества и природа растворителя на глубину процесса ионизации вещества в растворе?

Опыт 4. Электрическая проводимость растворов. Пользуясь установкой, схема которой показана на рис. 18, сравните электрическую проводимость 0,1 М водных и спиртовых растворов гидроксида и нитрата калия. Для этого в стакан вместимостью 100 мл налейте 50 мл исследуемого раствора и опустите угольные электроды. (Перед опусканием электродов в раствор их следует промыть в дистиллированной воде.) После включения тока проверьте показания амперметра. (Электроды опускайте на одинаковую глубину.)



Р и с. 18. Прибор для измерения электрической проводимости растворов

Объясните различие электрической проводимости водного и спиртового растворов одного и того же вещества.

17. Сформулируйте понятие «активность иона» и объясните его необходимость для объяснения свойств сильных электролитов.

а) Как активность иона зависит от его аналитической (общей) концентрации?

б) В каких случаях коэффициент активности иона близок к единице и вместо значения активности в расчетах можно использовать концентрацию иона?

18. Для кислородсодержащих кислот наблюдается зависимость их силы от числа периферических (не связанных в радикал OH) атомов кислорода, например:

	(НО) _n Э	(НО) _n ЭО	(НО) _n ЭО ₂	(НО) _n ЭО ₃
$K_{1,2}$	$10^{-8} - 10^{-11}$	$10^{-2} - 10^{-4}$	Велико	Очень велико
$pK_{1,2}$	8 - 11	2 - 4	-1 - (-3)	-10
Сила кислот. . .	Слабые	Средней силы	Сильные	Очень сильные

Как можно объяснить указанную закономерность?

19. Как классифицируются по силе следующие кислоты: HNO₂, HClO, H₂SO₃, H₆TeO₆, H₂SO₄? В подтверждение ответа приведите значения констант ионизации этих кислот (см. приложение 21).

20. Как изменяется сила кислот в рядах HClO - HClO₂ - HClO₃ - HClO₄; H₄SiO₄ - H₃PO₄ - H₂SO₄ - HClO₄ и чем это объясняется? Сравните константы ионизации кислот.

О п ы т 5. Электрическая проводимость растворов кислот. Налейте в три сухих стакана 0,1 М растворы кислот разной силы и, пользуясь прибором рис. 18, проверьте, проводят ли они электрический ток. Запишите показания амперметра. На основании проведенных опытов расположите кислоты в ряд по их активности.

О п ы т 6. Действие кислот одинаковой концентрации на металл. Налейте в три пробирки по 10 мл 1 М растворов соляной,

серной и уксусной кислот. Три одинаковых по длине и ширине кусочка магния (не более 0,2 г) одновременно внесите в пробирки с кислотами. Заметьте, в какой кислоте магний растворяется быстрее, объясните, почему.

Опыт 7. Электрическая проводимость водных растворов аммиака и гидроксидов металлов. Проверьте и объясните проводимость 1 М растворов гидроксидов натрия, калия и раствора аммиака.

21. Напишите выражения констант ступеней ионизации ортофосфорной кислоты. Приведите значения $K_{1,a}$, $K_{2,a}$, $K_{3,a}$ (см. приложение 21).

а) Каково соотношение значений $K_{1,a}$, $K_{2,a}$, $K_{3,a}$ и чем это объясняется?

б) Присутствие каких ионов наиболее вероятно в растворе ортофосфорной кислоты и чем это объясняется?

22. Как влияет на состояние равновесия ионизации слабого электролита в растворе добавление к раствору одноименных ионов?

В обоснование ответа напишите уравнение ионизации и выражение константы ионизации уксусной кислоты и покажите, как влияет на состояние равновесия ионизации уксусной кислоты добавление в раствор ацетата натрия.

Опыт 8. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита. В две пробирки с 0,1 М уксусной кислотой добавьте метилового оранжевого. Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной, а в другую внесите ацетат натрия. Сравните и объясните окраску индикатора в этой пробирке с окраской в контрольной пробирке.

23. а) Покажите, как взаимосвязаны рН, рОН, р K_w .

б) Вычислите концентрацию ионов H^+ и рН среды, если концентрация OH^- - ионов равна: 1) 10^{-8} моль/л; 2) 10^{-2} моль/л.

24. Какова концентрация (моль/л) H^+ - и OH^- -ионов раствора, если его рН 4,3?

25. Вычислите концентрацию OH^- -ионов раствора с рН 9,40.

26. Ниже приведены интервалы рН-перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов:

Метиловый желтый	Красная – желтая	2,9 – 4,0
Метиловый оранжевый	Красная – желтая	3,1 – 4,4
Метиловый красный	Красная – желтая	4,4 – 6,3
Лакмус	Красная – синяя	5,0 – 8,0
Фенолфталеин	Бесцветная – красная	8,0 – 9,8
Ализариновый желтый	Желтая – сиреневая	10,0 – 12,0

а) В какой среде — кислой, нейтральной или щелочной — лежат интервалы перехода окраски метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса, фенолфталеина?

б) Можно ли с помощью метилового оранжевого отличить: 1) умеренно кислую среду ($\text{pH} \approx 3$) от слабокислой ($\text{pH} \approx 5,6$); 2) слабокислую среду от нейтральной; 3) нейтральную среду от щелочной?

в) Можно ли с помощью фенолфталеина отличить: 1) кислую среду от нейтральной; 2) нейтральную от слабощелочной ($\text{pH} 8$); 3) слабощелочную от умеренно щелочной ($\text{pH} 11$)?

Опыт 9. Определение pH и окраска индикаторов в зависимости от pH. Ознакомьтесь с правилами работы на pH-метре, пользуясь инструкцией к прибору.

Определите с помощью pH-метра значения pH нейтрального, кислого и щелочного растворов. Для этого в три стакана налейте соответственно дистиллированную воду, 0,1 М раствор соляной кислоты и 0,1 М раствор щелочи и измерьте pH среды.

Содержимое каждого из стаканов разлейте в три пробирки. Определите окраску индикаторов. Для этого добавьте в пробирки по одной капле лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы:

Индикатор	Интервал перехода индикатора*	Среда		
		нейтральная	кислая	щелочная
Лакмус } pH } окраска				
Метиловый } pH оранжевый } окраска				
Фенолфталеин } pH } окраска				

* См. задание 26.

Опыт 10. Приближенное определение рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для приближенного определения рН раствора пользуются универсальными индикаторами, представляющими собой смесь нескольких индикаторов с различными областями перехода, или универсальной индикаторной бумагой. По прилагаемой к ней цветной шкале устанавливают, при каких значениях рН индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Стеклянной палочкой перенесите 2 – 3 капли исследуемого раствора на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении рН раствора.

§ 3. Гетерогенное равновесие в растворах электролитов

Важнейшие понятия. Химическое равновесие в гетерогенной системе. Константа равновесия, ее выражение. Произведение растворимости. Кривая растворимости вещества.

Следует уметь. 1. Приготовить насыщенные растворы. 2. Вычислять растворимость вещества по заданному значению ПР и вычислять ПР по данным о растворимости. 3. Объяснять влияние температуры на растворимость веществ в зависимости от энтальпии процесса. 4. Пользоваться справочниками для оценки растворимости данных веществ.

27. Вычислите растворимость солей (моль/л) по известному их содержанию (г/л) в насыщенном при 20°C растворе: 1) 8 г/л Ag_2SO_4 ; 2) 0,43 г/л MgCO_3 ; 3) 0,11 г/л SrSO_4 .

28. Исходя из произведения растворимости (см. приложение 23) BaSO_4 , вычислите растворимость BaSO_4 : 1) в моль/л; 2) в г/л.

29. а) Вычислите растворимость при 25 °С галогенидов серебра (AgCl , AgBr , AgI) и концентрацию каждого из ионов в моль/л и г/л по известному произведению растворимости рассматриваемых галогенидов (см. приложение 23).

б) Как изменяется растворимость в ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$?

в) Какой из анионов – Cl^- , Br^- или I^- – наиболее чувствительный реактив для качественного обнаружения катионов Ag^+ в растворе?

30. По данным приложения 24 постройте кривую растворимости (зависимости растворимости от температуры) для одного из веществ, приведенных в этой таблице.

Опыт 11. Построение кривой растворимости вещества по экспериментальным данным. Для построения кривой растворимости заданного преподавателем вещества (например, KCl , $NaCl$, KNO_3 , $NaNO_3$, Na_2SO_4) необходимо определить его растворимость при разных температурах (приблизительно при 20, 40, 60, 80°C). Растворимость (концентрацию насыщенного раствора) вещества при данной температуре можно определить следующим образом. Взвесьте фарфоровую чашку. Приготовьте насыщенный раствор вещества. Для этого вещество разотрите в порошок и вносите небольшими порциями в дистиллированную воду, нагреваемую в стеклянном стакане. Растворение проводите при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Раствор нагревайте до тех пор, пока вещество не перестанет растворяться. Полученный насыщенный раствор выдержите несколько минут при заданной температуре. Как можно быстрее возьмите 20 мл раствора во взвешенную фарфоровую чашку и определите массу раствора. Выпарьте раствор, чашку с осадком охладите в эксикаторе и определите массу сухого остатка. По данным опыта рассчитайте концентрацию исследуемого насыщенного раствора. Пользуясь полученными вами и другими студентами данными по растворимости для других температур, постройте кривую растворимости.

31. На рис. 19 приведена кривая растворимости $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и Na_2SO_4 . Как влияет температура на растворимость $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и Na_2SO_4 ? Какую зависимость можно отметить между знаком теплоты растворения вещества и изменением его растворимости с температурой? (О теплотах растворения этих веществ см. гл. 9, упр. 17)

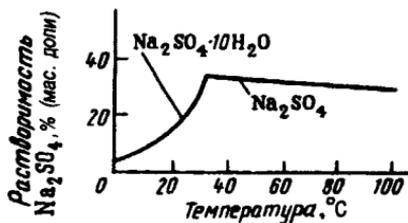


Рис. 19. Зависимость растворимости в воде Na_2SO_4 и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ от температуры

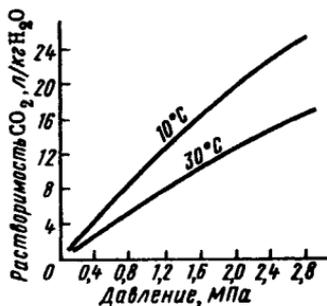


Рис. 20. Растворимость CO_2 в воде (объем CO_2 приведен к нормальным условиям)

32. Экспериментальные данные по растворимости углекислого газа в воде приведены на рис. 20. От каких факторов зависит растворимость газов в воде? При ответе примите во внимание влияющие энергетического и энтропийного факторов.

33. Вычислите ΔG_{298}° и K реакции $Zn(к) + Cu^{2+}(р) = Zn^{2+}(р) + Cu(к)$. Какова степень протекания этой реакции?

34. Почему растворимость одного и того же вещества в воде и этаноле различается? Например (г на 100 г растворителя при 20° С):

	NaCl	KCl	NaBr	KBr
В воде	35,9	33,0	88,8	65,9
В этаноле	0,1	0,003	2,4	0,46

Опыт 12. Сравнение растворимости соли в воде и этаноле. В двух отдельных пробирках внесите по щепотке хлорида натрия в воду и в этанол. Объясните результат ответа.

Г л а в а 12

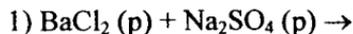
РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

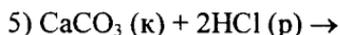
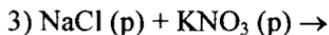
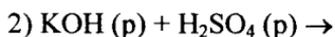
Важнейшие понятия. Реакции ионного обмена и условия их одностороннего протекания. Гидролиз солей. Гидролиз веществ, не распадающихся в растворе на ионы. Образование многоядерных комплексов при гидролизе. Сольволиз. Реакция нейтрализации.

Следует уметь. 1. Предсказывать возможность осуществления ионных реакций и записывать их уравнения. 2. Для проверки высказанного предположения пользоваться значениями ΔG и K . 3. Сравнить относительную склонность к гидролизу ионов в зависимости от их заряда и размера. 4. Связывать склонность к гидролизу анионов и катионов с силой соответствующих кислот и оснований, значениями K и pK соответствующих ступеней ионизации кислот и оснований. 5. Выражать процесс гидролиза с помощью ионных и полных уравнений. 6. Объяснять влияние температуры, концентрации ионов H^+ , OH^- , одноименных ионов на смещение ионного равновесия.

§ 1. Реакции ионного обмена

1. Составьте ионные уравнения реакций между следующими веществами:





а) Вычислите изменение энергии Гиббса в стандартных условиях в этих реакциях.

б) Какие из приведенных реакций возможны? Чем это объясняется?

в) Сформулируйте условия протекания ионных реакций практически необратимо и до конца.

г) Сформулируйте условия образования кислот и оснований из солей в растворах по обменной реакции.

2. Будет ли выделяться сероводород H_2S при взаимодействии с соляной кислотой: 1) сульфида железа (II) FeS ; 2) сульфида ртути (II) HgS ? Приведите значения ΔG_{298}° этих реакций.

3. На каких реакциях основано получение в аппарате Киппа: 1) сероводорода; 2) оксида углерода (IV) и почему эти реакции протекают практически до конца?

Опыт 1. Ионные реакции, протекающие практически необратимо и до конца. а) Получите гидроксиды меди (II) и никеля (II). Для этого возьмите растворы соответствующих солей и раствор щелочи. Раствор щелочи приливайте по каплям к раствору соли до образования заметного количества осадка. Объясните результат опыта и отметьте цвет осадков.

б) Исходя из соответствующих растворов, получите по обменной реакции сульфат бария.

в) В пробирку с твердым хлоридом натрия (под тягой) прилейте концентрированную серную кислоту и слегка нагрейте. Исследуйте выделяющийся газ влажной синей лакмусовой бумагой. Объясните изменение окраски индикатора.

4. Каков характер изменения в ряду $\text{Ca (II)} - \text{Sr (II)} - \text{Ba (II)}$ растворимости (ПР, см. приложение 23) сульфатов? Какое предположение можно сделать о растворимости сульфата бериллия и сульфата магния в воде?

Опыт 2. Сравнение растворимости сульфатов s-элементов II группы. К равным объемам эквимольных растворов хлоридов

магния, кальция и бария в отдельных пробирках прилейте одинаковое число капель раствора сульфата натрия. Объясните различия выпавших осадков в пробирках.

5. По данным приложения 23 вычислите равновесную концентрацию ионов в насыщенных растворах $PbSO_4$ и PbS . Какой ион – SO_4^{2-} или S^{2-} – более чувствительный реактив для аналитического определения ионов Pb^{2+} ?

Опыт 3. Сравнение растворимости малорастворимых соединений (т я г а). В пробирку с раствором нитрата свинца (II) прибавьте раствор сульфата натрия. Образовавшийся осадок отцентрифугируйте. К фильтру добавьте раствор сульфида аммония. Смесь перемешайте. Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

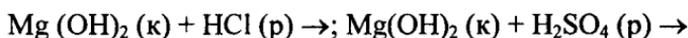
Опыт 4. Образование смешанных кристаллов. Из растворов солей бария и серебра, содержащих $KMnO_4$, осадите $BaSO_4$ и $AgCl$. В каком случае образуется окрашенный осадок и чем это объясняется?

6. Вычислите ΔG_{298}° реакций в расчете на 1 моль H_2O :



Почему значения ΔG_{298}° одинаковы?

7. Вычислите ΔG_{298}° реакций в расчете на 1 моль H_2O :



Почему значения ΔG_{298}° этих реакций отличаются от значений ΔG_{298}° , вычисленных в задании 6?

8. На нейтрализацию 20 мл раствора серной кислоты израсходовано 25 мл 0,005 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты.

9. Какой объем 0,1 М раствора гидроксида натрия пойдет на нейтрализацию 10 мл 10%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,056?

§ 2. Гидролиз

10. Используя значения теплот гидратации катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , охарактеризуйте способность ионов к взаимодействию с молекулами воды в зависимости от заряда и размера катиона.

11. Константы гидролиза по катиону (кислотной ионизации аквакомплексов) при 25 °С имеет следующие значения:

	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
$pK_{гидр} \dots\dots\dots$	15	11,4	12,6	13,2	5,1	9,5	2,2

а) Напишите выражения для константы гидролиза с участием ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

б) Какая зависимость существует между зарядом и размерами катиона и его способностью к гидролизу?

в) Какая существует взаимосвязь между склонностью катиона к гидролизу и способностью его гидроксида к основной ионизации (сила основания)?

12. Известно, что энергия водородной связи между анионом ЭО₄ⁿ⁻ и молекулами воды в ряду ClO₄⁻ – SO₄²⁻ – PO₄³⁻ – SiO₄⁴⁻ возрастает от 7,1 до 35,6 кДж/моль.

а) Напишите выражение константы гидролиза по аниону ClO₄⁻ и PO₄³⁻.

б) Какая зависимость существует между зарядом и размером аниона и его склонностью к гидролизу?

в) Какая существует взаимосвязь между склонностью аниона к гидролизу и способностью образованной им кислоты к кислотной ионизации (сила кислоты)?

г) Как изменяется склонность к гидролизу в ряду ClO₄⁻ – SO₄²⁻ – PO₄³⁻ – SiO₄⁴⁻?

Опыт 5. Определение pH растворов некоторых соединений (гидролиз по катиону). С помощью pH-метра измерьте pH 1М растворов сульфатов алюминия и натрия. Характер среды исследуйте также с помощью индикатора. Сопоставьте полученные результаты.

Составьте уравнения реакций гидролиза. Результаты данного и последующих опытов сведите в таблицу:

№ п/п	Соединение	pH среды	Характер среды	Окраска индикатора	Уравнения реакций

13. На рис. 21 показано влияние природы катиона на значение рН раствора оксохлоратов (VII) *s*- и *d*-элементов II группы $M(ClO_4)_2$.

а) Как изменяется способность к гидролизу по катиону в ряду $Be^{2+} - Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$ и чем это объясняется?

б) Сравните отношение к гидролизу $Ca(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$, если $pK_{гидр}$ ($pK_{гидр} = -\lg K_{гидр}$) для ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} соответственно равно 12,6 и 8,8. Составьте уравнения гидролиза.

Опыт 6. Отношение к гидролизу $MgCl_2$ и $BaCl_2$. С помощью рН-метра установите рН 1М растворов $MgCl_2$ и $BaCl_2$. Объясните различие рН растворов.

Опыт 7. Сравнение характера гидролиза по катиону солей *s*- и *d*-элементов II группы. Кристаллические $Ca(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ растворите в дистиллированной воде в отдельных пробирках. Установите и объясните характер среды растворов.

Опыт 8. Определение рН растворов некоторых соединений (гидролиз по аниону). С помощью рН-метра измерьте рН 1 М растворов сульфата и фосфата натрия. Характер среды исследуйте также с помощью индикатора. Объясните полученные результаты и сведите их в таблицу (см. опыт 5).

14. Приведите выражения констант трех ступеней ионизации H_3PO_4 и констант ступенчатого гидролиза по аниону PO_4^{3-} .

Какая из ступеней гидролиза по иону PO_4^{3-} (и почему) протекает в наибольшей степени?

Опыт 9. Сравнение гидролиза Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Исследуйте рН 1 М растворов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 с помощью рН-метра и индикатора. Объясните различие рН растворов.

15. Напишите выражения для констант гидролиза Na_2CO_3 и $CuCl_2$.

а) В какую сторону будет смещаться равновесие этих реакций, если к первому раствору прибавить кислоту, ко второму – щелочь?

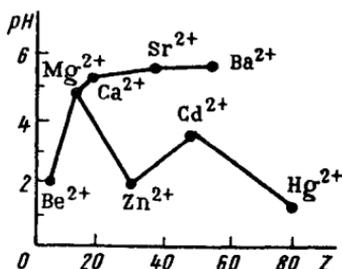


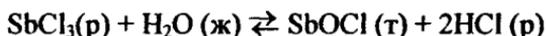
Рис. 21. Зависимость рН водных растворов $Э(ClO_4)_2$ от атомного номера элементов II группы

б) Почему при растворении ряда солей в воде, например $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , раствор подкисляют?

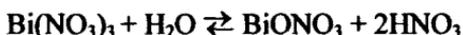
в) Как влияет на степень гидролиза соединения разбавление раствора?

Опыт 10. Смещение равновесия гидролиза. Влияние одноименных ионов и разбавления раствора. а) Кристаллический $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворите в воде. Обратите внимание на помутнение раствора. К раствору добавьте несколько капель HNO_3 . Объясните образование и растворение осадка.

б) В пробирку с концентрированным раствором SbCl_3 по каплям прибавляйте воду до появления осадка. Затем приливайте по каплям соляную кислоту. Объясните образование и растворение, если гидролиз протекает по уравнению



в) Исследуйте pH 0,5 М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или SbCl_3 . Раствор разбавьте в два раза и снова измерьте pH среды. Объясните результаты опыта. Гидролиз $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ протекает по уравнению



16. Как влияет температура на состояние равновесия



и как это сказывается на степени гидролиза соединения при нагревании раствора?

Опыт 11. Влияние нагревания на гидролиз ацетата натрия. К раствору ацетата натрия добавьте 1 – 2 капли фенолфталеина и нагрейте раствор до кипения. Объясните различие окраски при нагревании и охлаждении раствора.

Опыт 12. Растворение цинка в продукте гидролиза хлорида цинка (II). В раствор хлорида цинка (II) опустите кусочек цинка и нагрейте. Объясните выделение водорода.

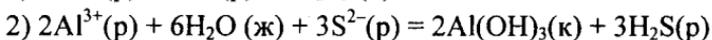
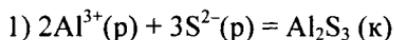
17. Приведите схему гидролиза по катиону Fe^{3+} , имея в виду образование: 1) одноядерных комплексов $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; 2) двухъядерных комплексов $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и 3) многоядерных гидроксо- и оксокомплексов. Каковы условия образования подобных продуктов гидролиза?

О п ы т 13. Влияние нагревания на гидролиз FeCl_3 и AlCl_3 .

а) Несколько капель концентрированного раствора FeCl_3 внесите в пробирки с холодной и горячей водой. Объясните различие окраски растворов.

б) Измерьте pH 0,5 М раствора AlCl_3 (FeCl_3). Затем раствор нагрейте до $60\text{ }^\circ\text{C}$ и снова измерьте его pH. Сравните результаты двух измерений и дайте объяснения.

18. Вычислите ΔG_{298}° реакций:



а) Какой из этих процессов термодинамически вероятен?

б) Каков механизм взаимного усиления гидролиза солей? Возможно ли образование осадка Al_2S_3 по обменной реакции в водном растворе?

в) Какие продукты образуются при сливании растворов AlCl_3 и Na_2CO_3 ?

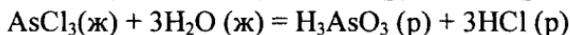
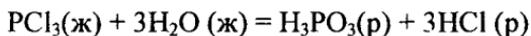
О п ы т 14. Взаимодействие растворов соединений, взаимно усиливающих гидролиз друг друга. К раствору хлорида или сульфата алюминия прибавьте по каплям раствор карбоната натрия до образования осадка. Затем проделайте опыт, взяв растворы хлорида или сульфата хрома (III) и сульфида аммония.

Экспериментально докажите, что в результате смешивания указанных растворов образуются соответственно гидроксид алюминия (III) и хрома (II).

19. Какой механизм можно предложить для объяснения гидролиза SnCl_4 (TiCl_4), приводящего к образованию гидратированного оксида $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)?

О п ы т 15. Гидролиз SnCl_4 . Объясните появление белого дыма при открывании склянки с SnCl_4 .

20. Какая из приведенных ниже реакций гидролиза



необратима в обычных условиях? В обоснование ответа вычислите ΔG_{298}° реакций.

О п ы т 16. Гидролиз трихлорида фосфора. Откройте склянку с PCl_3 . Объясните появление белого дыма.

Глава 13

РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

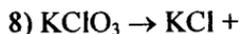
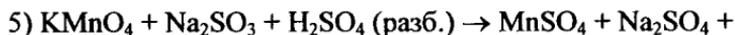
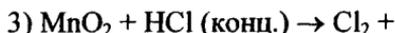
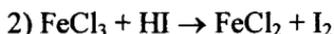
Важнейшие понятия. Степень окисления элемента. Зависимость степеней окисления элементов от их положения в периодической системе Д.И. Менделеева. Реакции с переносом атомов. Реакции с переносом электронов. Окислительно-восстановительные реакции. Окислитель. Восстановитель. Диспропорционирование. Направление окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные потенциалы. Гальванический элемент. Электрохимические окислительно-восстановительные процессы. Электролиз.

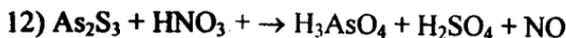
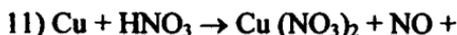
Следует уметь. 1. Отличать реакции с изменением и без изменения степени окисления элементов. 2. В окислительно-восстановительных реакциях отличать окислитель, восстановитель. 3. Составлять уравнения реакций и подбирать коэффициенты в них, пользуясь степенями окисления элементов. 4. Составлять уравнения реакций, пользуясь методом полуреакций. 5. Использовать электродные потенциалы полуреакций для предсказания осуществимости окислительно-восстановительных реакций. 6. Вычислять ЭДС гальванического элемента по данным о соответствующих электродных потенциалах полуреакций. 7. Записывать схему электродных процессов на катоде и аноде при электролизе. 8. Понимать взаимосвязь между ЭДС элемента и ΔG соответствующей реакции.

§ 1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

1. Сформулируйте понятие окислителя, восстановителя, исходя из представлений об изменении степеней окисления элементов.

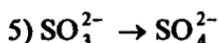
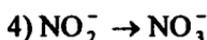
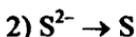
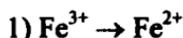
2. Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.



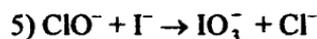
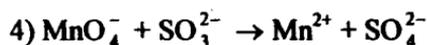
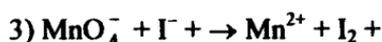
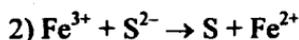
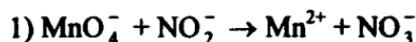


3. Какие из следующих веществ – Cl_2 , KMnO_4 , Na_2S , FeSO_4 , NaNO_2 , KI , PbO_2 , KBr , Na_2SO_3 , K_2CrO_4 – могут проявлять только окислительные свойства, какие – только восстановительные, какие – как окислительные, так и восстановительные?

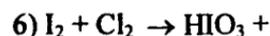
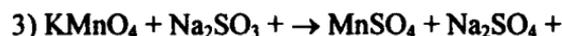
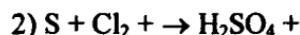
4. Закончите следующие уравнения полуреакций:



5. Пользуясь методом ионно-электронного баланса, закончите уравнения реакций:



6. Пользуясь методом ионно-электронного баланса, закончите следующие уравнения:

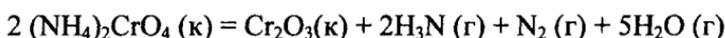


§ 2. Направление окислительно-восстановительных реакций

7. На рис. 22 представлена зависимость ΔG_f° хлоридов сурьмы от температуры. Какой хлорид – SbCl_3 или SbCl_5 – образуется преимущественно при взаимодействии сурьмы и хлора? Составьте уравнения реакций.

Опыт 1. Взаимодействие сурьмы и хлора (т я г а). Получите хлор в приборе, показанном на рис. 23, взаимодействием диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой. Наполните хлором пробирку и закройте ее пробкой. Закрепите пробирку в штативе и всыпьте в нее порошок сурьмы, предварительно подогретый на металлическом шпатель. Объясните образование "огненного дождя" и густого дыма (SbCl_3 – т. пл. 73°C ; т. кип. 221°C ; SbCl_5 – т. пл. 3°C , т. кип. 140°C).

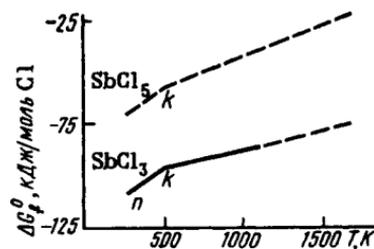
8. Рассчитайте ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакции



а) Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов в протекании этого процесса?

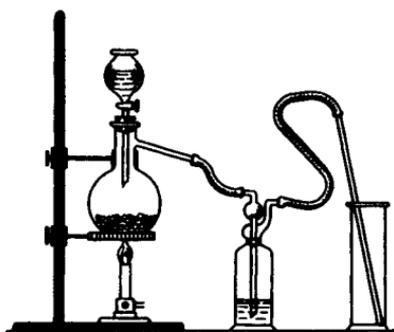
б) Является ли процесс обратимым?

в) Какие элементы изменяют степень окисления в этой реакции?



Р и с . 22. Зависимость ΔG_f° хлоридов сурьмы от температуры (n – точка плавления, k – точка кипения):

сплошными линиями обозначены экспериментальные данные, пунктиром – вычисленные



Р и с . 23. Прибор для получения газов (Cl_2 , CO , SO_2 и др.)

Опыт 2. Термическое разложение дихромата (VI) аммония (т я г а). В сухую пробирку насыпьте тонкоизмельченные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Пробирку закрепите на штативе наклонно, отверстием в сторону от себя и других работающих в лаборатории. Нагрейте осторожно верхний слой соли до начала реакции и затем нагревание прекратите. Объясните "вулканообразное" протекание реакции.

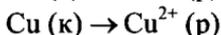
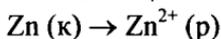
9. а) Вычислите ΔG°_{298} и выясните термодинамическую возможность термического разложения $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{к})$ с образованием $\text{Na}_2\text{S}(\text{к})$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к})$.

б) К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данный процесс?

Опыт 3. Термическое разложение оксосульфата (IV) натрия (т я г а). В две пробирки поместите около 0,5 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а вторую закрепите наклонно в штативе и нагревайте 5 – 6 мин. Когда пробирка остынет, содержимое обеих пробирок растворите в воде и добавьте к каждому раствору по 2 – 3 капли раствора сульфата меди (II). Объясните наблюдаемое, имея в виду, что черный осадок представляет собой сульфид меди (II).

10. а) Какова взаимосвязь ΔG и электродного потенциала ϕ ?

б) Приведите значения ΔG°_{298} и ϕ°_{298} для полуреакций



в) Определите принципиальную возможность процесса



Вычислите изменение энергии Гиббса и электродвижущую силу гальванического элемента в стандартных условиях.

Опыт 4. Гальванический элемент. В два стакана налейте равные объемы 1 М растворов сульфата цинка и сульфата меди (II). Растворы соедините жидкостным мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Пластинки меди и цинка присоедините к гальванометру. Опустите пластинки цинка и меди в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 соответственно. Объясните отклонение стрелки гальванометра. Укажите направление перехода электронов во внешней цепи, а ионов – во внутренней.

11. а) Приведите значение $\varphi_{M^{n+}/M}^\circ$ для следующих металлов: Na, Cu, Fe, Pb, Au, Hg, Zn, Ca, Mg, K, Ni, Li, Al, Ag, Pt, Sc.

б) Постройте для этих металлов ряд напряжений металлов.

в) Что произойдет с пластинкой железа при погружении ее в раствор сульфата меди (II)? В обоснование ответа приведите стандартные электродные потенциалы соответствующих систем.

Опыт 5. Сравнение химической активности железа и меди. Предварительно обезжиренную и протравленную в соляной кислоте железную пластинку опустите в 1 М раствор сульфата меди (II). Спустя некоторое время выньте пластинку из раствора. Объясните результат ответа.

12. По значениям $\varphi_{\text{э/э}^-}^\circ$ постройте ряд напряжений неметаллов.

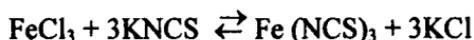
а) Как изменяется окислительная активность галогенов с увеличением их порядкового номера?

б) Произойдет ли химическая реакция при добавлении хлорной воды к раствору иодида калия; к раствору фторида калия?

Опыт 6. Сравнение химической активности хлора и вода (т я г а). К раствору иодида калия по каплям добавьте хлорную воду. Объясните образование осадка.

13. Можно ли окислить ионы Fe^{2+} ионами Sn^{4+} ? В обоснование ответа приведите стандартные потенциалы соответствующих полуреакций.

Опыт 7. Взаимодействие растворов соединений Fe (III) и Sn (II). К раствору тиоцианата калия или аммония прибавьте раствор соли железа (III). Отметьте цвет образовавшегося раствора, после чего прибавляйте к нему по каплям до полного обесцвечивания раствор хлорида олова (II). В каком направлении и почему происходит при этом сдвиг равновесия в системе

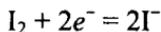
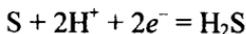
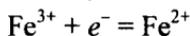


14. Будет ли протекать окислительно-восстановительная реакция при сливании раствора сульфата железа (III) с раствором иодида калия; бромид натрия?

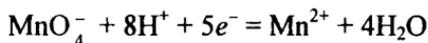
Опыт 8. Взаимодействие растворов солей железа (III) и иодида натрия. К подкисленному раствору соли Fe (III) прилейте раствор NaI. Объясните результат опыта. Проверьте, будет ли про-

текает реакция при сливании раствора соли Fe (III) и раствора бромид натрия?

15. Приведите стандартные потенциалы соответствующих полуреакций и укажите, какие из приведенных ниже систем



могут быть восстановителями, если в качестве окислителя использовать кислый раствор оксоманганата (VII) калия

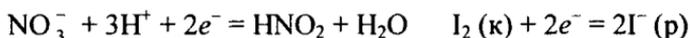


Составьте уравнения реакций.

О п ы т 9. **Взаимодействие растворов оксоманганата (VII) калия и сульфата железа (II).** К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 прилейте раствор FeSO_4 . Объясните изменение окраски.

О п ы т 10. **Взаимодействие растворов оксоманганата (VII) калия и сероводорода (т я г а).** К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 прилейте сероводородной воды. Объясните изменение окраски и образование осадка.

16. Приведите стандартные потенциалы полуреакций



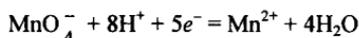
а) Будет ли изменяться степень окисления азота при действии на подкисленный раствор NaNO_2 соответственно раствором KMnO_4 и KI ?

б) Какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляет NaNO_2 при этом?

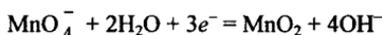
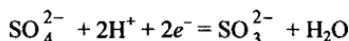
О п ы т 11. **Окислительные свойства оксонитрата (III) натрия (т я г а).** К подкисленному разбавленной серной кислотой раствору иодида калия добавьте раствор нитрита натрия NaNO_2 . Отметьте выделение газа, его побурение под действием кислорода воздуха, а также окраску образовавшегося раствора. Экспериментально докажите выделение иода. Напишите уравнение реакции.

Опыт 12. Восстановительные свойства оксонитрата (III) натрия (т я г а). Раствор манганата (VII) калия KMnO_4 подкислите разбавленной серной кислотой и прилейте раствор нитрита натрия NaNO_2 . Объясните исчезновение окраски. Составьте уравнение реакции.

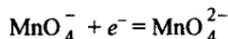
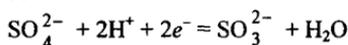
17. Приведите стандартные окислительные потенциалы для полуреакций:



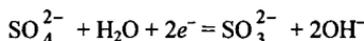
в кислой среде



в нейтральной среде



в щелочной среде



а) Выясните термодинамическую возможность протекания реакций между растворами KMnO_4 и Na_2SO_3 в: 1) кислой; 2) щелочной и 3) нейтральной среде.

б) В какой среде окислительные свойства иона MnO_4^- выражены сильнее?

Опыт 13. Восстановление иона MnO_4^- в различных средах. В три отдельные пробирки с раствором оксоманганата (VII) калия добавьте разбавленную серную кислоту, такой же объем воды и концентрированный раствор щелочи. Затем в каждую из пробирок прибавьте раствор оксосульфата (IV) натрия Na_2SO_3 . Объясните наблюдаемое, имея в виду образование в кислой среде ионов Mn^{2+} , в нейтральной среде – MnO_2 и в сильнощелочной среде – ионов MnO_4^{2-} .

18. Вычислите электродный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если активности ионов $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

19. а) Вычислите потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при: 1) $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и 2) $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, если $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1$.

б) Объясните зависимость $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$ от pH среды (рис. 24).

в) При каких pH возможно восстановление ионов MnO_4^- ионами: 1) I^- ; 2) Br^- ; 3) Cl^- ?

20. а) Какие процессы происходят на катоде и аноде при электролизе: 1) расплава NaCl ; 2) раствора NaCl ?

б) Вычислите электродвижущую силу, необходимую для разложения хлорида натрия при 1100 К, если стандартная энергия Гиббса образования NaCl составляет $\Delta G_{f,1100}^{\circ} = -311$ кДж/моль.

21. Составьте уравнения реакций, происходящих при электролизе раствора иодида калия на угольных электродах. В правильности ответа убедитесь, проделав опыт 14.

Опыт 14. Электрохимическое окисление – восстановление. Электролиз раствора иодида калия. В электролизер с раствором KI опустите графитовые электроды и присоедините их к источнику постоянного тока. В околокатодное пространство прилейте несколько капель фенолфталеина. Объясните изменение цвета раствора около катода и анода.

По окончании опыта анод промойте раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для удаления иода, а затем дистиллированной водой. Иодные остатки слейте в специальную банку.

22. Обоснуйте возможность окисления ионов NO_2^- в ионы NO_3^- с помощью ионов MnO_4^- и глубину протекания этой реакции.

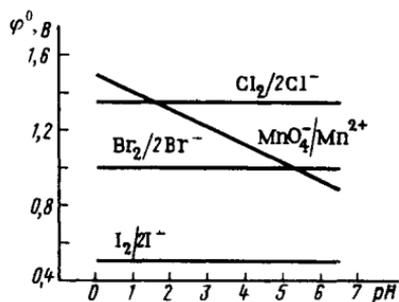


Рис. 24. Зависимость окислительного потенциала системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ от pH среды

Признают чересчур многое индивидуальным. Связать эти индивидуальности общей идеей – цель моей системы.

Д. И. Менделеев

После выполнения заданий и опытов подведите итоги изучения соответствующего химического элемента по следующей схеме.

1. Общая характеристика элемента – строение атома, энергия ионизации и сродство к электрону атома, его электроотрицательность, степени окисления, типы соединений, нахождение в природе.

2. Простые вещества – структура, физические свойства, химические (окислительно-восстановительные) свойства, получение, применение.

3. Соединения данной степени окисления элемента – двух- и трехэлементные соединения, координационное число элемента и структурная единица, строение соединений (мономеры или полимеры), физические свойства, химические (кисотно-основные и окислительно-восстановительные) свойства соединений, получение, применение.

4. Общность и различие свойств элемента с остальными элементами подгруппы.

Раздел I

s- и *p*- Элементы периодической системы Д. И. Менделеева

Глава 1

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Важнейшие понятия. Строение атомов *s*- и *p*- элементов. Их валентные электроны и орбитали. Влияние эффекта экранирования и проникновения электронов к ядру на характер изменения атомных и ионных радиусов *s*- и *p*- элементов в периодах и подгруппах. Характер изменения в периодах и подгруппах энергии ионизации атомов *s*- и *p*- элементов. Внутренняя и вторичная периодичность. Характерные степени окисления и отвечающие им типы соединений.

Следует уметь. 1. По электронной конфигурации атома предсказывать возможные степени окисления элемента. 2. Объяснять характер изменения в периодах и подгруппах радиусов атомов, характерных координационных чисел и устойчивых степеней окисления элементов.

1. Приведите электронные конфигурации *s*- и *p*- элементов 2-го и 3-го периодов.

а) Какие электроны и орбитали *s*- и *p*- элементов являются валентными?

б) Как изменяется в ряду Na – Cl высшая степень окисления?

2. Для ряда элементов 2-го и 3-го периодов (по данным приложения 8) постройте график зависимости первого потенциала ионизации атомов $E_{и1}$ от атомного номера элемента.

а) Как объяснить общую тенденцию к возрастанию значения первого потенциала ионизации с ростом атомного номера элемента в ряду Li – Ne и Na – Ar?

б) Почему монотонное изменение значений $E_{и1}$ нарушается при переходе от Be(Mg) к B(Al) и от N(P) к O(S)?

3. Постройте график зависимости радиуса атомов от Z в ряду H – Ag. Объясните ход кривой.

4. Чем объясняется внутренняя периодичность в свойствах s - и p - элементов данного периода периодической системы Д. И. Менделеева?

5. а) Сравните значения $E_{и}$ атомов элементов подгруппы углерода.

б) Чем обусловлена вторичная периодичность в свойствах s - и p - элементов данной подгруппы в зависимости от их атомного номера?

в) Каков характер изменения в подгруппах p -элементов устойчивой степени окисления?

6. Как изменяется в подгруппах s - и p - элементов характерное координационное число?

Г л а в а 2

p -ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

§ 1. Атомы и простые вещества

1. Постройте график зависимости атомного радиуса, первой энергии ионизации и сродства к электрону атомов галогенов от их атомного номера. Объясните характер кривых. Почему с увеличением атомного номера энергия ионизации уменьшается немономонно, а сродство к электрону вначале увеличивается, а затем уменьшается?

2. а) Постройте энтальпийную диаграмму и вычислите стандартную энтальпию образования газообразных ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- по следующей схеме: $\frac{1}{2} Hal_2 \rightarrow Hal(g) \rightarrow Hal^-(g)$. Результаты вычислений сравните с данными приложения 16.

б) Как изменяется значение $\Delta H_{f,298}^\circ$ в ряду $F^-(g) - Cl^-(g) - Br^-(g) - I^-(g)$ и чем это объясняется?

3. а) Какова устойчивая степень окисления галогенов и в виде каких соединений они находятся в природе?

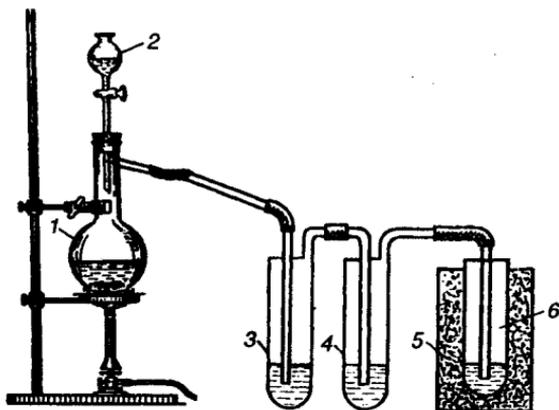
б) На чем основан общий принцип получения их простых веществ в технике и лаборатории? Какова особенность получения фтора?

в) Приведите примеры реакций получения галогенов.

Опыт 1. Получение галогенов (т я г а). а) В пробирку с газоотводной трубкой поместите порошок MnO_2 и прилейте концентрированную соляную кислоту в таком объеме, чтобы она покрыла весь слой MnO_2 . Смесь осторожно подогрейте и выделяющийся газ исследуйте с помощью фильтрованной бумаги, смоченной раствором KI . Обратите внимание на цвет выделяющегося газа.

Хлор соберите в сухую пробирку. При заполнении пробирки хлором газоотводную трубку следует опустить до дна. Пробирку с хлором закройте пробкой и сохраните для последующего опыта. Напишите уравнения реакций получения хлора и его обнаружения.

б) Для получения жидкого хлора можно воспользоваться прибором, изображенным на рис. 25. В капельную воронку 2 налейте 36%-ной соляной кислоты, а в колбу 1 внесите оксид марганца (IV). Склянку 3 заполните насыщенным раствором хлорида натрия, а склянку 4 – концентрированной серной кислотой. В стакан 5 с пробиркой 6 поместите сухой лед (твердый CO_2), смоченный ацетоном. (Для какой цели служат насыщенный раствор $NaCl$ и концентрированная H_2SO_4 ?)



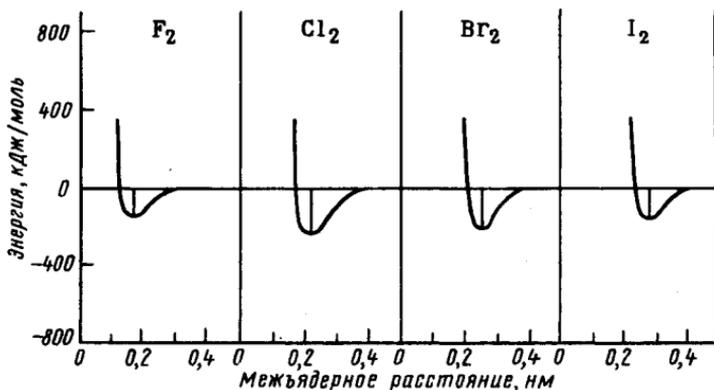
Р и с . 25. Прибор для получения жидкого хлора

в) В сухую пробирку поместите 2 – 4 капли кристалла KBr (KI) и столько же MnO_2 . К смеси прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты и слегка подогрейте. Объясните наблюдаемое.

4. На рис. 26 приведена зависимость полной энергии системы из двух атомов галогена от межъядерного расстояния.

а) Используя теорию MO , объясните, почему энергия диссоциации молекул NaI_2 относительно невелика.

б) Как изменяются межъядерное расстояние и энергия связи в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$ и чем это объясняется?

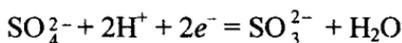
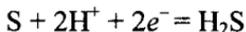


Р и с . 26. Зависимость полной энергии молекул галогенов от межъядерного расстояния

5. По значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ галогенид-ионов в растворе Hal^{-} (р) вычислите $\Phi_{\text{F}_2/\text{F}^{-}}^{\circ}$, $\Phi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}}^{\circ}$, $\Phi_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^{\circ}$. Полученные значения сравните с табличными данными (см. приложение 25).

а) Сравните характер изменения стандартных электродных потенциалов галогенов и ΔG_f° ионов Hal^{-} . Как изменяется окислительная активность в ряду галогенов?

б) Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов галогенов $\Phi_{\text{Hal}_2/\text{Hal}^{-}}^{\circ}$ и систем:



определите, какие реакции будут протекать при смешивании растворов: 1) сероводорода и хлорной воды; 2) иода и оксосульфата (IV) натрия; 3) хлорной воды и бромида натрия; 4) хлорной воды и иодида натрия.

Правильность ответа проверьте экспериментально, проделав следующие опыты.

О п ы т 2. **Окислительные свойства галогенов** (т я г а). а) В пробирку с сероводородной водой влейте несколько капель хлорной воды. Объясните результаты опыта.

б) К раствору N_2SO_3 по каплям прилейте иодной воды. Объясните обесцвечивание раствора.

в) Докажите, что для получения брома Br_2 окислением ионов брома Br^- и иода I_2 окислением ионов I^- можно применить хлор Cl_2 , а для получения фтора F_2 окислением ионов F^- — нельзя.

6. Рассчитайте ΔH_{298}° реакций окисления красного фосфора галогенами до тригалогенидов фосфора, если известны средние энергии связей E_{PHal} , энергии атомизации красного фосфора (315 кДж/моль) и галогенов (см. приложение 16):

	PF	PCl	PBr	PI
E_{PHal} , кДж/моль.	490	306	264	185

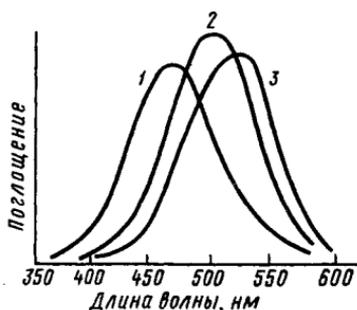
Результаты расчета сравните с табличными данными (приложение 16).

Чем объясняется особо высокая химическая активность фтора и почему в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ окислительная активность падает?

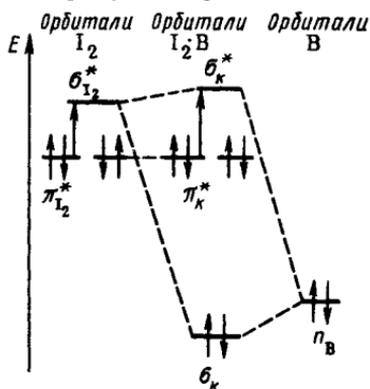
Сравните окислительную активность Cl_2 и I_2 , проделав следующие опыты.

Опыт 3. Окисление хлором (иодом) фосфора (т я г а). а) В пробирку с хлором внесите порошок красного фосфора. Объясните горение фосфора.

б) Сухую смесь иода и красного фосфора, содержащую приблизительно пятикратный избыток последнего, поместите в сухую пробирку. Закрыв пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите ее в штативе и слабо нагревайте в течение 2 – 3 мин. Объясните изменение окраски. Полученный продукт сохраните.



Р и с. 27. Спектры поглощения иода в различных растворителях: 1 – в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 2 – в C_6H_6 ; 3 – в CCl_4



Р и с. 28. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей комплекса $\text{I}_2 \cdot \text{B}$

7. В спектре поглощения иода в парообразном состоянии и в растворе CCl_4 (рис. 27) максимум поглощения наблюдается около 520 нм.

а) Какова окраска иода в парообразном состоянии и в растворе CCl_4 ?

б) Чем объясняется одинаковая окраска паров иода и его раствора в CCl_4 ?

Опыт 4. Окраска парообразного иода и его растворов в CCl_4 (т я г а). В две сухие пробирки поместите по 1 – 2 кристаллов иода. Одну из пробирок нагрейте до появления паров иода, в другую прилейте CCl_4 . Объясните возгонку иода.

8. При добавлении к раствору иода в CCl_4 вещества (В), молекулы которых являются донорами электронных пар, образуются межмолекулярные комплексы типа $\text{I}_2 \cdot \text{В}$. При этом наблюдается смещение полосы поглощения раствора в сторону меньших длин волн спектра и происходит изменение окраски раствора (рис. 28).

Используя энергетическую диаграмму орбиталей межмолекулярного комплекса $\text{I}_2 \cdot \text{В}$ (рис. 28), данные по энтальпии реакций образования этих комплексов:

	$\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{I}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{I}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{I}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
ΔH_{298}° , кДж/моль...	- 5,9	- 7,9	- 18,0	- 50,2

и спектров поглощения (рис. 27), предскажите, в каком из приведенных ниже растворителей окраска иода изменится в наибольшей степени.

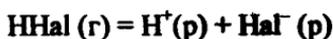
Опыт 5. Растворение иода в различных растворителях и окраска растворов. В отдельных пробирках испытайте растворимость иода в бензоле, спирте, диэтиловом эфире и триэтиламинe. Объясните различие окраски растворов.

§ 2. Соединения со степенью окисления галогенов –1

9. На рис. 29 сопоставлены кривые полной энергии образования галогеноводородов из атомов.

Как изменяются длина и энергия связи в ряду $\text{HF} - \text{HI}$ и чем это объясняется?

10. Вычислите ΔH_{298}° процесса



для ряда $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, если известны энергия диссоциации молекул HNaI на атомы (см. приложение 12), сродство к электрону NaI (см. приложение 9) и энергия гидратации NaI^- (см. приложение 17), а энергия превращения $\text{H}(\text{г})$ в $\text{H}^+(\text{р})$ составляет 204 кДж/моль. Постройте энтальпийную диаграмму для расчета энтальпии ионизации HNaI в растворе. Какой энергетический переход на энтальпийной диаграмме указывает на основную причину изменения в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ силы кислот?

11. Вычислите ΔG_{298}° реакций образования Ag NaI (к) и CaNaI_2 (к) из ионов в растворе.

а) Как изменяется растворимость Ag NaI и CaNaI_2 в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$? Сопоставьте характер изменения в этом ряду значений ΔG и ПР. Почему не для всех рассматриваемых галогенидов имеются данные по ПР?

б) Какие катионы целесообразно использовать для обнаружения в растворе фторид-ионов и анионов других галогенов?

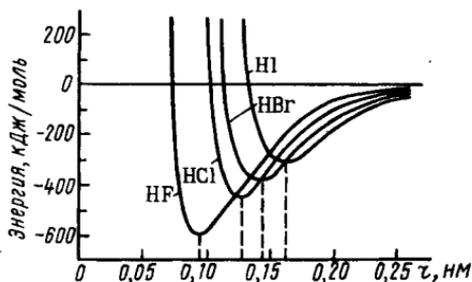
Опыт 6. Малорастворимые в воде галогениды (качественные реакции на галогенид-ионы). Испытайте действие ионов серебра (I) и свинца (II) на галогенид-ионы. Отметьте цвет образующих осадков. Составьте уравнения реакций.

12. Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия HNaI (г) с H_2SO_4 (ж), имея в виду образование свободного галогена, SO_2 (г) и H_2O (ж).

а) Какие из галогенидов водорода могут вступать в указанное взаимодействие?

б) Как изменяется восстановительная активность в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ и чем это объясняется?

в) Какие галогениды водорода можно получить взаимодействием соответствующих галогенидов натрия (калия) с концентрированной серной кислотой? Ответ проверьте, проделав следующие опыты.



Р и с. 29. Полная энергия системы $\text{H} + \text{NaI}$ в зависимости от расстояния между ядрами

Опыт 7. Получение фторида водорода и травление стекла (т я г а). Приготовьте стеклянную пластинку, покрытую парафином, и процарапайте на парафине до стекла какой-нибудь рисунок.

В фарфоровый тигель положите 1 г фторида кальция, прилейте 2 – 3 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³) и тотчас накройте тигель стеклянной пластинкой парафиновым слоем вниз. Дно тигля слегка нагревайте пламенем горелки в течение 3 – 5 мин. По охлаждении тигля пластинку снимите, удалите с нее слой парафина и наблюдайте результат травления стекла. Напишите уравнения реакций получения HF и травления стекла.

Опыт 8. Получение хлорида водорода и соляной кислоты (т я г а). В пробирку с газоотводной трубкой насыпьте NaCl, добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и слегка подогрейте. К отверстию газоотводной трубки последовательно подносите влажную лакмусовую бумагу и стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака. Что наблюдается?

Выделяющийся газ отведите в пробирку с водой, не погружая газоотводную трубку. Качественными реакциями докажите, что раствор является соляной кислотой.

Опыт 9. Сравнение восстановительных свойств галогенидов водорода (т я г а). Насыпьте в отдельные пробирки KBr и KI. Облейте соли несколькими каплями концентрированной серной кислоты и слегка нагревайте. Наблюдайте окраску выделяющихся паров. Осторожно исследуйте их запах и реакцию на лакмус. Составьте уравнения реакций.

13. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства NaCl и SbCl₅, KF и PF₅. Приведите уравнения реакций гидролиза и взаимодействия указанных пар галогенидов.

Опыт 10. Гидролиз галогенидов. Исследуйте и объясните характер среды растворов NaCl и AlCl₃.

Опыт 11. Использование гидролиза для получения иодида водорода (т я г а). В пробирку с PI₃, полученным в оп. 3, прилейте несколько капель воды. Проверьте действие выделяющегося газа на влажную лакмусовую бумагу. Объясните, что происходит.

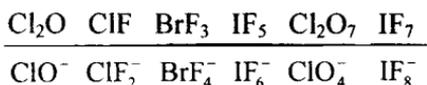
14. Составьте уравнения реакций образования NaMgF₃ (к), Na₃AlF₆ (к) и Na₂SiF₆ (к) из бинарных фторидов. ΔG_{298}° этих реак-

ций соответственно равны -14 , -31 и -51 кДж на 1 моль NaF. Как согласуется изменение ΔG в ряду этих реакций с изменением кислотно-основных свойств в ряду NaF (к) – MgF₂ (к) – AlF₃ (к) – SiF₄ (г)?

Опыт 12. Образование галогенокомплексов. К раствору нитрата висмута (III) прилейте по каплям раствор иодида калия до образования осадка. Добавьте избыток раствора KI до растворения осадка. Сделайте заключение о кислотно-основных свойствах взаимодействующих иодидов.

§ 3. Соединения с положительной степенью окисления галогенов

15. Ниже приведены примеры бинарных соединений галогенов и соответствующие им анионные комплексы:



а) Опишите строение молекул ClF, ClF₃, ClF₅, используя представление о гипервалентных связях. Объясните различие длин связей и валентные углы в молекуле ClF₃.

б) Каковы кислотно-основные свойства бинарных соединений с положительной степенью окисления галогенов? Ответ обоснуйте уравнениями реакций.

16. Константы гидролиза галогенов имеют следующие значения:

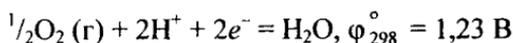
	Cl ₂	Br ₂	I ₂
K	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-13}$

а) Напишите уравнение реакции и выражение константы равновесия для взаимодействия галогенов с водой.

б) В каком направлении смещается равновесие при добавлении к водным растворам галогенов кислот и щелочей?

в) Чем отличается действие хлора на холодные и горячие растворы щелочей?

г) В чем отличие поведения фтора по отношению к воде и щелочам от поведения остальных галогенов? При ответе используйте значения стандартных потенциалов систем Φ_{F_2 / F^-}° , Φ_{Cl_2 / Cl^-}° и системы:

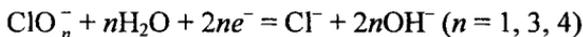


Опыт 13. Получение оксохлората (I) натрия (гипохлорита) (т я г а). Пропустите хлор через охлаждаемый раствор щелочи. Проверьте наличие в растворе ионов Cl^- . Составьте уравнение реакции.

Опыт 14. Получение оксохлората (V) калия (т я г а). В стакан с горячим концентрированным раствором гидроксида калия пропускайте хлор в течение 3 – 5 мин. Затем раствор охладите. Объясните выпадение кристаллов.

Опыт 15. Отношение к щелочам брома и иода (т я г а). К жидкому бром (кристаллическому иоду) прилейте по каплям раствор щелочи. Наблюдайте обесцвечивание. Затем добавьте разбавленной серной кислоты до кислой реакции и несколько капель бензола. Смесь встряхните. Объясните происходящие явления.

17. Сравните стандартные окислительные потенциалы систем



Как изменяется окислительная активность в ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$?

18. Приведен эффективный заряд на атоме кислорода (δ_0) ионов ClO_n^- :

	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
δ_0	1-	0,715-	0,43-	0,359-

Как это значение будет влиять на прочность связи Н – О и как это должно отражаться на изменении силы кислот в ряду оксокислот хлора? Ответ сопоставьте со значениями pK кислот (см. приложение 21).

Опыт 16. Сравнение окислительной активности оксохлорат (I)- и оксохлорат (V)-ионов. Сравните взаимодействие раствора KI с растворами KClO и KClO_3 . Объясните различие в результатах опыта, используя значения стандартных потенциалов полуреакций.

19. Известно, что HClO_3 в свободном состоянии не существует, тогда как KClO_3 вполне устойчив.

а) Как можно объяснить этот факт?

б) Пройдут ли реакции, если к подкисленному и нейтральному растворам KClO_3 прилить раствор KI ? В обоснование ответа приведите значения ϕ_{298}° соответствующих полуреакций.

О п ы т 17. а) **Влияние среды на окислительную активность оксохлорат (V)-ионов.** В двух пробирках к раствору KClO_3 добавьте раствор KI . Затем в одну из пробирок прилейте разбавленной серной кислоты. Сравните и объясните результаты опытов.

б) **Окисление оксохлоратом (V) концентрированной соляной кислоты (т я г а).** На бертолетову соль подействуйте концентрированной соляной кислотой. Экспериментально докажите, какой при этом выделяется газ.

20. Пользуясь значениями ϕ_{298}° соответствующих полуреакций, определите, что произойдет при взаимодействии: 1) раствора KI с избытком хлорной воды; 2) растворов HIO_3 и Na_2SO_3 . Ответ проверьте, проделав следующие опыты.

О п ы т 18. **Образование иодноватой кислоты и ее окислительные свойства (т я г а).** а) В пробирку с водой внесите 2 – 3 капли раствора KI и бензола, а затем по каплям – хлорной воды. Объясните появление и последующее исчезновение окраски раствора.

б) К раствору HIO_3 прилейте по каплям раствор Na_2SO_3 . Объясните появление, а затем исчезновение окраски раствора.

21. Приведите примеры реакций диспропорционирования и внутримолекулярного окисления – восстановления оксогалогенатов.

О п ы т 19. **Каталитический распад белильной извести.** Приготовьте смесь белильной извести с CuO или NiO . Смесь осторожно нагрейте в пробирке. Докажите, что при этом выделяется кислород. Составьте уравнение реакции.

22. Экспериментально показано, что ионы BrCl_2^- , ICl_2^- , Cl_3^- , Br_3^- , I_3^- имеют линейную структуру. Центральные атомы несут положительный эффективный заряд, а периферические – отрицательный.

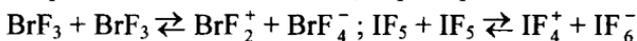
а) Опишите строение ионов с позиций теории МО.

б) Как изменяется устойчивость ионов Hal_3^- в ряду $\text{Cl}_3^- - \text{Br}_3^- - \text{I}_3^-$ при следующих значениях константы равновесия реакции $\text{Hal}^- + \text{Hal}_2 \rightleftharpoons \text{Hal}_3^-$:

	Cl ₂	Br ₂	I ₂
К.....	0,2	16	700

Опыт 20. Образование диодоиодата (I) калия. В пробирку с водой бросьте несколько кристаллов иода и прокипятите. Слейте раствор и оставьте его для сравнения. К нерастворившимся кристаллам иода прилейте концентрированный раствор KI. Сравните окраску полученных растворов.

23. Предполагают, что в жидком состоянии галогениды галогенов подвергаются самоионизации, например:



Напишите уравнения реакций образования KBrF_4 и $(\text{BrF}_2)\text{SbF}_6$, KIF_6 и $(\text{IF}_4)\text{SbF}_6$ с участием $\text{K}[\text{SbF}_6]$ и дайте объяснение с позиций кислотно-основного взаимодействия.

24. Экспериментально установлено, что KClO_4 разлагается около 400°C ; HClO_4 и Cl_2O_7 при нагревании взрываются; разбавленные растворы HClO_4 вполне стабильны; ClO_3F термически устойчив. Как можно объяснить различия в устойчивости указанных соединений?

25. Для качественного обнаружения иона BrO_4^- можно использовать реакцию с сульфатом марганца (II) в фосфорнокислой среде, приводящую к образованию фиолетового окрашивания (ионы MnO_4^-). Составьте уравнение этой реакции и объясните ее осуществимость, исходя из значений φ° соответствующих полуреакций.

Глава 3

P-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

§ 1. Кислород

1. Постройте энергетическую диаграмму орбиталей и приведите электронные конфигурации для основного состояния молекулы O_2 и молекулярных ионов O_2^+ , O_2^- и O_2^{2-} .

а) Какова энергия диссоциации и межъядерное расстояние ионов O_2 , O_2^+ и O_2^- (рис. 30)? Как согласуется характер изменения этих величин в ряду $\text{O}_2^+ - \text{O}_2 - \text{O}_2^-$ с характером распределения электронов по их орбиталям и порядком связи?

б) Как изменяются энергии ионизации при переходе от атома к молекуле кислорода и чем это объясняется?

2. Вычислите ΔG_{298}° реакций разложения 1 моль $KClO_3$ (к) и Na_2SO_4 (к), имея в виду выделение кислорода и образование KCl (к) и Na_2SO_3 (к).

а) Какое из этих соединений менее устойчиво к нагреванию и может использоваться для получения кислорода?

б) К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится термическое разложение $KClO_3$, $KMnO_4$ и KNO_3 ?

О п ы т 1. Получение кислорода разложением солей и его окислительные свойства (т я г а). Разложением оксохлората (V) калия (бертолетовой соли) в присутствии катализатора (MnO_2) получите кислород и соберите его в три цилиндра. Внесите в разные цилиндры с кислородом горящий красный фосфор, горящую серу и раскаленную железную стружку. Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

3. Сравните энергию связи 1s-электрона атома O с ядром в следующих оксидах:

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5
$E_{св.}$ эВ.	529,6	530,2	531,8	533,1	533,8

а) Каков характер изменения отрицательного значения эффективного заряда на атоме кислорода в ряду этих оксидов?

б) Как изменяется в этом ряду кислотно-основные свойства оксидов?

4. Приведены эффективные заряды δ_O на атоме кислорода оксидов элементов 2-го и 3-го периодов:

	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
δ_O	0,80-	0,35-	0,24-	0,11-	0,05-

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
δ_O	0,81-	0,42-	0,31-	0,23-	0,13-	0,06-	0,01-

а) Сопоставьте характер изменения в периоде эффективного заряда на атоме кислорода и кислотно-основных свойств оксидов.

б) Обоснуйте примерами реакций характерные признаки основных, амфотерных и кислотных оксидов.

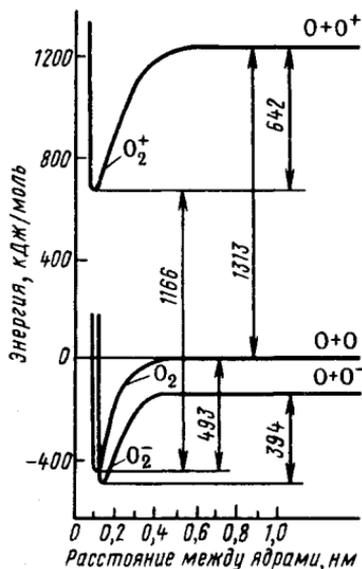


Рис. 30. Полная энергия O_2 , O_2^+ и O_2^- в зависимости от расстояния между ядрами

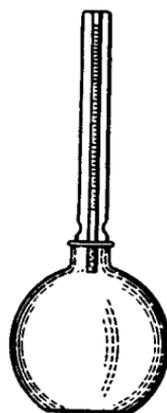


Рис. 31. Дилатометр

в) Составьте уравнения реакций и вычислите ΔG_{298}° образования $NaAlO_2$ (к), Na_2SiO_3 (к), Na_3PO_4 (к), Na_2SO_4 (к) и $NaClO_4$ (к) из оксидов в расчете на 1 моль Na_2O . Какое заключение о характере изменения кислотно-основных свойств оксидов можно сделать на основании изменения значений ΔG_{298}° в ряду этих реакций?

Опыт 2. **Отношение оксидов к воде.** В две пробирки с дистиллированной водой внесите оксид кальция (II) и оксид фосфора (V). Проверьте, проходит ли реакция и какая возникает при этом среда.

5. Сравните строение воды в разных агрегатных состояниях.

а) Чем объяснить заметное изменение частоты $\tilde{\nu}$ валентных колебаний связи ОН молекулы H_2O

	H_2O (г)	H_2O (ж)	H_2O (к)
$\tilde{\nu}, \text{см}^{-1}$	3657	3219	3400

при переходе воды из газового в конденсированное (кристаллическое, жидкое) состояние?

б) Почему лед легче воды, а при нагревании воды от 0 до 4°C ее объем уменьшается?

в) Чем объясняется способность воды давать клатраты? Приведите примеры "гидратов газов".

Опыт 3. Аномалия свойств воды. В дилатометр (прибор для изучения изменения объема жидкостей при нагревании, рис. 31) налейте дистиллированной воды и закройте его пробкой с градуированным капилляром. Убедитесь, что в дилатометре не осталось пузырьков. Дилатометр поместите в тающий снег, закрыв его снегом со всех сторон. Через полчаса (по охлаждению воды до 0 °C) дилатометр осторожно выньте из снега (прилипший снег с прибора удалять не следует) и оставьте стоять на воздухе. В течение 20 – 30 мин следите за уровнем жидкости в капилляре дилатометра. Обратите внимание на изменение объема воды по мере ее нагревания и дайте объяснение.

Опыт 4. Получение гидрата хлора (т я г а). В пробирку с водой, погруженную в лед, пропускайте хлор до образования кристаллов. Выньте пробирку и нагрейте ее рукой. Объясните, что происходит. К полученному раствору прилейте тетрахлорид углерода и смесь встряхните. Объясните окраску слоя тетрахлорида углерода и воды.

6. Частота валентного колебания $\tilde{\nu}_1$ связи O – H в свободной молекуле H₂O составляет 3657 см⁻¹, а в аквакомплексах значение $\tilde{\nu}_1$ меньше. Например, в CuSO₄ · 5H₂O оно составляет 875 см⁻¹. Чем вызвано это изменение?

Опыт 5. Образование аквакомплексов. Получение кристаллогидрата CuSO₄ · 5H₂O. В пробирку внесите около 1 г безводного сульфата меди и прилейте порциями 5 – 10 мл дистиллированной воды. Объясните наблюдаемые явления. Раствор перенесите в фарфоровую чашку и упарьте наполовину. Охладите раствор и выпавшие кристаллы отделите на воронке Бюхнера.

7. Экспериментально установлено, что длина связи d_{O-O} в KO₂ равна 0,128 нм, а в Na₂O₂ и BaO₂ – 0,149 нм.

а) Какое из этих соединений является надпероксидом и какие – пероксидом?

б) Как относятся эти соединения к воде? Напишите уравнения реакций гидролиза.

в) Какой заряд (положительный или отрицательный) имеет группировка O_2 в соединениях O_2F_2 , $O_2[PtF_6]$ и $[V(O_2)_4]^{3-}$, если длины связей d_{O-O} в них соответственно равны 0,121, 0,117 и 0,14 нм (см. задание 1)?

Опыт 6. Гидролиз пероксида натрия. В пробирку с водой насыпьте щепотку пероксида натрия. Установите, какой газ выделяется и что образуется в растворе. Для ускорения процесса можно применить катализатор (MnO_2).

Опыт 7. Получение пероксида водорода из пероксида бария. В стакан налейте около 5 мл 2 М серной кислоты и охладите ее льдом или снегом. Затем высыпьте туда 1 г пероксида бария. Смесь помешайте стеклянной палочкой в течение 4 – 5 мин. Отделите раствор от осадка и проверьте образование в нем пероксида водорода действием раствора иодида калия.

8. Что должно происходить при сливании: 1) подкисленных растворов тетраоксоманганата (VII) калия и пероксида водорода; 2) подкисленного раствора иодида калия и пероксида водорода и 3) при нагревании раствора пероксида водорода?

Ответ обоснуйте данными по φ° соответствующих полуреакций и проверьте, проведя следующие опыты.

Опыт 8. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода. а) К раствору иодида калия, подкисленного равным объемом серной кислоты, прилейте раствор пероксида водорода. Объясните образование осадка.

б) К подкисленному серной кислотой раствору тетраоксоманганата (VII) калия прилейте раствор пероксида водорода. Объясните выделение газа.

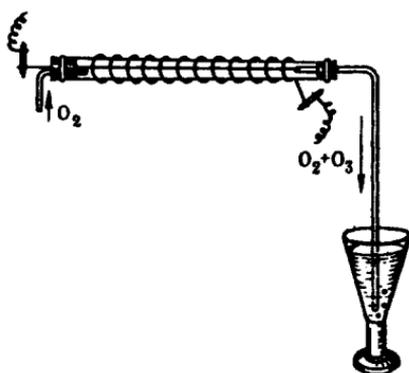
в) Установите, какой газ выделяется при нагревании пероксида водорода. Для ускорения процесса можно применить катализатор (MnO_2).

9. Экспериментально установлено, что молекула озона O_3 диамагнитна; валентный угол $\angle OOO = 116^\circ 45'$, электрический момент диполя $\mu = 0,17 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, длина связи $d_{O-O} = 0,128$ нм.

а) Объясните строение молекулы O_3 и приведите ее электронную конфигурацию (см. рис. 5, б).

б) Каково значение $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ озона? Какие условия и почему необходимы для образования озона из кислорода?

в) Сравните окислительную активность O_3 , O_2 и H_2O_2 на основании значений ϕ_{298}° соответствующих полуреакций. Сравните термодинамическую вероятность протекания реакций взаимодействия раствора иодида калия с кислородом и озоном.



Р и с . 32. Озонатор

О п ы т 9. Получение озона и его окислительные свойства. Медленно пропускайте кислород через озонатор (рис. 32). Включите ток. К выходной трубе озонатора поднесите стакан с раствором иодида калия и несколькими каплями крахмала (конец трубки опускать в раствор не следует). Об образовании озона и его окислительном действии свидетельствует появление синего окрашивания. Составьте уравнения реакций.

10. Составьте структурные формулы молекул OF_2 , O_2F_2 , ClO_3F , NO_3F . Чем объясняется высокая окислительная активность этих соединений?

§ 2. Сера

11. Энергия одинарных связей $O - O$ и $S - S$ соответственно равны 210 и 259 кДж/моль.

а) Как можно объяснить различие энергии связей $O - O$ и $S - S$ и особую склонность серы к образованию гомоцепей?

б) При каких сочетаниях атомов образуются молекулы серы? Какой тип молекул наиболее устойчив?

в) Из каких структурных единиц построены кристаллы ромбической, моноклинной и пластической серы?

г) Почему ромбическая сера лучше растворяется в сероуглероде (неполярный растворитель), чем в воде?

12. Вычислите теплоту полиморфного превращения моноклинной серы в ромбическую, если теплоты сгорания моноклинной и ромбической серы соответственно равны 296,83 и 297, 21 кДж/моль.

Какая модификация серы более устойчива при обычных условиях?

Опыт 10. Получение ромбической серы (т я г а). Далее от огня). В сухую пробирку налейте 4 – 5 мл CS_2 и небольшими порциями всыпьте порошок серы до образования насыщенного раствора. Каплю раствора поместите на предметное стекло, закройте покровным стеклом и наблюдайте под микроскопом (или при помощи лупы), как растут кристаллы. Наблюдаемую картину зарисуйте.

Опыт 11. Получение моноклинной серы (т я г а). Порошок серы медленно расплавьте в фарфоровом тигле. Затем тигель оставьте охлаждаться, следя за образованием кристаллической корки. Когда кристаллы почти сомкнутся в центре, быстро вылейте незастывшую серу в стакан с водой. Рассмотрите с помощью лупы и зарисуйте образовавшиеся кристаллы. Сравните и объясните форму кристаллов, полученных в опытах 10 и 11.

Полученные 2 – 3 кристалла растворите в CS_2 на часовом стекле и после испарения растворителя рассмотрите форму вновь образовавшихся кристаллов.

13. Объясните следующие экспериментальные наблюдения. При плавлении серы (ромбической и моноклинной) вначале образуется легкоподвижная жидкость желтого цвета. При дальнейшем нагревании (160 °С) жидкость начинает темнеть и ее вязкость повышается, далее (при 200 °С) она становится красно-коричневой и вязкой, как смола. При нагревании выше 250 °С жидкость снова становится подвижной. Затем (при 444,6 °С) сера закипает. По мере повышения температуры окраска ее паров изменяется от оранжево-желтой до соломенно-желтой.

Опыт 12. Полиморфные превращения серы (т я г а). В сухой пробирке медленно нагревайте серу до кипения. Объясните происходящий процесс.

Опыт 13. Получение пластической серы (т я г а). Пробирку наполовину заполните кусочками серы и медленно обогревайте малым пламенем горелки. Наблюдайте плавление и последующее

изменение цвета и вязкости серы. Когда сера нагреется до кипения, вылейте ее тонкой стружкой в кристаллизатор с холодной водой. (Если сера при выливании загорится, то, не обращая на это внимания, вылейте ее до конца. Оставшуюся в пробирке горящую серу потушите, закрыв пробирку пробкой). Полученную массу выньте из воды и высушите между листами фильтровальной бумаги. Испытайте тягучесть серы. Обратите внимание на изменение свойств пластической серы спустя 1 – 2 ч.

14. а) Приведите примеры реакций, в которых сера играет роль соответственно окислителя и восстановителя.

б) Каковы условия, благоприятствующие реакции диспропорционирования неметаллов?

Опыт 14. Диспропорционирование серы. В тигле к порошку серы прилейте концентрированный раствор щелочи. Смесь кипятите 10 мин. С помощью бумаги, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, установите присутствие в растворе сульфид-иона.

15. Будет ли сера проявлять восстановительные свойства при действии на нее концентрированной азотной кислоты? Ответ обоснуйте значениями φ_{298}° соответствующих полуреакций.

Опыт 15. Окисление серы концентрированной азотной кислотой (т я г а). Кусочек серы поместите в тигель с концентрированной азотной кислотой. Содержимое тигля кипятите в течение 5–7 мин, добавляя новые порции азотной кислоты по мере ее разложения. По охлаждении тигля его содержимое разбавьте водой и опытным путем докажете наличие в растворе ионов SO_4^{2-} .

Опыт 16. Окислительные свойства серы (т я г а). Тщательно перемешанную смесь цинковой пыли и серного цвета (в массовом соотношении 1:2) поместите на кусок асбеста и прикоснитесь к ней горячей стеклянной палочкой. Объясните вспышку.

16. Приведите примеры сульфидов следующих групп: 1) растворимые в воде; 2) нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах; 3) нерастворимые в кислотах; 4) нерастворимые в воде и кислотах, но растворимые в растворах основных сульфидов; 5) неустойчивые в водных растворах вследствие полного гидролиза.

а) Приведите реакции получения сульфидов каждой группы.

б) Как разделить сульфидным методом ионы K^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} , находящиеся в одном растворе? Напишите уравнения реакций.

Опыт 17. Получение и растворимость сульфидов (т я г а). В пробирки с растворами солей K^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cu^{2+} прибавьте раствор сероводорода. Отметьте, в каких пробирках образуются осадки.

К растворам, в которых при действии H_2S осадков не образовалось, прилейте раствор $(NH_4)_2S$. Отметьте, в каких растворах образовались осадки в этом случае. Какие сульфиды растворимы в воде?

К осадку Sb_2S_3 прилейте раствор $(NH_4)_2S$ в избытке. Объясните растворение осадка. Напишите уравнения наблюдаемых реакций.

17. Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия $Al^{3+}(p)$ и $S^{2-}(p)$ в водном растворе с образованием соответственно $Al_2S_3(к)$ и $Al(OH)_3(к)$. Какой из этих процессов наиболее вероятен термодинамически?

Опыт 18. Полный гидролиз сульфидов. К раствору, содержащему ионы Al^{3+} , прилейте раствор $(NH_4)_2S$. Опытным путем докажите, осадок какого соединения образуется при этом.

18. Частота валентных колебаний связи S – H газообразного сульфида водорода составляет 2615 см^{-1} , а твердого – 2532 см^{-1} .

а) Как объяснить, что при переходе сульфида водорода из газообразного в кристаллическое состояние частота валентных колебаний связи S – H изменяется в значительно меньшей степени, чем связи O – H при аналогичном превращении оксида водорода (см. задание 5)?

б) Сравните температуры плавления и кипения сероводорода и воды. Объясните характер изменения этих температур при переходе от H_2O к H_2S .

19. На чем основан общий способ получения газов, растворы которых являются кислотами?

Опыт 19. Получение сульфида водорода (т я г а). В пробирке на небольшое количество сульфида железа (II) подействуйте разбавленной соляной кислотой. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Выделение H_2S докажите с помощью влажной фильтрованной бумаги, смоченной раствором $Pb(NO_3)_2$.

20. Какие будут протекать реакции при пропускании сероводорода через: а) раствор концентрированной азотной кислоты; б) раствор оксоманганата (VII) калия (перманганата калия); в) хлорную воду? Ответ обоснуйте данными по ϕ_{298}° соответствующих полуреакций.

Опыт 20. Восстановительные свойства сероводорода (т я г а). К сильно разбавленному и подкисленному раствору KMnO_4 прилейте сероводородной воды. Объясните помутнение раствора.

21. Как объяснить способность серы растворяться в концентрированных растворах сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов?

Опыт 21. Получение полисульфида натрия (т я г а). В пробирку с 5 – 10 мл концентрированного раствора сульфида натрия внесите 0,5 г мелкого порошка серы (предварительно смоченного спиртом) и осторожно кипятите до изменения окраски раствора. Полученный раствор отделите от непрореагировавшей серы центрифугированием. Раствор, отделенный от осадка, перенесите в пробирку и используйте в следующем опыте.

Опыт 22. Получение полисульфидов водорода и их разложение (т я г а). К раствору полисульфида натрия добавляйте по каплям раствор соляной кислоты до кислой реакции (проба на лакмусовую бумагу). Объясните появление коллоидного осадка.

22. Опишите строение молекул SF_4 , SCl_4 , SO_2 , SOCl_2 , SO_3^{2-} .

а) Как согласуются значения электрических моментов диполя молекул с их строением?

б) Каковы кислотно-основные свойства галогенидов, оксогалогенидов и оксида серы (IV)? В обоснование ответа приведите уравнения соответствующих реакций.

23. Вычислите ΔG_{298}° реакций окисления кислородом SO_2 (г) до SO_3 (к) и SO_3^{2-} (р) до SO_4^{2-} (р) в расчете на 1 моль O_2 .

а) Какой из этих двух процессов более вероятен при обычных условиях?

б) При каких условиях окисляют SO_2 до SO_3 в промышленности?

Опыт 23. Получение диоксида серы и его растворимость в воде (т я г а). Соберите прибор, показанный на рис. 23. В колбу

Вюрца внесите безводный сульфит натрия, а в капельную воронку – 40%-ную серную кислоту. Серную кислоту вводите в колбу малыми порциями только после того, как прореагирует предыдущая. Выделение диоксида серы можно регулировать либо введением в колбу серной кислоты, либо подогреванием колбы. Выделяющийся SO_2 соберите в цилиндр и накройте его стеклянной пластинкой. Приготовьте кристаллизатор с водой, к которой добавьте 2 – 3 капли раствора аммиака и 2 – 3 капли раствора синего лакмуса. Переверните цилиндр в кристаллизатор с водой и под водой откройте пластинку. Составьте уравнения происходящих реакций.

24. В процессе реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется максимально 99,2% оксида серы (IV), при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – 93,5, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ – 73,0, а при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – только 5%. Сколько бы ни длилась реакция, в газовой фазе всегда содержится непрореагировавший оксид серы (IV). Чем это объясняется? Почему с повышением температуры содержание SO_3 в системе падает? Как увеличить выход SO_3 в единицу времени?

О п ы т 24. **Каталитическое окисление диоксида серы** (т я г а). В банку вместимостью 500 – 1000 мл налейте 30 – 50 мл водного раствора диоксида серы, тщательно встряхните и слегка наклоните. Внесите раскаленную платиновую пластинку или спираль. Объясните появление белого дыма.

О п ы т 25. **Окисление ионов SO_3^{2-} серой. (Получение тиосульфата натрия.)** Насыпьте в фарфоровую чашку около 1 г порошка серы, смоченного несколькими каплями этилового спирта, прилейте 10 мл раствора сульфита натрия. Смесь кипятите на слабом огне 5 мин при помешивании стеклянной палочкой. Нерастворившуюся серу отфильтруйте. Часть раствора испытайте на действие разбавленной соляной кислоты. Составьте уравнения реакций образования и разложения тиосульфата натрия. Оставшуюся часть раствора сохраните для последующих опытов.

25. а) В каком направлении пойдет реакция, если к раствору оксосульфата (IV) калия прилить бромной воды?

б) Что образуется при взаимодействии растворов оксосульфата (IV) натрия и сероводорода?

в) Какого типа окислительно-восстановительный процесс протекает при нагревании оксосульфата (IV) натрия?

В обоснование ответа используйте данные по φ° соответствующих полуреакций. Для подтверждения правильности ответов проделайте следующие опыты.

Опыт 26. Окислительно-восстановительные свойства иона SO_3^{2-} (т я г а). а) К раствору диоксида серы в воде приливайте по каплям бромную воду. Опытным путем определите продукты реакции.

б) К раствору Na_2SO_3 , подкисленному серной кислотой, прилейте раствор H_2S . Объясните появление осадка.

в) Сухую пробирку с 3 – 4 кристаллами сульфита натрия укрепите в штативе и нагревайте в пламени горелки в течение 4 – 5 мин. По охлаждению содержимое пробирки растворите в воде и испытайте на сульфид-ион.

26. Опишите строение молекул фторида, оксогалогенидов и оксида серы (IV).

а) Какое координационное число наиболее характерно для серы (VI)? Опишите строение льдовидной и асбестовидной модификаций триоксида серы.

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотные свойства оксогалогенидов и оксида серы (VI).

в) Почему термодинамически вероятная реакция гидролиза SF_6 ($\Delta G_{298}^\circ = -460$ кДж/моль) в обычных условиях не протекает?

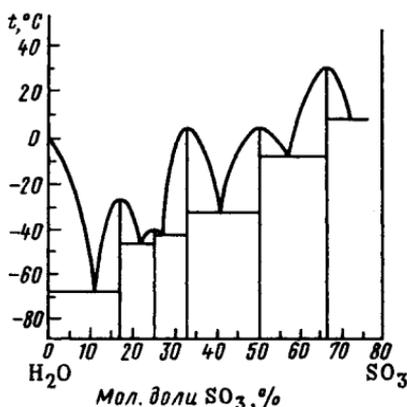
27. На рис. 33 показана диаграмма состояния системы $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

а) Какие соединения обнаруживаются в этой системе?

б) Что такое олеум?

в) В каком порядке следует смешивать концентрированную кислоту с водой и почему?

Опыт 27. Водоотнимающие свойства концентрированной серной кислоты. В пробирку с концентрированной серной кислотой опустите на некоторое время лучинку. Объясните обугливание лучинки.



Р и с . 33. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$

28. Сравните строение H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ и $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$. Как сказывается на устойчивости замена в тетраэдрическом ионе SO_4^{2-} атома кислорода на атом серы или пероксогруппу?

Опыт 28. Получение тиосерной кислоты и ее распад (т я г а). Исследуйте действие соляной кислоты на раствор тиосульфата (VI) натрия. Объясните выделение осадка.

29. Какие свойства – окислительные или восстановительные – преобладают у тиосульфат (VI)-ионов.

Опыт 29. **Восстановительные свойства тиосульфатов** (т я г а). К раствору тиосульфата натрия приливайте по каплям хлорную воду. Наблюдайте исчезновение запаха хлора и докажите появление в растворе сульфат (VI)-ионов.

30. Составьте структурные формулы и назовите соединения следующих рядов: $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$; $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$; $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_5 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Опыт 30. **Получение и свойства тетратионата натрия.** В пробирку с иодной водой прибавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания. Проверьте, будут ли происходить заметные изменения при добавлении к раствору разбавленной серной кислоты?

Опыт 31. **Образование и распад пероксосерной кислоты.** К раствору персульфата аммония прибавьте разбавленную серную кислоту. Установите природу выделяющегося газа.

Опыт 32. **Окислительные свойства персульфатов.** а) К раствору иодида калия прибавьте раствор персульфата аммония. Объясните изменение окраски раствора.

б) Подкисленный серной кислотой раствор соли хрома (III) с добавкой нескольких капель AgNO_3 нагрейте. В горячий раствор внесите кристаллический персульфат аммония и снова нагрейте до появления оранжевой окраски. Составьте уравнение реакции исходя из того, что образуются ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а ионы Ag^+ играют роль катализатора.

§ 3. Элементы подгруппы селена

31. Постройте график зависимости от порядкового номера атомного радиуса, первой энергии ионизации и сродства к электрону атомов *p*-элементов IV группы. Объясните ход кривых.

32. Сравните строение кристаллов кислорода, серы, селена, теллура и полония.

а) Постройте график зависимости $t_{\text{пл}} = f(Z)$. Как изменяется температура плавления при переходе от кислорода к полонию и чем это объясняется?

б) Какие из рассматриваемых простых веществ относятся к диэлектрикам, какие – к полупроводникам?

в) Рассчитайте длину волны излучения, которое необходимо для перевода электронов селена из валентной зоны в зону проводимости ($\Delta E = 1,87$ эВ). Объясните увеличение электрической проводимости селена при освещении.

Опыт 33. Селеновый полупроводниковый фотоэлемент. Составьте цепь из последовательно соединенных селенового фотоэлемента и гальванометра. Отметьте показания гальванометра при освещении фотоэлемента и в темноте.

33. а) Как изменяется окислительная (неметаллическая) активность при переходе от кислорода к теллуру и как это сказывается на возможности образования $\text{H}_2\text{Э}$ непосредственным взаимодействием простых веществ? Ответ обоснуйте данными по $\Delta G_{f, \text{H}_2\text{Э}}^\circ$ соответствующих реакций. Каким способом получают селенид и теллурид водорода?

б) Как изменяются прочность связи Э – Н и сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Te}$ и чем это объясняется?

в) Как в этом ряду изменяются восстановительные свойства $\text{H}_2\text{Э}$? Для обоснования ответа сравните значения φ° соответствующих систем.

34. Приведите бинарные соединения и отвечающие им анионные комплексы селена (IV), теллура (IV) и полония (IV).

а) Каково строение этих бинарных соединений в газовом состоянии?

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотные свойства ЭO_2 и ЭHal_4 .

35. Вычислите теплоты сублимации SO_2 , SeO_2 и TeO_2 . Опишите строение диоксидов в твердом состоянии и объясните характер изменения в ряду $\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2$ теплот сублимации и температуры плавления (возгонки).

36. Какие должны протекать реакции при смешивании: 1) подкисленных растворов оксосульфата (IV) и оксоселената (IV); 2) раствора селенистой кислоты и подкисленного раствора KMnO_4 ?

О п ы т 34. Сравнение окислительно-восстановительных свойств SeO_3^{2-} и SO_3^{2-} . Получение селена (т я г а). К концентрированному раствору H_2SeO_3 или раствору селенита, подкисленному соляной кислотой, прилейте насыщенный раствор сульфита натрия и нагрейте. Объясните выделение красно-коричневого аморфного осадка.

О п ы т 35. Окислительные и восстановительные свойства соединений селена (IV) и теллура (IV). а) К растворам H_2SeO_3 и TeCl_4 , подкисленным соляной кислотой, прилейте соответственно растворы SnCl_2 и Na_2SO_3 . Составьте уравнения реакций.

37. Опишите строение SeO_3 , TeO_3 , ЭF_6 и отвечающих им анионных комплексов.

38. Объясните характер изменения устойчивости высшей степени окисления в следующем ряду: $\text{O(VI)} \ll \text{S(VI)} > \text{Se(VI)} < \text{Te(VI)} > \text{Po(VI)}$. Ответ иллюстрируйте примерами соединений и реакций.

Г л а в а 4

p-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

§ 1. Азот

1. Постройте энергетическую диаграмму орбиталей и приведите электронные конфигурации основного состояния молекулы азота и молекулярных ионов N_2^+ и N_2^- .

а) Каковы значения межъядерного расстояния и энергии диссоциации и каков характер их изменения в ряду $\text{N}_2^+ - \text{N}_2 - \text{N}_2^-$ (рис. 34)?

б) Сопоставьте значения энергии ионизации и сродства к электрону атома и молекулы азота и объясните характер их изменения при переходе от атома к молекуле.

в) Чем объясняется химическая инертность молекулярного азота и какими способами можно перевести его в активное состояние?

2. Спектрально чистый азот можно получить разложением азидата натрия при нагревании. Для получения менее чистого азота используют реакцию термического разложения нитрита аммония.

а) Определите ΔH_{298}° и ΔS_{298}° этих процессов.

б) К какому типу – обратимых или необратимых – относятся эти процессы?

Опыт 1. Получение азота разложением оксонитрата (III) аммония. В пробирку налейте поровну насыщенные растворы оксонитрата (III) натрия и хлорида аммония (общий объем – не более $\frac{1}{3}$ пробирки) и слегка подогрейте до начала реакций. Составьте уравнение реакций.

3. Приведите $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° оксидов азота. Используя уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, постройте график $\Delta G = f(T)$ для каждого из оксидов.

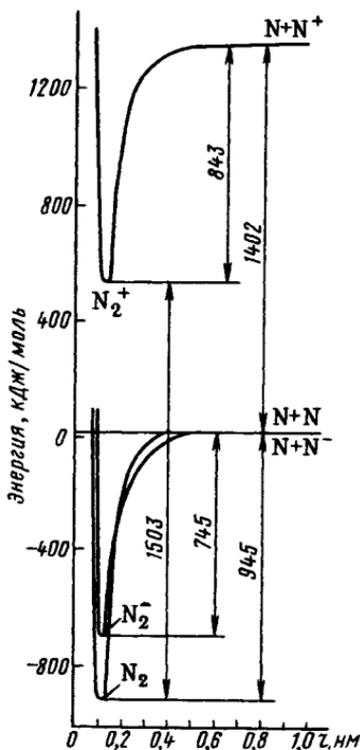
а) Какой из оксидов и почему может образоваться при непосредственном окислении азота кислородом?

б) Какие условия необходимы для окисления азота кислородом?

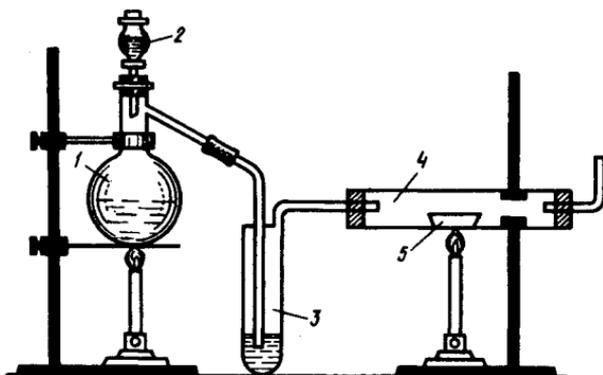
4. Приведите примеры основных, кислотных и амфотерных нитридов.

а) Покажите их отношение к воде.

б) Нитриды каких элементов отличаются особой жаростойкостью и химической стойкостью? На чем основано и для чего производится азотирование металлов и сплавов?



Р и с. 34. Полная энергия молекул и ионов N_2 , N_2^+ и N_2^- в зависимости от расстояния между ядрами



Р и с . 35. Прибор для получения нитрида магния

О п ы т 2. Образование нитрида магния (окислительные свойства азота). Соберите прибор по рис. 35. В колбу Вюрца 1 налейте 50 мл насыщенного раствора хлорида аммония, а в капельную воронку 2 50 мл концентрированного раствора нитрита натрия. В склянку 3 налейте концентрированную серную кислоту. Фарфоровую лодочку 5 с порошком магния (0,5 г) поместите в тугоплавкую стеклянную трубку 4.

Колбу 1 осторожно нагрейте и по каплям приливайте в нее раствор NaNO_2 . Регулируйте нагревание так, чтобы реакция протекала не слишком бурно. После того как убедитесь (проба горячей лучинкой), что из прибора вытеснен воздух, начните нагревать трубку с магнием. Обратите внимание на разогревание магния. По окончании реакции нагревание прекратите.

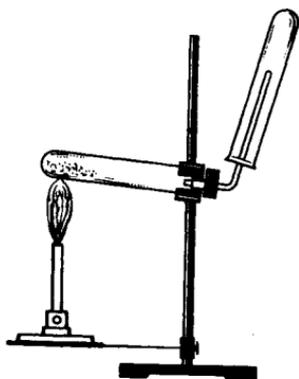
К полученному продукту (п о д т я г о й) прилейте по каплям воду. Определите, какой газ выделяется.

5. Приведите значения $\Delta H_{f,298}^\circ$, ΔS_{298}° , $\Delta G_{f,298}^\circ$ реакции для синтеза аммиака.

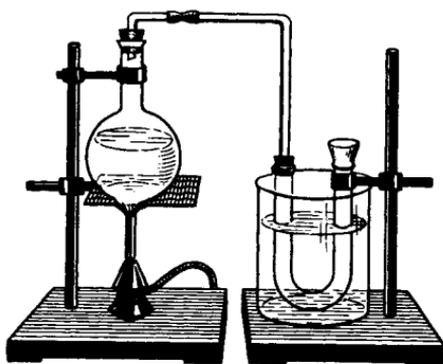
а) Как влияет температура на величину ΔG , состояние равновесия и скорость протекания реакции синтеза?

б) Обоснуйте выбор условий, при которых осуществляется синтез аммиака в промышленности (см. рис. 13).

6. Приведите уравнения реакций, на которых основаны методы получения аммиака в лаборатории.



Р и с . 36. Прибор для получения аммиака



Р и с . 37. Прибор для получения солей аммония нейтрализацией кислот аммиаком

О п ы т 3. Получение аммиака из аммонийных солей и его растворимость в воде (т я г а). В сухую пробирку всыпьте тщательно перемешанную смесь равных объемов хлорида аммония и гидроксида кальция, закройте пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в штативе в том положении, которое показано на рис. 36. На газоотводную трубку наденьте сухую пробирку для сбора аммиака. Смесь осторожно нагревайте, вода вдоль пробирки пламенем горелки. После наполнения аммиаком осторожно, не переворачивая, снимите пробирку с трубки и закройте пробкой.

Аммиак растворите в воде. Для этого пробирку с аммиаком погрузите отверстием вниз в кристаллизатор с водой и выньте пробку. Исследуйте характер среды полученного раствора. Объясните заполнение пробирки водой. Составьте уравнения реакций.

7. Согласно экспериментальным данным первый потенциал ионизации молекулы аммиака имеет три значения: 10,5; 15,2 и 22,4 эВ. Объясните этот факт с использованием теории молекулярных орбиталей.

8. Опишите строение молекулы аммиака и объясните ее высокую полярность, резко выраженную склонность к донорно-акцепторному взаимодействию, а также легкую сжижаемость и высокую теплоту испарения аммиака, большую растворимость в воде и щелочную реакцию водного раствора.

Опыт 4. Смещение ионного равновесия водного раствора аммиака (т я г а). Установите характер среды разбавленного раствора аммиака в воде. Объясните усиление запаха аммиака при действии на раствор щелочи и при нагревании раствора, а также изменение окраски индикатора при добавлении к раствору соляной кислоты.

Опыт 5. Образование солей аммония (т я г а). Смочите дно и стенки стакана концентрированной соляной кислотой, остаток кислоты слейте. Стаканом накройте тигель с раствором аммиака. Составьте уравнения реакций.

Опыт 6. Получение солей аммония (т я г а). Для получения солей аммония воспользуйтесь прибором, показанным на рис. 37. В колбу вместимостью 100 мл налейте 30 – 35 мл водного раствора аммиака и соедините с U-образной трубкой. Поскольку взаимодействие аммиака с кислотой – процесс экзотермический, U-образную трубку поместите в стакан со снегом или холодной водой. Через воронку налейте в U-образную трубку раствор азотной или серной кислоты так, чтобы раствор закрыл нижнюю часть трубки. Воронку оставьте в колене трубки для предупреждения выбрасывания брызг раствора.

Колбу с раствором аммиака осторожно нагрейте. Регулируя пламя горелки, следите за тем, чтобы аммиак выделялся равномерно и полностью поглощался кислотой. Аммиак пропускайте до тех пор, пока вся кислота не будет нейтрализована (начнет пробуккивать аммиак через раствор в U-образной трубке).

Полученный раствор соли осторожно выпарьте в фарфоровой чашке до появления кристаллов. Отделите кристаллы от раствора фильтрованием. Мокрые кристаллы отожмите между листами фильтрованной бумаги.

Экспериментальным путем докажите, что в результате опыта получена соль аммония. Составьте уравнения реакций образования соли аммония и уравнения реакций, которыми вы воспользовались для анализа продукта синтеза.

Опыт 7. Гидролиз солей аммония. Исследуйте характер среды растворов NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Почему твердый $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ пахнет аммиаком?

9. 1а) Вычислите значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° и ΔG_{573}° реакций термического разложения кристаллического нитрата (V) аммония с образованием: а) аммиака; б) оксида азота (I) и H_2O (г) в расчете на 1 моль NH_4NO_3 .

2а) Как влияет температура на вероятность протекания этих процессов? Какой из этих процессов и почему практически необратим?

б) Составьте уравнения реакций термического разложения NH_4Cl , $(NH_4)_2CO_3$, $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Сравните с уравнениями разложения NH_4NO_2 и NH_4NO_3 . Какие из этих реакций протекают обратимо, какие практически необратимо?

в) Как влияет природа аниона на характер термического разложения солей аммония?

О п ы т 8. Отношение солей аммония к нагреванию (т я г а).

а) Пробирку с хлоридом аммония закрепите в штативе и нагрейте. Объясните появление на стенках пробирки белого налета.

б) Сухую пробирку с дигидрофосфатом аммония нагрейте. Установите, какой при этом выделяется газ.

в) Аналогичным образом испытайте отношение к нагреванию кристаллов карбоната аммония. Объясните отсутствие эффекта "возгонки".

г) Пробирку с дихроматом аммония закрепите вертикально в штативе и нагревайте до начала реакции. Объясните вулканообразное протекание реакции. Твердый продукт разложения сохраните.

10. Объясните различие в частотах $\tilde{\nu}$ валентных колебаний связи N – N аммиакатов и свободной молекулы аммиака:

	H_3N	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
$\tilde{\nu}_{NH}, \text{ см}^{-1} \dots \dots$	3414	3320	3320

О п ы т 9. Получение аммиаката никеля (II). К раствору сульфата никеля прилейте избыток водного раствора аммиака. Составьте уравнение реакции.

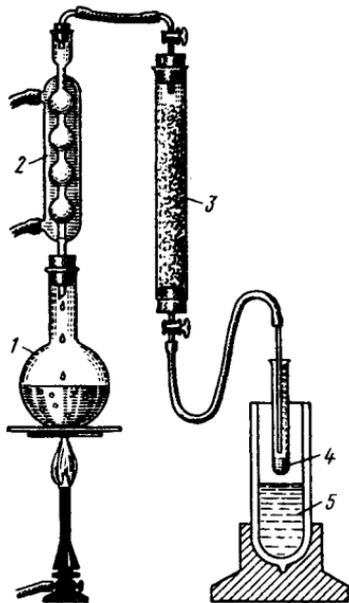
11. Напишите уравнение самоионизации жидкого аммиака.

а) Какие соединения в жидком аммиаке играют роль соответственно кислот и оснований?

б) Приведите примеры реакций в жидком аммиаке: нейтрализации; взаимодействия основного нитрида и аммоноокислоты; взаимодействия кислотного нитрида и аммонооснования; взаимодействия с жидким аммиаком хлора.

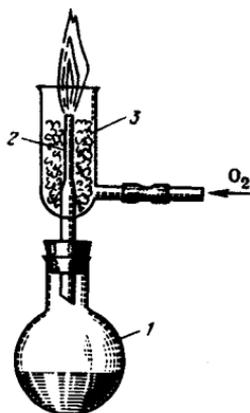
О п ы т 10. Получение жидкого аммиака и растворение в нем натрия (т я г а). Прибор для проведения опыта показан на рис. 38. Газообразный аммиак, полученный нагреванием аммиачной воды в колбе 1 (или из баллона), отделите от паров воды в обратном холодильнике 2 и в поглотительной колонке 3 с помощью CaO. Сухой аммиак сконденсируйте в пробирке 4, охлаждаемой жидким азотом (пользоваться жидким воздухом или кислородом нельзя) в сосуде Дьюара 5. Если пробирка касается поверхности жидкого азота, то аммиак замерзает в белую кристаллическую массу, которую можно расплавить, подняв пробирку на несколько сантиметров над поверхностью жидкого азота. Когда в пробирке сконденсируется приблизительно 1 мл жидкого аммиака, подачу аммиака прекратите.

В жидкий аммиак бросьте кусочек металлического натрия (около 0,1 г). Наблюдайте образование ярко окрашенного раствора натрия в жидком аммиаке. Если постепенно приподнимать про-



Р и с . 38. Прибор для получения жидкого аммиака

Р и с . 39. Прибор для горения аммиака



бирку над поверхностью жидкого азота, аммиак испаряется, а натрий выделяется из раствора в виде блестящего налета на стенках пробирки. По окончании опыта пробирку с натрием оставьте на воздухе и затем промойте водой.

12. Значение сродства к протону для молекулы аммиака 9,3 эВ, а для воды 7,9 эВ. Как известно, столь неодинаковые по силе в воде уксусная и хлорная кислоты в жидком аммиаке ионизируются нацело. Почему в жидком аммиаке различия в силе кислот нивелируются?

13. Вычислите ΔG_{298}° процессов окисления аммиака кислородом с образованием: 1) оксида азота (II); 2) молекулярного азота.

а) Какой из этих процессов наиболее вероятен при сжигании аммиака?

б) Каким образом достигают преимущественного течения процесса окисления NH_3 в NO в промышленности?

Опыт 11. Горение аммиака в кислороде (т я г а). Прибор для наблюдения за горением аммиака в кислороде показан на рис. 39. Колбу 1 с 40 – 50 мл концентрированного раствора аммиака осторожно нагрейте (если раствор закипит, горелку отставьте). В сосуд 3 из баллона подайте слабую струю кислорода и подожгите смесь газов у отверстия трубки 2. Аммиак горит желтовато-зеленым пламенем. Если пламя срывается, уменьшите ток кислорода.

Опыт 12. Окисление аммиака в присутствии катализатора (т я г а). Смочите стенки плоскодонной колбы (емкостью 2 – 3 л) концентрированным раствором аммиака. Колбу закройте пробкой. Железной ложечкой возьмите ранее полученный оксид хрома (III) и прокалите его в пламени горелки. Быстро внесите ложечку в горло колбы и, встряхивая, всыпьте оксид хрома. Объясните результат опыта. Опыт повторите, используя в качестве катализатора предварительно прокаленную платиновую сетку.

14. Исходя из строения молекулы гидроксилamina, охарактеризуйте его способность: 1) к донорно-акцепторному взаимодействию; 2) к ассоциации молекул и самоионизации; 3) к взаимодействию с водой и кислотами; 4) к проявлению окислительно-восстановительных свойств. Приведите примеры реакций.

Опыт 13. Восстановительные и окислительные свойства гидроксилamina. К подкисленным растворам KMnO_4 и FeSO_4 прилейте по каплям раствор сульфата гидроксилamмония или гидроксилamina. Объясните изменение окраски растворов.

15. Опишите строение молекул нитрида хлора (I) и фторида азота (III).

а) Каково наиболее вероятное состояние гибридизации орбиталей атома азота в этих молекулах?

б) Каковы продукты гидролиза Cl_3N и NF_3 ?

16. Одинарные и кратные связи азота и углерода характеризуются следующей энергией и длиной:

	$\text{--}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{--}$	$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}$	$\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$	$\text{--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}$
$E_{\text{св}}$, кДж/моль.	418	155	606	334
$d_{\text{св}}$, нм.	0,125	0,146	0,135	0,155

а) Чем объясняется столь существенное различие в устойчивости гомоцепей азота и углерода?

б) Приведите примеры соединений со связями --N=N-- и >N-N< . Что можно сказать об их устойчивости?

17. Приведены некоторые константы гидразина: т. пл. 2°C , т. кип. 114°C , $\mu = 1,85 \cdot 10^{-29}$ Кл · м, $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ = -622$ кДж/моль.

а) Опишите строение молекулы гидразина и объясните его агрегатное состояние, самоионизацию в жидком состоянии, способность к образованию солей гидразония, окислительные и восстановительные свойства, реакции его получения.

б) Вычислите тепловой эффект сгорания 1 кг гидразина.

в) Какие свойства обуславливают возможность применения гидразина в качестве ракетного топлива?

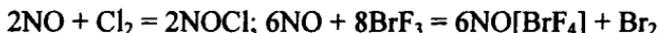
Опыт 14. Восстановительные свойства гидразина. К подкисленному разбавленной серной кислотой раствору оксоманганата (VII) калия приливайте по каплям раствор сульфата гидразония. Объясните обесцвечивание раствора и выделение газа.

18. Распределите электроны по орбиталям молекулы NO и молекулярного иона NO^+ . Приведите значения межъядерного расстояния и энергии диссоциации NO и NO^+ .

а) Объясните различие межъядерных расстояний, энергий диссоциации и частот валентных колебаний связи молекулы NO ($\tilde{\nu} = 1909 \text{ см}^{-1}$) и иона NO⁺ ($\tilde{\nu} = 2277 \text{ см}^{-1}$).

б) Какая из тенденций – потеря или присоединение электрона – и почему более предпочтительна при химических превращениях молекулы NO?

в) Образующиеся при реакциях



продукты характеризуются следующими свойствами: NOCl – газ (т. пл. – 62 °С, т. кип. – 7 °С; $\tilde{\nu}_{\text{NO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$); NO[BrF₄] – кристаллическое вещество (т. пл. 255 °С), в жидком состоянии – проводник ($\tilde{\nu}_{\text{NO}} = 2300 \text{ см}^{-1}$). В каком из этих соединений группа NO связана ковалентно, в каком находится в виде иона NO⁺?

19. Рассчитайте теплоту образования NO, исходя из энергии диссоциации N₂, O₂ и NO.

а) Почему NO – соединение эндотермическое?

б) Почему подоженные фосфор, углерод и сера продолжают энергично гореть в NO? Вычислите ΔG соответствующих реакций.

в) Приведите уравнения реакций и обоснуйте условия получения NO в промышленности в лаборатории.

Опыт 15. Получение оксида азота (II) и горение в нем серы и угля (т я г а). Для получения оксида азота (II) к медным стружкам в колбу Вюрца 1 (рис. 40) прилейте из капельной воронки 2 разбавленную азотную кислоту (пл. 1,32). Соберите оксид азота в цилиндр 3 способом вытеснения воды. Серу (уголь) подоignite и дайте разогреться, а затем внесите в цилиндр с оксидом азота (II).

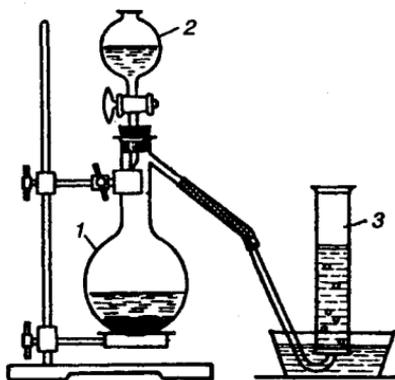
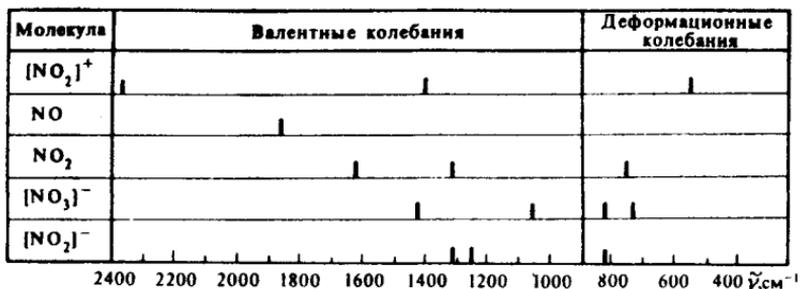


Рис. 40. Прибор для получения оксида азота (II)

20. а) Опишите структуру фторида, оксогалогенидов, оксида азота (III) и объясните их агрегатное состояние в обычных условиях.



Р и с . 41. Валентные и деформационные колебания связей соединений азота

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующие кислотно-основные свойства этих соединений.

21. Приведите примеры реакций, иллюстрирующие окислительные, восстановительные свойства, а также примеры диспропорционирования иона NO_2^- .

О п ы т 16. **Окислительно-восстановительные свойства оксонитрат (III)-иона.** Исследуйте отношение раствора нитрита натрия (калия) к подкисленным растворам иодида калия и оксоманганата (VII) калия.

О п ы т 17. **Диспропорционирование оксонитрат (III)-иона (образование и распад HNO_2)** (т я г а). Нагрейте кристаллы нитрита натрия в пробирке с концентрированной серной кислотой. Объясните появление красно-бурых паров.

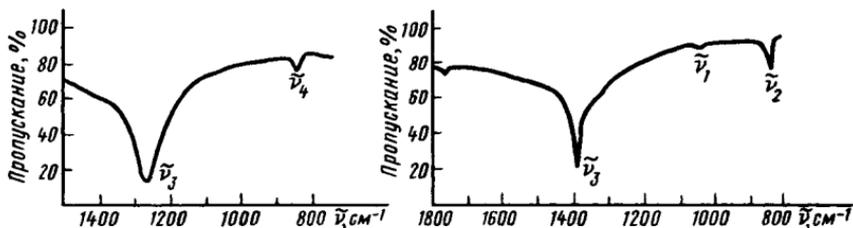
22. Молекулы NO_2 характеризуются следующими константами: $\mu = 0,097 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; $\angle \text{ONO} = 132^\circ$, $d_{\text{NO}} = 0,120$ нм, $E_{\text{NO}} = 468,8$ кДж/моль.

а) Составьте электронную конфигурацию молекулы NO_2 (см. рис. 5) и ее структурную формулу.

б) Почему в ИК-спектре молекулы NO_2 наблюдаются три полосы поглощения, тогда как у молекулы NO – одна (рис. 41)?

23. а) Возможно ли образование NO_2 из простых веществ? Приведите уравнения реакций получения NO_2 в технике и лаборатории.

б) Почему в атмосфере NO_2 горят многие металлы и неметаллы?



Р и с . 42. Инфракрасные спектры соединений азота

24. После поглощения NO_2 раствором щелочи были выделены продукты, ИК-спектры которых представлены на рис. 42.

а) Пользуясь рис. 41, определите, к каким соединениям относятся эти спектры.

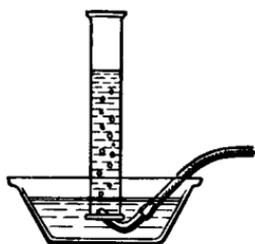
б) Напишите уравнение реакции взаимодействия NO_2 с гидроксидами щелочных металлов. Для каких целей используется эта реакция в промышленности?

Опыт 18. Получение и диспропорционирование NO_2 (т я г а).
В пробирку из тугоплавкого стекла поместите безводный нитрат свинца (II), закройте плотно пробкой с газоотводной трубкой, укрепите в штативе и осторожно нагрейте.

Исследуйте отношение выделяющегося газа к воде и раствору щелочи. Для этого пропустите NO_2 в пробирку, наполненную до половины холодной водой. Определите характер среды полученного раствора. Часть раствора используйте для обнаружения иона NO_2^- (с помощью сильно разбавленного раствора KMnO_4 или KI). Объясните изменение окраски раствора. Другую часть раствора хорошо прокипятите. Убедитесь, что кислотные свойства раствора не исчезли. Проверьте наличие в нем ионов NO_2^- с помощью раствора KI или KMnO_4 .

Пропускайте NO_2 через раствор щелочи в течение 2 мин. Полученный раствор подкислите разбавленной серной кислотой и исследуйте наличие в нем ионов NO_2^- .

Опыт 19. Получение NO_2 окислением NO . В приборе, показанном на рис. 40, получите оксид азота (II) и соберите в цилиндр способом вытеснения воды. Растворение газа не наблюдается. Затем введите в цилиндр кислород из газометра, как это показано на рис. 43. Обратите внимание на изменение окраски газа и поднятие



Р и с . 43. Окисление оксида азота (II) кислородом

уровня воды в цилиндре. Исследуйте реакцию среды полученного раствора с помощью кислотно-основного индикатора. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций.

25. Самоионизация жидкого N_2O_4 протекает по схеме $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$, что позволяет использовать N_2O_4 в качестве ионизирующего растворителя для

получения безводных нитратов металлов.

а) Напишите уравнение взаимодействия с жидким N_2O_4 : 1) цинка; 2) калия.

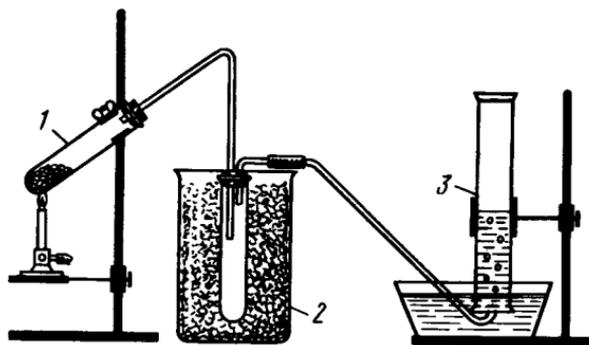
б) Какие свойства – кислотные или основные – проявляют $NOCl$ и $AgNO_3$ в жидком N_2O_4 ? Напишите уравнение взаимодействия $NOCl$ и $AgNO_3$, растворенных в жидком N_2O_4 .

в) Каким образом можно получить жидкий N_2O_4 ?

О п ы т 20. **Получение жидкого N_2O_4** (т я г а). Соберите прибор, показанный на рис. 44. Тугоплавкую пробку 1 с нитратом свинца (II) плотно закройте пробкой с газоотводной трубкой и нагрейте. В результате термического разложения в пробирке 1 останется жидкий оксид свинца, в охлаждаемом (снегом с солью) сосуде 2 конденсируется диоксид азота, а в цилиндре 3 с водой собирается кислород.

О п ы т 21. **Сжигание металлов и неметаллов в атмосфере диоксида азота**

(т я г а). В два толстостенных стеклянных цилиндра наберите до $200 - 300^\circ C$ и внесите в цилиндр. Подожгите серу (фосфор, уголь) и внесите в атмосферу диоксида азота. Объясните наблюдаемое.



Р и с . 44. Прибор для получения жидкого N_2O_4

26. В ИК- спектрах твердого оксида азота (V) обнаружены следующие частоты колебаний связи: $1400, 538, 2375 \text{ см}^{-1}$ и $1050, 824, 1413, 722 \text{ см}^{-1}$. Каким ионам отвечают эти частоты (см. рис. 41)? Из каких структурных единиц построены кристаллы N_2O_5 ?

27. По уменьшению термической устойчивости безводные оксонитраты (V) располагаются в следующий ряд: нитраты щелочных металлов ($575 - 675 \text{ }^\circ\text{C}$); нитраты щелочно-земельных металлов ($575 - 560 \text{ }^\circ\text{C}$); нитраты кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) ($270 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$); бериллия ($125 \text{ }^\circ\text{C}$); хрома (III) ($50 \text{ }^\circ\text{C}$); нитрат водорода (на свету при обычных условиях); нитраты галогенов (I) (от -10 до $0 \text{ }^\circ\text{C}$).

а) Как можно объяснить уменьшение устойчивости в указанном ряду?

б) Напишите уравнения реакций термического разложения $\text{NaNO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3$ и ClNO_3 .

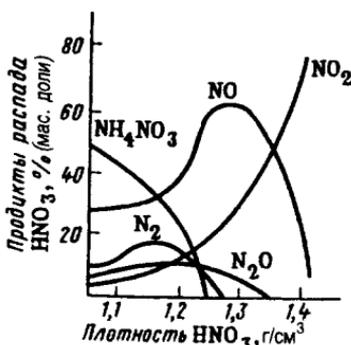
в) Нитраты каких металлов можно использовать для получения NO_2 ?

О п ы т 22. Термическое разложение нитрата натрия (т я г а). Насыпьте в сухую пробирку, укрепленную в штативе вертикально (над чашкой с песком), немного натриевой селитры и нагрейте. В расплавленную селитру бросьте кусочек раскаленного угля. Когда уголь сгорит, бросьте туда же кусочек серы. Сера воспламеняется и сгорает (иногда вследствие выделения большого количества теплоты пробирка расплавляется). Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

О п ы т 23. Термическое и фотохимическое разложение нитрата водорода. Сравните окраску разбавленной и "дымящей" азотной кислоты. Объясните окраску "дымящей" азотной кислоты и ее усиление при слабом нагревании.

28. На рис. 45 показано влияние концентрации HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом.

а) Какие продукты восстановления азотной кислоты наиболее вероятны, если железо взаимодействует с кислотой следующей плотности: 1) 1,1; 2) 1,3; 3) 1,4?



Р и с . 45. Влияние концентрации азотной кислоты на характер продуктов ее восстановления железом

б) Как влияют активность восстановителя и концентрация азотной кислоты на характер продуктов их взаимодействия? Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка и меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

в) Напишите уравнения реакций взаимодействия с концентрированной HNO_3 серы и фосфора. Чем отличается отношение к азотной кислоте металлов и неметаллов?

Опыт 24. Окислительные свойства азотной кислоты (т я г а).

а) Прилейте разбавленный раствор азотной кислоты в пробирки с медной стружкой и магниевой лентой. Пробирку с медью слегка нагрейте. Экспериментально докажите образование в пробирке с магнием нитрата аммония.

б) Налейте в пробирку 3 – 4 капли концентрированной азотной кислоты и добавьте тройной объем концентрированной соляной кислоты. Смесь слегка нагрейте. К отверстию пробирки поднесите полоску фильтрованной бумаги, смоченной раствором иодида калия. Составьте уравнения реакций.

29. В ионе NN_2^- межъядерные расстояния равны и составляют 0,115 нм, а в молекуле HNN_2 межъядерные расстояния N – N составляют 0,113 и 0,124 нм.

а) Как объяснить различие в длинах связей?

б) Почему ионные азиды термически значительно устойчивее, чем ковалентные?

§ 2. Фосфор

30. Приведите значения радиуса, энергии ионизации и сродства к электрону для атомов фосфора и азота.

а) Чем объясняется различие указанных констант?

б) Чем объясняется различие в химии фосфора и азота?

31. Покажите возможные пространственные сочетания атомов фосфора друг с другом и опишите строение основных полиморфных модификаций фосфора.

а) Каковы условия превращения белого фосфора в красный и черный, красного фосфора в белый?

б) Сравните и объясните различия плотности, температур плавления и самовоспламенения, растворимости в сероуглероде белого, красного и черного фосфора.

Опыт 25. Сравнение температур плавления и воспламенения белого и красного фосфора* (т я г а). На один конец медной пластинки положите кусочек просушенного белого фосфора, на другой конец насыпьте небольшое количество красного фосфора. Пластинку положите на треножник и нагрейте горелкой ближе к тому краю, где находится красный фосфор. Объясните наблюдаемое.

Опыт 26. Превращение красного фосфора в белый* (т я г а). Сухую пробирку с крупинкой красного фосфора закройте ватным тампоном и осторожно нагревайте на маленьком пламени, так чтобы фосфор постепенно превращался в пар. Объясните образование на стенках пробирки капель белого фосфора.

32. Составьте уравнения реакций получения P_4 (г) при восстановлении $Ca_3(PO_4)_2$ (к) углеродом без участия и с участием в реакции SiO_2 (к), т.е. имея в виду образование CO (г), а также CaO (к) или $CaSiO_3$ (к) соответственно.

а) Определите возможность протекания процессов при 25 и 1500 °С, если они характеризуются следующими данными (в расчете на 1 моль P_4): 1) без участия SiO_2 : $\Delta H_{298}^\circ = 3388$ кДж, $\Delta S_{298}^\circ = 1955$ Дж/К; 2) с участием SiO_2 : $\Delta H_{298}^\circ = 2815$ кДж, $\Delta S_{298}^\circ = 1952$ Дж/К.

б) Как влияет температура на направление протекания реакции и чем это объясняется?

в) Каково влияние SiO_2 на протекание окислительно-восстановительного процесса и чем это объясняется?

33. Приведите примеры реакций окисления, восстановления и диспропорционирования фосфора.

Опыт 27. Окисление фосфора кислородом (т я г а). В фарфоровой чашке, поставленной на треногу, зажгите красный фосфор. Горящий фосфор неплотно накройте стеклянной воронкой. По окончании опыта воронку поставьте в штатив и под нее подставьте пробирку. Продукт сохраните для последующих опытов.

* При проведении опытов необходимо помнить, что белый фосфор и его пары ядовиты; при соприкосновении с кожей он оставляет болезненные и долго не заживающие раны.

34. а) Приведите следующие константы фосфина и аммиака: длину и энергию связей, валентный угол, электрический момент диполя и объясните их различие.

б) Исходя из строения молекулы PH_3 и NH_3 , сравните их устойчивость, электронодонорные, восстановительные свойства, температуры плавления и кипения фосфина и аммиака.

в) Возможно ли образование фосфина из простых веществ? Приведите реакции получения фосфина.

г) Как объяснить меньшее сродство к протону молекулы PH_3 (8,0 эВ) по сравнению с NH_3 (9,0 эВ). Как это сказывается на свойствах фосфина и производных фосфония по сравнению со свойствами аммиака и аммония?

Опыт 28. Получение фосфина диспропорционированием фосфора (т я г а). Круглодонную колбу заполните на $\frac{3}{4}$ 30 – 50%-ным раствором КОН и бросьте в него кусочек белого фосфора величиной с горошину. Колбу закройте резиновой пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в кристаллизатор с водой. Осторожно подогрейте колбу. Наблюдайте выделение фосфина, самопроизвольно воспламеняющегося над раствором.

Опыт 29. Сравнение свойств фосфина и аммиака.

а) Фосфин, полученный в предыдущем опыте, через газоотводную трубку опустите в пробирку с раствором NiSO_4 . Объясните различие в поведении PH_3 и NH_3 (см. опыт 9) при взаимодействии с раствором NiSO_4 .

б) Пропустите фосфин через воду. Проверьте, возникает ли при этом щелочная среда. Сравните наблюдаемое с поведением аммиака при растворении в воде.

35. а) Опишите строение PHaI_3 , P_4O_6 и PO_3H^{2-} . Назовите координационное число и характерную структурную единицу для соединений фосфора (III).

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства бинарных соединений фосфора (III).

в) Объясните образование молекулы $\text{PCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$.

36. Значение валентных углов для ионов ClO_3^- – 86° , SO_3^{2-} – 98° , PO_3^{3-} – 103° .

а) Какова структура ионов и как изменяется электронодонорная способность в этом ряду? Может ли ион PO_3^{3-} существовать в водных растворах?

б) Как изменяется восстановительная активность (способность переходить в ион ЭO_4^{n-}) в ряду $\text{ClO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{PO}_3^{3-}$?

Опыт 30. Гидролиз PCl_3 и восстановительные свойства PO_3H^{2-} (т я г а). В пробирку с водой осторожно по каплям прибавьте PCl_3 . Содержимое пробирки разделите на две части. В одну пробирку добавьте индикатор и установите характер среды. В другую пробирку прилейте раствор AgNO_3 . Объясните появление черного осадка серебра.

37. Экспериментально показано, что структурной единицей оксосоединений фосфора (V) является тетраэдр PO_4 .

а) Какими способами тетраэдры PO_4 могут объединяться друг с другом в димер, цепь и слой?

б) Опишите строение молекулы P_4O_{10} ($d_{\text{PO}} = 0,162$ и $0,139$ нм) и одного слоя слоистой модификации P_2O_5 .

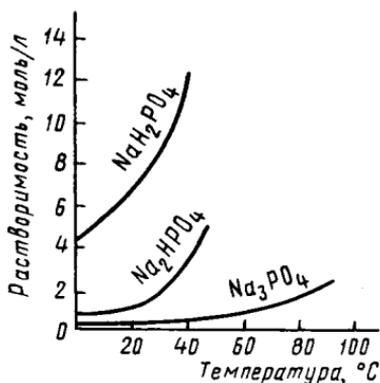
в) Как сказывается на свойствах модификаций P_2O_5 различие в их строении? Составьте схему гидратации P_4O_{10} .

г) Какие кислоты присутствуют в системе $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при высокой концентрации P_2O_5 ? Опишите их строение и приведите названия.

д) Какие соединения образуются при взаимодействии CaO и P_2O_5 ?

Опыт 31. Гидратация оксида фосфора (V) и полифосфорных кислот. Для качественного обнаружения оксофосфат (V) - ионов можно использовать образование солей серебра в нейтральной среде: Ag_3PO_4 – желтого цвета, AgPO_3 – белого.

Объясните изменение полученного в опыте 28 оксида фосфора (V) после стояния на воздухе. Полученную массу смойте в пробирку и раствор разделите на две части. К одной части раствора прилейте для нейтрализации аммиачную воду, а затем опытным путем докажете, что в растворе содержатся PO_3^- - ионы. Ко второй части раствора прибавьте дистиллированной воды и несколько капель концентрированной HNO_3 . Содержимое пробирки прокипятите несколько раз. Нейтрализуйте раствор аммиачной водой и докажете наличие в нем PO_4^{3-} - иона.



Р и с . 46. Растворимость фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия

38. На рис. 46 приведены экспериментальные данные по растворимости солей фосфорной кислоты. Как отличаются по растворимости фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты кальция? На чем основана переработка фосфата кальция в гидрофосфат и дигидрофосфат? В каких удобрениях основу составляют гидрофосфат и дигидрофосфат кальция?

О п ы т 32. Сравнительная растворимость фосфатов кальция.

а) В три пробирки внесите порошки фосфата кальция, гидрофосфата кальция и дигидрофосфата кальция, прилейте воду и размешайте смеси стеклянной палочкой. Составьте по увеличению растворимости ряд исследуемых солей.

б) К раствору гидроксида кальция (гашеной извести) прибавьте по каплям раствор фосфорной кислоты при перемешивании. Объясните помутнение раствора вследствие образования осадка и его последующее растворение при избытке фосфорной кислоты. Составьте уравнения реакций.

О п ы т 33. Гидролиз фосфата натрия. Экспериментально установите, какую среду – кислую, щелочную или нейтральную – имеет раствор фосфата натрия.

39. Приведите константы ионизации фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой кислот.

а) Как согласуются эти данные со строением указанных соединений?

б) Какая из кислот – H_3PO_3 или H_3PO_2 – проявляет большую восстановительную активность? В подтверждение ответа приведите значения φ_{298}° соответствующих полуреакций.

О п ы т 34. Гидролиз пентахлорида фосфора (т я г а). Определите продукты гидролиза PCl_5 .

§ 3. Элементы подгруппы мышьяка

40. Постройте график зависимости атомного радиуса и первого потенциала ионизации p -элементов V группы от их атомного номера. Объясните ход кривых.

41. Опишите строение неметаллических и металлических модификаций азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

а) Как изменяются в ряду $P - As - Sb - Bi$ межъядерные расстояния устойчивых модификаций и как это согласуется с усилением металлических признаков?

б) Каков характер изменения в ряду $As - Sb - Bi$ температуры плавления устойчивых модификаций и чем это объясняется?

42. а) Постройте диаграмму плавкости системы $Bi - Pb$, в которой образуется эвтектика, по следующим данным: температуры плавления висмута $271^\circ C$, свинца $327^\circ C$, эвтектика состава $42\% Pb$ и $58\% Bi$ – $120^\circ C$. Объясните, почему в системе $Bi - Pb$ образуется эвтектика?

б) Объясните экспериментальные данные, приведенные на рис. 47.

в) На чем основано применение висмута для получения легкоплавких сплавов? Приведите примеры и состав легкоплавких сплавов, содержащих висмут.

Опыт 35. Приготовление сплава Вуда. Возьмите навески металлов для приготовления 5 г сплава, содержащего $50\% Bi$, $25\% Pb$, $12,5\% Sn$ и $12,5\% Cd$, и сплавьте их в фарфоровом тигле. Расплав вылейте в стакан с нагретой до кипения водой. Объясните, почему в горячей воде сплав остается жидким.

43. Проиллюстрируйте изменение химической природы простых веществ в ряду $P - As - Sb - Bi$ на примере их взаимодействия с азотной кислотой.

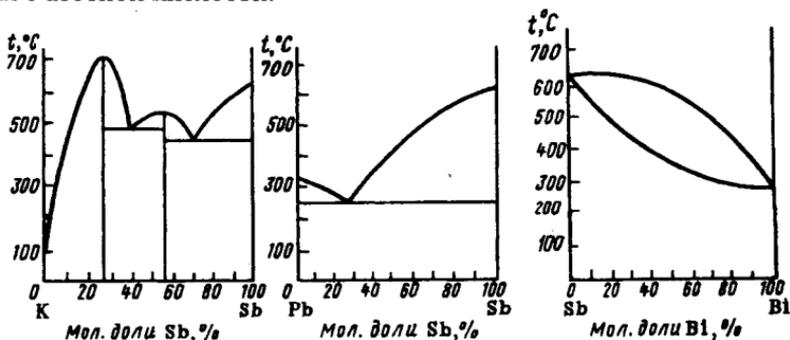


Рис. 47. Диаграммы плавкости систем $K-Sb$, $Pb-Sb$, $Sb-Bi$

Опыт 36. Взаимодействие висмута с азотной кислотой (т я г а). Испытайте отношение висмута к концентрированной и разбавленной азотной кислоте на холоду и при нагревании. С помощью раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ установите, в каком случае образуются ионы Bi^{3+} .

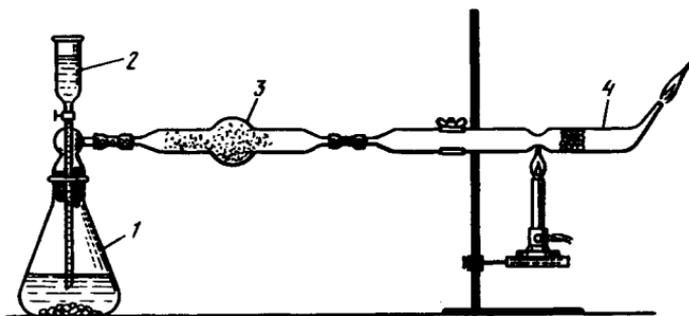
44. Для водородных соединений *p*-элементов V группы типа ЭН_3 приведите длину и энергию связи, валентные углы, моменты диполя молекул, температуры плавления и кипения, $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta G_{f,298}^\circ$.

а) Как изменяются энергия связи Э – Н и устойчивость молекул в ряду $\text{H}_3\text{N} - \text{H}_3\text{P} - \text{H}_3\text{As} - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$?

б) Как изменяется в этом ряду сродство к протону и чем это объясняется?

в) Возможно ли образование AsH_3 , SbH_3 и BiH_3 из простых веществ? Приведите методы получения ЭН_3 .

Опыт 37. Получение мышьяковистого водорода (сурьмянистого водорода) и его распад (т я г а). Прибор для получения арсина (стибина) восстановлением соединений водородом изображен на рис. 48. В колбу 1 с гранулами цинка (10 г) через воронку 2 прилейте 20%-ную серную кислоту (60 – 70 мл). Когда воздух будет вытеснен из прибора, зажгите водород у выхода трубки 4. Затем через воронку 2 в колбу 1 добавьте раствор какого-либо соединения мышьяка (сурьмы) (*следите, чтобы во время опыта в прибор не попал воздух*). Объясните появление голубоватого пламени и выделение белого дыма в трубке 3. Суженное место выходной трубки нагрейте. Объясните образование на ее холодных частях черного зеркала.



Р и с . 48. Прибор для получения арсина

После окончания опыта колбу заполните водой через капельную воронку и разберите прибор. Налет мышьяка (сурьмы) обрабатывайте раствором белильной извести.

45. а) Опишите строение AsF_3 , BiF_3 и Bi_2O_3 .

б) Чем объясняется повышение температуры плавления в ряду фторидов и оксидов *p*-элементов V группы, особо резкое при переходе от SbF_3 к BiF_3 и от As_2O_3 к Sb_2O_3 и Bi_2O_3 :

	NF_3	PF_3	AsF_3	SbF_3	BiF_3
Т. пл., °С.....	-206,5	-151	-5,95	292	730
	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Т. пл., °С.....	-101	23,8	274	656	820

46. Вычислите ΔG_{298}° гидролиза PCl_3 и AsCl_3 .

а) В каком случае гидролиз обратим, в каком – протекает практически необратимо?

б) Напишите уравнения гидролиза SbCl_3 и BiCl_3 .

в) Какой вывод можно сделать о характере изменения кислотно-основных свойств в ряду $\text{P}\text{Hal}_3 - \text{As}\text{Hal}_3 - \text{Sb}\text{Hal}_3 - \text{Bi}\text{Hal}_3$?

Опыт 38. Гидролиз хлорида сурьмы (III), висмута (III) и его обратимость. К раствору SbCl_3 прилейте воды. Объясните образование аморфного осадка. Что происходит с осадком, если прилить раствор кислоты? Проведите гидролиз BiCl_3 , пользуясь теми же указаниями.

47. На рис. 49 приведена диаграмма плавкости системы $\text{KCl} - \text{BiCl}_3$.

а) Какого состава галогенокомплексы образуются при взаимодействии галогенидов As(III) , Sb(III) и Bi(III) с основными галогенидами *s*-элементов I группы.

б) Объясните строение этих комплексов.

Опыт 39. Получение тетраiodовисмутата (III) калия (см. ч. II, гл. 1, опыт 12).

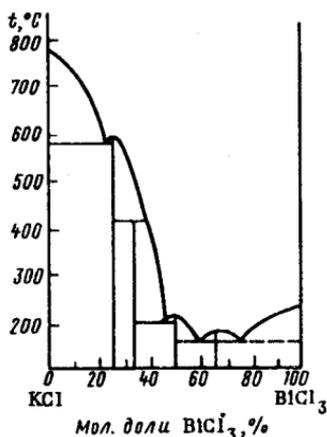


Рис. 49. Диаграмма плавкости системы $\text{KCl} - \text{BiCl}_3$

48. Приведите примеры реакций, иллюстрирующие изменения кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов и сульфидов Э(III) в ряду As(III) – Sb(III) – Bi(III).

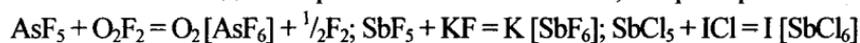
О п ы т 40. **Получение и сравнение химической природы гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III).** Получите гидроксиды Sb(III) и Bi(III) по обменной реакции. Установите, который из них амфотерен.

О п ы т 41. **Получение и сравнение химической природы сульфидов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III) (т я г а).** Получите сульфиды As(III), Sb(III) и Bi(III). Отметьте их цвет. Осадки разделите на две части и испытайте их отношение к действию соляной кислоты и раствора сульфида аммония.

На растворы тиосолей подействуйте избытком соляной кислоты. Объясните наблюдаемое.

49. Приведите формулы простейших гидроксидов мышьяка (V) и сурьмы (V) и уравнения реакций их получения.

50. Расплавы галогенидов As(V) и Sb(V) могут растворять различные галогениды с образованием комплексов, например:



а) О каких свойствах галогенидов As(V) и Sb(V) – кислотных или основных – свидетельствуют эти реакции?

б) Чем можно объяснить увеличение электрической проводимости указанных систем по сравнению с расплавами галогенидов мышьяка(V) и сурьмы(V)?

51. Как изменяется восстановительная активность в ряду As(III) – Sb(III) – Bi(III) и окислительная активность в ряду As(V) – Sb(V) – Bi(V)? В обоснование ответа привести значения φ° соответствующих систем.

О п ы т 42. **Окисление соединений висмута (III) (т я г а).** Смесь 1 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и 3 мл 30% - ного раствора NaOH нагрейте до кипения. Через смесь пропускайте хлор до образования осадка темно-коричневого цвета. Осадок отфильтруйте, промойте водой и используйте в следующем опыте. Составьте уравнение реакции.

О п ы т 43. **Окислительные свойства соединений висмута (V).** К 3 – 4 мл разбавленной HNO_3 прилейте 2 – 3 капли раствора MnSO_4 и внесите стеклянной палочкой висмутат натрия. Объясните появление розово-малиновой окраски (ионов MnO_4^-).

52. При добавлении к подкисленному раствору H_3AsO_4 раствора KI выделяется иод. Если затем к этой смеси добавить твердый NaHCO_3 , раствор обесцвечивается. Объясните эти экспериментальные наблюдения.

53. Объясните, как изменяется в ряду $\text{N} - \text{P} - \text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ устойчивость высшей степени окисления и в чем основная причина этой закономерности?

Г л а в а 5

p- ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

§ 1. Углерод

1. Исходя из теории валентных связей, укажите, какие гибридные состояния валентных орбиталей, отвечающие им координационные числа и структурные единицы характерны для углерода.

2. На рис. 50 показаны рентгенограммы алмаза (а) и графита (б).

а) Чем объясняется резкое отличие рентгенограмм? Опишите строение алмаза, графита, карбина и их физические свойства.

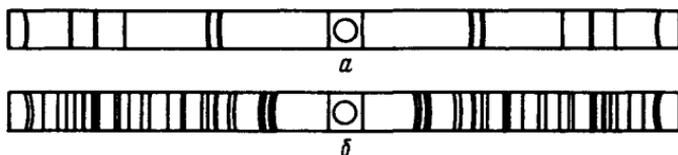
б) Каковы значения стандартной энтропии алмаза и графита и как они согласуются со строением этих простых веществ?

в) Чем объясняется различное поведение алмаза и графита в химических реакциях, например, по отношению к фтору?

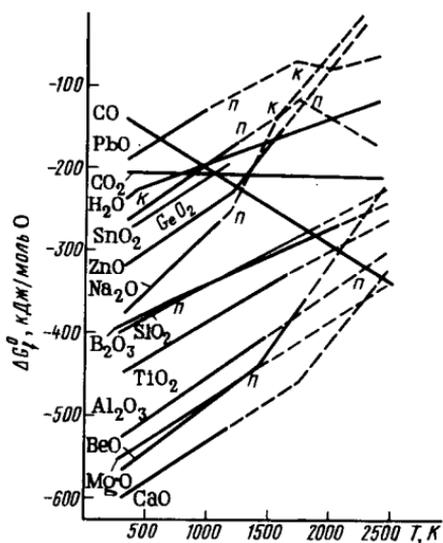
3. Теплоты сгорания алмаза, графита и карбина равны $-394,1$, $-396,3$ и $-356,1$ кДж/моль соответственно. Какая из модификаций углерода более стабильна в обычных условиях и каковы условия их взаимных переходов?

4. Зависимость $\Delta G_{f,298}^\circ$ ряда оксидов от температуры приведена на рис. 51.

а) Почему повышение температуры по-разному сказывается на характере изменения $\Delta G_{f,298}^\circ$ оксидов металлов и оксидов углерода?



Р и с . 50. Рентгенограммы алмаза (а) и графита (б)



Р и с . 51. Зависимость ΔG_f^0 некоторых оксидов от температуры (см. условные обозначения по рис. 22)

возможен при двух значениях потенциала (13,2 и 22,4 эВ). Объясните эти факты. В обоснование ответа приведите диаграмму орбиталей молекулы метана и распределение электронов по орбиталям.

6. Постройте график зависимости межъядерного расстояния d_{CC} от порядка связи n_{CC} в ряду C_2H_2 (0,121 нм), C_2H_4 (0,135 нм), C_2H_6 (0,154 нм), C_6H_6 (0,139 нм). Объясните ход кривой.

а) К какому типу карбидов – метанидам или ацетилидам – относится CaC_2 , если межъядерное расстояние в его кристалле равно 0,129 нм.

б) Каковы продукты гидролиза метанидов и ацетилидов и какое значение в промышленности имеет гидролиз CaC_2 ?

в) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет синтез карбида кальция CaC_2 из С и CaO , если в процессе образуется CO ? В обоснование ответа вычислите ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 этого процесса.

О п ы т 1. Гидролиз ацетилида кальция (т я г а). В пробирку с карбидом кальция внесите несколько капель воды. Объясните, что происходит.

б) Почему при соответствующих условиях углерод может быть потенциальным восстановителем почти всех металлов из их оксидов?

5. Экспериментально показано, что молекула метана имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре. Молекула диамагнитна. Метан термически устойчив, химически малоактивен. Отрыв от молекулы метана одного электрона ($CH_4 = CH_4^+ + e^-$)

7. Согласно эксперименту молекулы CHaI_4 , CO_2 и CS_2 неполярны, а молекулы CO , COHaI_2 и CSHaI_2 полярны.

а) Как этот факт согласуется с пространственной конфигурацией молекул?

б) Какому типу гибридизации валентных орбиталей углерода отвечает строение этих молекул?

8. Постройте графики изменения d_{CHaI} , E_{CHaI} , S_{298}° и $\Delta G_{f,298}^\circ$ в ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CBr}_4 - \text{CI}_4$.

а) Объясните ход кривых.

б) Как изменяются в ряду $\text{CF}_4 - \text{CI}_4$ температуры плавления и кипения и чем это объясняется?

9. Значения ΔG_{298}° гидролиза CF_4 , CCl_4 и COCl_2 равны -150 , -251 и -211 кДж/моль соответственно. Однако гидролиз CF_4 и CCl_4 в обычных условиях не протекает, в то время как соединения типа COHaI_2 гидролизуются легко. Объясните причину этого факта.

Опыт 2. Поведение тетрахлорида углерода в воде. Несколько капель CCl_4 внесите в пробирку с водой, пробирку нагрейте. Исследуйте раствор на присутствие ионов CO_3^{2-} .

10. Объясните действие аппарата Киппа. На какой реакции основано получение CO_2 в аппарате Киппа и очистка газа от HCl и влаги?

11. а) Пользуясь рис. 51, укажите, какие из приведенных на диаграмме простых веществ могут окисляться в атмосфере CO_2 .

б) Почему CO_2 не поддерживает горения углеродистых веществ?

Опыт 3. Дioxid углерода и его свойства (т я г а). Наполните три сухие банки диоксидом углерода (из аппарата Киппа или баллона). Убедитесь в полноте наполнения склянок.

а) Ленту магния подожгите и быстро внесите в склянку с CO_2 . Можно ли использовать огнетушитель, чтобы погасить пламя горящего магния?

б) В склянку с CO_2 внесите ложечку с зажженным на воздухе красным фосфором. Объясните, что происходит. Можно ли использовать огнетушитель, чтобы погасить горящий фосфор?

в) В фарфоровую чашку налейте немного бензина и подожгите. "Вылейте" из склянки CO_2 на горящий бензин. Объясните, что происходит.

12. Составьте структурные формулы триоксо-, трисульфидо- (тридио-), динитридо-, оксонитридо-, нитридсульфидокарбонат-ионов.

а) Какому типу гибридизации орбиталей углерода соответствуют структуры этих ионов?

б) Напишите уравнения реакций получения соответствующих карбонатов.

в) Какие оксокарбонаты и сульфидокарбонаты нерастворимы в воде?

О п ы т 4. Различия в растворимости оксокарбонатов и гидрокарбонатов. Через известковую воду пропускайте ток CO_2 , пока выпавший осадок постепенно не растворится. Полученный раствор разлейте в две пробирки. Раствор в одной из них прокипятите, в другую прибавьте известковую воду. Объясните, что происходит.

13. Вычислите температуру разложения (при $p_{\text{CO}_2} = 101,325$ кПа) оксокарбонатов Na_2CO_3 , BaCO_3 , MnCO_3 , PbCO_3 .

а) Объясните различие в температурах разложения карбонатов.

б) Какой природный карбонат используется для промышленного получения CO_2 ?

О п ы т 5. Сравнение термической устойчивости оксокарбонатов. В двух пробирках с газоотводными трубками нагрейте CaCO_3 и BaCO_3 . Отметьте, в каком случае при погружении газоотводной трубки в известковую воду удастся обнаружить ионы CO_3^{2-} .

14. Известно, что молекула динитридокарбоната водорода (цианамид) имеет плоское строение; $d_{\text{NH}} = 0,094$ нм, $d_{\text{NC}} = 0,135$ нм, $d_{\text{CN}} = 0,116$ нм, $\angle\text{HNN} = 120^\circ$.

а) Объясните строение молекулы H_2CN_2 .

б) Составьте уравнения реакций гидролиза H_2CN_2 и образования CaCN_2 из CaC_2 и N_2 . Какие степени окисления можно приписать элементам в ионе CN_2^{2-} ?

в) Приведите уравнение процесса, который обуславливает применение цианамид кальция в качестве азотистого и известкового удобрения. Как можно обнаружить продукты этого процесса?

О п ы т 6. Гидролиз нитридокарбоната кальция (т я г а). В пробирку с CaCN_2 прилейте несколько капель воды, пробирку нагрейте до начала выделения аммиака. Составьте уравнения реакций.

15. Каковы окислительно-восстановительные свойства нитрид-сульфидокарбонат (тиоцианат-иона)? Какие атомы иона изменяют степень окисления при окислительно-восстановительном процессе?

О п ы т 7. **Восстановительные свойства тиоцианат-иона.** Обменной реакцией получите осадок тиоцианата серебра. К осадку прилейте концентрированную HNO_3 . Проверьте наличие в растворе ионов SO_4^{2-} и NCS^- . Составьте уравнения реакций.

16. Распределите электроны по орбиталям молекулы CO .

Сравните порядок, длину и энергию связей, энергию ионизации, стандартную энтропию, температуры плавления и кипения CO и N_2 и объясните особую близость их физических свойств.

17. Приведите электронные конфигурации молекулы CN и ионов CN^- и CN^+ .

а) Объясните различие межъядерных расстояний в CN^- и CN . Почему ион CN^- имеет большую частоту валентных колебаний связи (2080 см^{-1}) по сравнению с молекулой CN (2042 см^{-1})?

б) Сравните значения энергии диссоциации и объясните характер их изменения в ряду $\text{CN}^- - \text{CN} - \text{CN}^+$.

в) Почему молекула CN легко превращается в ион CN^- и молекулу $(\text{CN})_2$?

18. Чем объяснить, что дициан часто называют псевдогалогеном? В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

19. а) Напишите уравнения реакций получения оксида углерода (II) и цианидов из соединений углерода (IV) и из соединений углерода (II).

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующие восстановительные свойства соединений углерода (II).

О п ы т 8. **Получение оксида углерода (II) и его свойства (т я г а).** Получите CO , пользуясь прибором, изображенным на рис. 25. Для этого насыпьте в колбу кристаллы щавелевой кислоты (или налейте муравьиной кислоты), а в капельную воронку налейте концентрированную серную кислоту. Прилейте серную кислоту из воронки в колбу и нагрейте. Вытеснив воздух из колбы и из газоотводной трубки, соберите выделяющийся газ в пробирку методом вытеснения воды.

а) Подожгите собранный в пробирке газ. Обратите внимание на цвет пламени.

б) Через предварительно нагретый раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ пропускайте CO до выпадения осадка. Составьте уравнения реакций.

20. а) Образование какого оксида – CO или CO_2 – наиболее вероятно при сгорании угля? При ответе используйте данные рис. 17 и 51.

б) Объясните, почему на стенках камер и дымовых труб, через которые проходят продукты сгорания угля (дерева), оседает сажа.

21. На каком принципе основана газификация топлива? Опишите химические реакции, которые лежат в основе газификации?

§ 2. Кремний

22. Сопоставьте строение и радиусы атомов кремния и углерода, значения их энергии ионизации, проявляемые ими степени окисления, устойчивые для них координационные числа.

23. а) Используя диаграмму рис. 51, объясните, какие восстановители можно использовать для получения кремния из его диоксида.

б) Какими способами получают кремний для полупроводниковой техники?

Опыт 9. Получение кремния магнийтермическим методом. Пробирку с хорошо перемешанной смесью порошков магния и кварцевого песка (с массовым отношением 7 : 10) зажмите в штативе вертикально. Сначала смесь прогрейте, а затем нагревайте дно пробирки до тех пор, пока смесь не раскалится и не начнется реакция. Составьте уравнения реакций, имея в виду, что наряду с элементарным кремнием образуется силицид магния.

После охлаждения пробирку разбейте и ее содержимое хорошо растолките в фарфоровой ступке. Полученный порошок сохраните для следующих опытов.

24. а) Охарактеризуйте отношение кремния к неметаллам и металлам, кислотам и щелочам. Приведите примеры реакций.

б) Чем объясняется, что кремний в царской водке не растворяется, но растворяется в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$?

Опыт 10. Отношение кремния к кислотам и щелочам (т я г а). а) Проверьте отношение кремния к соляной и азотной кислотам.

б) Испытайте отношение кремния к концентрированному раствору щелочи. Опытным путем докажите, что при этом выделяется водород.

25. Приведите бинарные соединения кремния (IV) и опишите их строение. Какие из них мономеры, какие – полимеры?

26. Ниже приведены некоторые константы алмаза, кремния и карбида кремния (карборунда):

	C (алмаз)	Si	SiC
$d_{ЭЗ}$, нм.....	0,154	0,234	0,175
Температура возгонки, °С.....	3470	1428	2600
S°_{298} , Дж/(К · моль).....	2,36	18,84	16,62
$\tilde{\rho}$, г/см ³	3,51	2,33	3,2
ΔE , эВ.....	5,6	1,12	1,5–3,5

Как объяснить тот факт, что свойства SiC являются промежуточными между свойствами алмаза и кремния? Какое практическое значение имеет карборунд?

27. Приведите структурные формулы и названия кремневодородов.

а) Вычислите теплоты сгорания и сравните устойчивость SiH₄ и CH₄.

б) Чем объясняется, что кремневодородов существует значительно меньше, чем углеводородов? Как объяснить, что для кремния аналоги этилена, ацетилен и бензола неустойчивы?

в) Каковы способы получения силанов?

Опыт 11. Получение силанов и их самовоспламенение (т я г а). Смесь кремния и силицида магния, полученную в опыте 9, небольшими порциями бросайте в стакан с соляной кислотой (1 : 1).

Объясните результат опыта. После окончания реакции жидкость слейте, осадок кремния промойте декантацией и сдайте лаборанту.

28. Каковы кислотно-основные свойства бинарных соединений кремния (IV)? Закончите уравнения реакций:



29. а) Возможно ли взаимодействие SiO₂ (к) с HCl (г) и HF (г) при обычных условиях? Ответ подтвердите значениями ΔG°_{298} реакций.

б) Как получить тетрахлорид кремния?

в) Объясните травление стекла фтороводородной (плавиковой) кислотой.

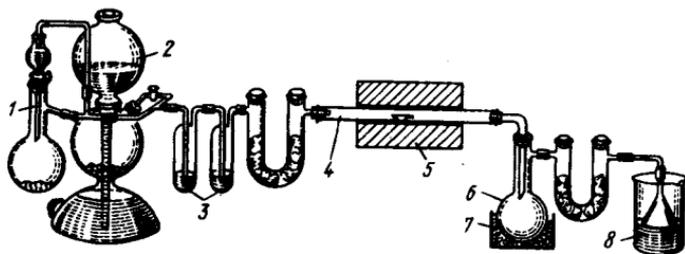
О п ы т 12. Синтез тетрахлорида кремния хлорированием смеси диоксида кремния с углем. 3 г растертого кварцевого песка, 1 г угольного порошка и концентрированный раствор декстрина смешайте в густую пасту, из которой изготовьте шарики величиной с горошину. Шарики просушите на керамической тарелке в сушильном шкафу при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем прокалите при $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, поместив в шамотовом тигле (засыпав сверху толстым слоем угля и закрыв тигель крышкой или куском асбеста) в муфельную печь. Несколько охлажденные шарики перенесите в трубку 4 прибора для хлорирования (рис. 52). Не присоединяя приемник б, прокалите шарики в токе диоксида углерода при температуре $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Только убедившись в полном высушивании смеси, присоедините к реакционной трубке 4 приемник б, помещенный в охлаждающую смесь, и начните хлорирование при $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Когда закончится конденсация SiCl_4 , печь охладите, не прекращая тока хлора, вытесните хлор сухим CO_2 , быстро снимите приемник, положите в него стружку меди для связывания избыточного хлора, плотно закройте приемник пробкой.

30. Составьте схему гидролиза SiCl_4 .

а) Почему в отличие от CF_4 и CCl_4 гидролиз SiF_4 и SiCl_4 протекает активно?

б) Какие продукты образуются при гидролизе SiF_4 ?



Р и с . 52. Прибор для получения тетрахлорида кремния:

1 - прибор для получения хлора; 2 - аппарат Киппа; 3 - склянки с концентрированной серной кислотой; 4 - реакционная трубка; 5 - трубчатая печь; 6 - приемник; 7 - охлаждающая смесь; 8 - стакан с водой или разбавленным раствором щелочи

О п ы т 13. Гидролиз тетрахлорида кремния (т я г а). Несколько капель SiCl_4 внесите в чашку с водой. Составьте уравнения реакций.

31. а) Из каких структурных единиц построены кристаллы SiF_4 , SiS_2 и SiO_2 ? Какое из соединений имеет островную, какое – цепную, какое – координационную структуру?

б) Как должна изменяться температура плавления в ряду SiF_4 – SiS_2 – SiO_2 ?

в) Приведите температуры плавления SiO_2 и CO_2 и объясните их резкое различие.

32. Покажите способы сочетания тетраэдрических структурных единиц AB_4 в цепном AB_3 , ленточном A_4B_{11} , слоистом A_2B_5 и координационном AB_2 полимерах.

а) Составьте структурные формулы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $(\text{SiO}_3^{2-})_3$, $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_{2\infty}$.

б) В чем принципиальное различие в структуре силикат- и карбонат-анионов: SiO_3^{2-} и CO_3^{2-} , SiS_3^{2-} и CS_3^{2-} ; SiN_2^{2-} и CN_2^{2-} ?

33. Ниже приведены примеры оксосоединений Si(IV), P(V), S(VI) и Cl(VII).

Si(IV)	P(V)	S(VI)	Cl(VII)
SiO_4^{4-}	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	Cl_2O_7^0
$(\text{SiO}_3^{2-})_{\infty}$	$(\text{PO}_3^-)_{\infty}$	$(\text{SO}_3^0)_{\infty}$	–
$(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_{2\infty}$	$(\text{P}_2\text{O}_5^0)_{2\infty}$	–	–
$(\text{SiO}_2^0)_{3\infty}$	–	–	–

а) Почему в ряду Cl(VII) – S(VI) – P(V) – Si(IV) резко возрастает число возможных оксосоединений?

б) Как изменяется температура плавления оксидов в ряду Cl_2O_7 – SO_3 – P_2O_5 – SiO_2 и чем это объясняется?

34. а) Чем объясняется склонность кремниевых кислот к образованию коллоидных растворов?

б) Что образуется при обезвоживании кремниевых кислот? Какое значение имеет продукт обезвоживания в технике?

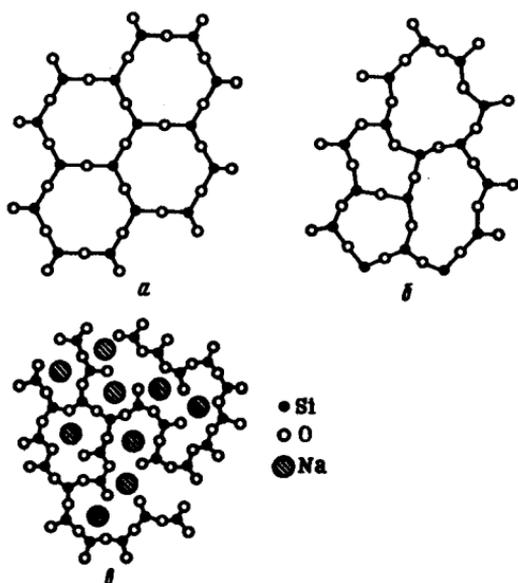
Опыт 14. Получение кремниевых кислот в виде геля. В пробирку с 5 мл концентрированного раствора растворимого стекла быстро прилейте 3 мл 24%-ного раствора соляной кислоты и перемешайте стеклянной палочкой. Объясните результат опыта.

Опыт 15. Получение кремниевых кислот в виде золя. К 6 мл 37% -ного раствора соляной кислоты прилейте 1 мл раствора Na_2SiO_3 . Нагрейте раствор до кипения, а затем охладите. Составьте уравнения реакций.

Опыт 16. Адсорбционные свойства силикагеля. В раствор аммиака меди (II) насыпьте немного измельченного силикагеля и продолжительное время взбалтывайте смесь. Опишите наблюдаемое.

Опыт 17. Гидролиз силикатов. а) Испытайте действие раствора Na_2SiO_3 на лакмус.

б) Раствор Na_2SiO_3 смешайте с двойным объемом раствора NH_4Cl (т я г а). Определите, какой газ выделяется. Объясните наблюдаемое.



Р и с . 53. Двухмерное изображение строения кристаллического (а), стеклообразного (б) кварца и натрийсиликатного стекла (с)

35. На рис. 53 приведены двухмерные изображения структуры кристаллического и стеклообразного кварца и натрийсиликатного стекла.

а) В чем различие кристаллического и стеклообразного (аморфного) состояния?

б) Чем объясняется, что ситаллы резко отличаются своей термической и механической устойчивостью от обычных силикатных стекол?

в) Как можно согласовать с характером строения различие в растворимости SiO_2 и Na_2SiO_3 ?

г) Как должна сказываться на растворимости силикатов замена иона Na^+ ионами Ca^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} ?

д) Составьте уравнения реакций, на которых основано получение "оконного" стекла.

Опыт 18. Получение нерастворимых силикатов. В стакан вместимостью 250 мл налейте 120 – 150 мл 10%-ного раствора Na_2SiO_3 и бросьте в него несколько кристаллов (величиной с пшеничное зерно) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Обратите внимание на причудливую форму образовавшихся нерастворимых силикатов. Объясните это явление.

36. а) Вычислите ΔG_{298}° реакций получения CaCO_3 (к) и CaSiO_3 (к) из оксидов. Какой из оксидов – CO_2 или SiO_2 – проявляет кислотные признаки в большей степени?

б) Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия CaCO_3 (к) с SiO_2 (к). При каких условиях возможно ее протекание? При какой температуре $p_{\text{CO}_2} = 101,325$ кПа? Какой из оксидов – CO_2 или SiO_2 – проявляет в этом случае кислотные свойства в большей степени и чем это объясняется?

в) Приведите значения констант ионизации и сравните силу угольной и кремниевых кислот.

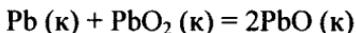
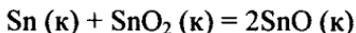
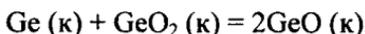
Опыт 19. Сравнение силы угольной и кремниевой кислот. Через раствор Na_2SiO_3 пропустите ток CO_2 . Объясните результат опыта.

Опыт 20. Гидролиз стекла. Нагрейте конец стеклянной трубочки до размягчения и быстро опустите в стакан с водой. Когда стекло растрескается, слейте воду, перенесите мелкие осколки в фарфоровую ступку и разотрите их в порошок. Прилейте 2 – 3 капли фенолфталеина. Составьте уравнение реакции гидролиза стекла, условно приняв, что гидролизуется Na_2SiO_3 .

§ 3. Элементы подгруппы германия

37. Постройте график зависимости атомного радиуса и энергии ионизации от атомного номера p -элементов IV группы. Объясните ход кривых.

38. а) Вычислите ΔG_{298}° для следующих реакций



и определите, в каком направлении они протекают.

б) Что можно сказать о характерных степенях окисления германия, олова, свинца на основании знака и значений найденных выше ΔG_{298}° ?

в) Как объяснить характер изменения устойчивости степени окисления в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb?

39. а) Как изменяются структура, координационные числа атомов, тип и энергия химической связи простых веществ в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb?

б) Постройте и объясните график зависимости стандартной энтропии и твердости простых веществ от атомного номера p -элемента IV группы.

	C (алмаз)	Si	Ge	β -Sn	Pb
Твердость (по алмазу).	10	7	6	1,8	1,5

Как согласуется характер изменения твердости и стандартной энтропии в ряду C (алмаз) – Ge – β -Sn – Pb с их строением?

40. На рис. 54 показана зависимость энтальпии и энтропии свинца от температуры.

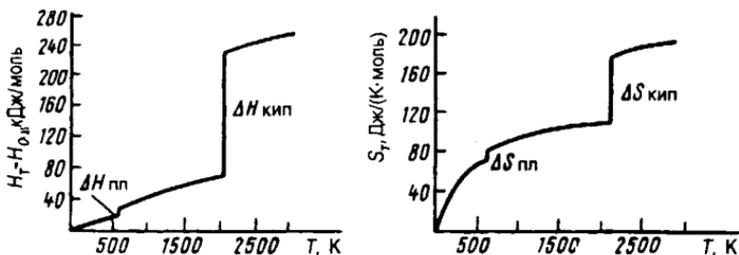
а) Объясните ход кривых.

б) Как изменяются значения $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ и температура плавления в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb (см. приложение 18) и чем это объясняется?

41. а) Как изменяется ширина запрещенной зоны в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb?

б) Какого типа полупроводники (p или n) будут получаться при добавлении In к Si, Sb к Ge, Se к Ge?

42. На рис. 55 приведены диаграммы плавкости систем Ge – Si, Sn – Pb и Mg – Pb.



Р и с . 54. Зависимость энтальпии и энтропии свинца от температуры

а) Как объяснить, что в системе Si – Ge образуется твердый раствор, в системе Sn – Pb – эвтектика, а в системе Mg – Pb – химическое соединение?

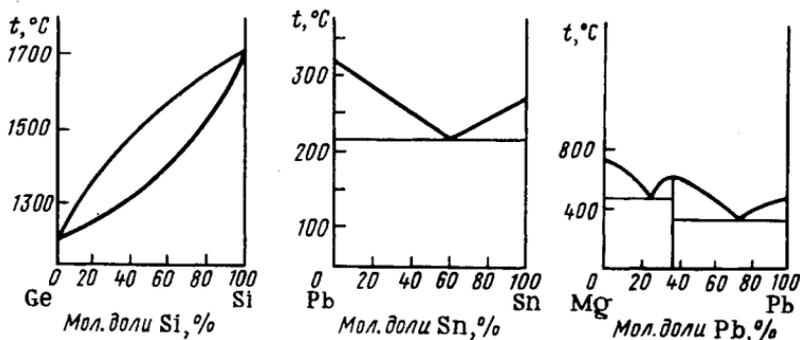
б) Какое практическое значение имеют сплавы олова со свинцом?

О п ы т 21. **Термический анализ системы олово – свинец.** В тигельной печи расплавьте по отдельности олово и свинец и измерьте с помощью термопары их температуры кристаллизации. Приготовьте смесь олова и свинца, отвечающую эвтектическому составу, расплавьте ее и установите температуру кристаллизации. По данным опыта постройте упрощенную диаграмму плавкости системы Pb – Sn.

43. Пользуясь рис. 51, объясните:

а) Какие из приведенных на диаграмме простых веществ могут восстанавливать олово и свинец из их оксидов?

б) При какой температуре можно использовать в качестве восстановителя углерод для получения свинца из PbO, олова из SnO₂, германия из GeO₂?



Р и с . 55. Диаграммы плавкости систем Si–Ge; Sn–Pb; Mg–Pb

в) Какими способами получают для полупроводниковой техники германий особой чистоты?

Опыт 22. Получение свинца восстановлением из его оксида углем. В куске древесного угля сделайте небольшое углубление и заполните его смесью порошка угля и PbO (или PbO₂) в отношении 1:1. Подведите к восстановительной зоне пламени горелки паяльную трубку и, осторожно вдувая в нее ртом воздух, направляйте пламя горелки на границу между углем и взятой смесью. Восстановление ведите до тех пор, пока не появится капля расплавленного металла.

44. Сравните значение $\phi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0}$ и $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}$. Можно ли использовать цинк для вытеснения олова из раствора его тетрахлорида?

Опыт 23. Получение олова из соединений восстановлением цинком. В раствор SnCl₄ опустите пластинку металлического цинка. Составьте уравнения реакций.

45. Приведите примеры реакций, иллюстрирующие усиление в ряду Ge – Sn – Pb металлических признаков.

46. Постройте график зависимости длины и энергии связи, энтальпии образования простейших водородных соединений *p*-элементов IV группы от атомного номера элементов.

а) Объясните ход кривых.

б) Почему при переходе от C к Pb число возможных водородных соединений резко уменьшается?

в) На какой реакции основан общий способ получения водородных соединений *p*-элементов? Приведите уравнения реакций образования германов, станнана, плумбана.

47. Как известно, в подгруппах *p*-элементов по мере увеличения атомного номера координационные числа элементов возрастают, например:

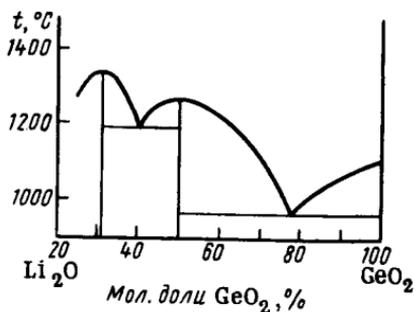
CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	-	-
SiO ₄ ⁴⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻
GeO ₄ ⁴⁻ (GeO ₆ ⁸⁻)	AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻	BrO ₄ ⁻
SnO ₆ ⁸⁻	SbO ₆ ⁷⁻	TeO ₆ ⁶⁻	IO ₆ ⁵⁻
PbO ₆ ⁸⁻	-	-	-

а) Из каких структурных единиц построены оксосоединения германия (IV) и олова (IV)?

б) Чем объяснить, что по составу и строению оксогерманаты разнообразнее, чем оксосиликаты?

в) К какому структурному типу относятся кристаллы GeO_2 , SnO_2 и PbO_2 ?

48. По диаграмме плавкости системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ (рис. 56) определите состав соединений, образующихся при взаимодействии оксидов лития и германия (IV).



Р и с . 56. Диаграмма плавкости системы $\text{LiO}_2-\text{GeO}_2$

а) Составьте уравнения образования оксогерманатов лития.

б) Опишите их строение, имея в виду, что они изотипны соответствующим силикатам.

49. Кристаллы BaSnO_3 и SrSnO_3 имеют структуру типа перовскита. Каково строение иона SnO_3^{2-} в этих соединениях?

50. ИК-спектр соединения состава $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показывает отсутствие деформационных колебаний связей $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, но наличие деформационных колебаний связей $\text{Sn}-\text{O}-\text{H}$.

а) Объясните строение этого соединения.

б) В каких условиях из ЭO_2 или $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются оксо-, а в каких гидроксогерманаты, станнаты и плумбаты? Приведите примеры реакции.

О п ы т 24. Получение гидроксида олова (IV) и исследование его кислотно-основных свойств. К раствору тетрахлорида олова прилейте раствор аммиака. Полученный осадок испытайте по отношению к соляной кислоте и избытку щелочи. Составьте уравнения реакций.

51. Известно, что гидроксид олова (IV) имеет переменный состав и при стоянии, нагревании или повышении pH склонен к «старению».

а) Как можно объяснить этот факт?

б) В чем проявляется отличие химической активности α - и β -оловянных кислот?

О п ы т 25. Гидроксо- и оксопроизводные олова (IV). Получите гидроксид олова (IV). Раствор с осадком прокипятите. Проверьте поведение осадка при действии концентрированной соляной кислоты. Наблюдаемое сравните с результатом опыта 24.

52. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства дисульфидов олова и германия.

О п ы т 26. **Получение дисульфида олова и его свойства** (т я г а). По обменной реакции получите SnS_2 . Испытайте его поведение при действии разбавленной HCl и раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в избытке. Проверьте, что происходит при добавлении к раствору тиосоли разбавленной соляной кислоты. Составьте уравнения реакций.

53. а) Чем объясняется резкое различие температур плавления и кипения следующих пар галогенидов: GeF_4 (газ, т. кип. $-36,5^\circ\text{C}$) и SnF_4 (кристаллы, т. возг. 705°C); SnF_4 и SnCl_4 (жидкость, т. кип. -33°C); PbF_4 (кристаллы, т. разл. 600°C) и PbCl_4 (жидкость, т. пл. -15°C).

б) Каковы кислотно-основные свойства тетрагалогенидов? Ответ обоснуйте уравнениями реакций.

в) Как объяснить тот факт, что все галогенокомплексы свинца (IV) PbHal_6^{2-} известны и достаточно устойчивы, в то время как PbCl_4 неустойчив, а PbBr_4 и PbI_4 неизвестны?

О п ы т 27. **Получение гексахлоростанната (IV) калия.** Каплю SnCl_4 внесите в пробирку с концентрированной соляной кислотой и добавьте насыщенный раствор KCl . Объясните появление осадка.

О п ы т 28. **Синтез гексахлороплюмбата (IV) аммония** (т я г а). Через охлаждаемый льдом раствор PbCl_2 в концентрированной соляной кислоте пропустите хлор до насыщения. К раствору добавьте NH_4Cl . Выпавший осадок отделите, высушите. К части полученного соединения прилейте воду. Объясните появление темно-коричневого осадка. Сравните устойчивость ионов SnCl_6^{2-} и PbCl_6^{2-} к гидролизу.

54. Составьте схему гидролиза SnCl_4 .

О п ы т 29. **Гидролиз тетрахлорида олова.** Объясните появление белого дыма при открывании склянки с SnCl_4 .

О п ы т 30. **Растворимость соединений свинца (II).** Оцените растворимость в воде карбоната, нитрата, хлорида, сульфата, ацетата, гидроксида и сульфида свинца (II). Проверьте возможность образования по обменной реакции указанных соединений. Отметьте их окраску. Для малорастворимых веществ приведите значения ПР.

55. Чем объясняется тот факт, что нерастворимые в воде PbCl_2 и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворяются соответственно в избытке концентрированной соляной кислоты и щелочи?

Опыт 31. Амфотерность гидроксида олова (II) и свинца (II). Получите гидроксиды $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ и проверьте их на амфотерность.

Опыт 32. Образование хлорокомплексов свинца (II). Получите PbCl_2 и перенесите стеклянной палочкой очень небольшое его количество в пробирку с концентрированной соляной кислотой. Объясните растворение осадка.

56. Исходя из наблюдений опыта 31, объясните отношение свинца к азотной, соляной, серной кислотам и щелочам. Как ведут себя в этих условиях германий и олово?

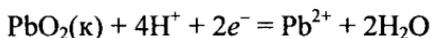
Опыт 33. Отношение олова и свинца к кислотам и щелочам. Испытайте поведение олова и свинца в кислотах и щелочах на холоду и при нагревании.

57. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих наличие восстановительных свойств у соединений олова (II) и окислительных свойств у соединений свинца (IV).

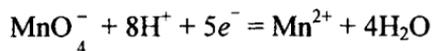
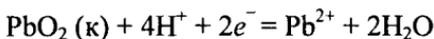
Опыт 34. Восстановительные свойства соединений олова (II). а) Проведите реакцию взаимодействия растворов SnCl_2 и FeCl_3 и объясните наблюдаемое.

б) Получите раствор гидроксостанната (II) натрия и прибавьте к нему по каплям раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Объясните образование осадка.

58. Как и почему изменяется окислительный потенциал системы в присутствии ионов SO_4^{2-} :



59. Возможно ли окисление ионов Mn^{2+} до MnO_4^- с помощью PbO_2 ? В обоснование ответа приведите значения φ_{298}° полуреакций:



Опыт 35. Окислительные свойства соединений свинца (IV) (т я г а). В пробирку с крупинкой сурика или диоксида свинца прилейте 2 – 3 мл концентрированной азотной кислоты и смесь прокипятите. Затем прибавьте в пробирку 2 – 3 капли раствора соединения Mn(II). Смесь еще раз прокипятите. Дайте раствору отстояться и наблюдайте красно-фиолетовую окраску раствора (ион MnO_4^-). Составьте уравнение реакции.

Опыт 36. Сравнение восстановительной способности соединений олова (II) и свинца(II) (т я г а). Получите сульфиды олова (II) и свинца (II). Испытайте их взаимодействие с $(NH_4)_2S_2$.

Объясните растворение SnS и напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 37. Получение диоксида свинца. В раствор $Pb(CH_3COO)_2$ внесите белильную известь. Смесь нагрейте. Объясните появление окрашенного осадка.

Глава 6

р-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

§ 1. Бор

1. Пользуясь теорией валентных связей, покажите, какие гибридные состояния валентных орбиталей, координационные числа и отвечающие им структурные единицы характерны для бора.

2. а) Какие простые вещества могут быть взяты в качестве восстановителей для получения бора из его оксида (см. рис. 51)?

б) Какими способами получают бор особой чистоты?

Опыт 1. Получение бора магниитермическим методом из оксида (т я г а). Получите B_2O_3 обезвоживанием H_3BO_3 . Для этого железный тигель с H_3BO_3 нагрейте сначала осторожно, затем на сильном огне. После остывания полученную массу хорошо разотрите в ступке и смешайте с двойной массой порошкообразного магния.

Смесь всыпьте в тигель и накалите на горелке (*реакцию наблюдайте через опущенное стекло тяги*). Дайте остыть образовавшейся темной массе и обработайте ее в стакане разбавленной соляной кислотой. Осадок бора отделите от жидкости, промойте и высушите.

3. а) Каково поляризующее действие иона B^{3+} и возможно ли его существование в гидратированном виде в растворе?

б) Какие комплексы – катионные или анионные – должны быть более характерны для бора (III)?

в) Опишите отношение бора к кислотам и щелочам.

О п ы т 2. **Окисление бора азотной кислотой** (т я г а). Крипнику бора поместите в фарфоровую чашку и прилейте 65%-ную азотную кислоту. Смесь выпаривайте на водяной бане до начала образования кристаллов. Составьте уравнение реакции.

4. Перечислите элементы, в соединениях с которыми бору приписывают положительную степень окисления.

а) Какие из бинарных соединений: галогенидов, оксида, сульфида, нитрида и отвечающих им анионных комплексов бора (III) мономолекулярны, какие – полимерны?

б) Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства бинарных соединений бора (III).

5. Приведите примеры водородных соединений бора.

а) Объясните строение молекулы B_2H_6 и выделение энергии ($\Delta H_{298}^\circ = -117$ кДж/моль) при ее образовании из BH_3 .

б) Объясните строение молекулы B_4H_{10} .

6. Сравните теплоту сгорания 1 кг диборана и этана.

а) Объясните резкое различие теплот сгорания этих веществ.

б) Какое практическое значение может иметь реакция горения борводородов?

7. Молекула BH_3 обладает довольно высоким сродством к гидрид-иону ($\Delta H_{298}^\circ = -314$ кДж/моль).

а) Объясните механизм реакции образования BH_4^- из BH_3 и H^- .

б) Приведите примеры образования других гидридоборат-(боранат) ионов.

в) Какие свойства гидридоборатов определяют их применение в химическом анализе и синтезе?

О п ы т 3. **Восстановительные свойства гидридоборатов.** В пробирку с раствором $CuSO_4$ внесите $K[BH_4]$. Объясните появление осадка.

8. Постройте график зависимости длины и энергии связи молекул тригалогенидов бора от атомного номера галогена.

а) Объясните характер кривых.

б) Объясните характер изменения $\Delta H_{f,298}^\circ$ в ряду $\text{BF}_3 - \text{BCl}_3 - \text{BBr}_3 - \text{BI}_3$.

в) Приведите температуры плавления и кипения соединений BNaI_3 и объясните их агрегатное состояние в обычных условиях.

9. Вычислите ΔG_{298}° и ΔG_{573}° процесса получения BCl_3 взаимодействием оксида бора, графита и хлора.

а) Как влияет температура на возможность протекания реакции?

б) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет протекание этой реакции?

Опыт 4. Синтез трихлорида бора (т я г а). Соберите прибор соответственно рис. 52. Фарфоровую лодочку с 3 г аморфного бора поместите в печь. Не присоединяя приемник к реакционной трубке, тщательно осушите прибор в токе CO_2 и печь нагрейте до 100°C . Когда прекратится выделение водяных паров, поднимите температуру печи до $400 - 500^\circ\text{C}$. Присоедините приемник, охлаждаемый сухим льдом. Пропустите через аппаратуру сильный ток тщательно высушенного хлора. По окончании реакции выключите печь и вытесните Cl_2 из прибора током CO_2 . Отсоедините приемник, закройте пробкой с термометром и перегоните содержимое приемника в длинную (30 см) оттянутую пробирку, охлаждаемую сухим льдом. (Если BCl_3 окрашен в зеленый цвет, внесите в приемник стружку меди).

10. Тригалогениды бора и органические производные типа BR_3 способны присоединять молекулы NH_3 , NR_3 , H_2O .

а) Чем это объясняется?

б) Объясните строение соединений состава $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

в) Составьте уравнения гидролиза BF_3 и BCl_3 . В чем отличие продуктов гидролиза этих соединений?

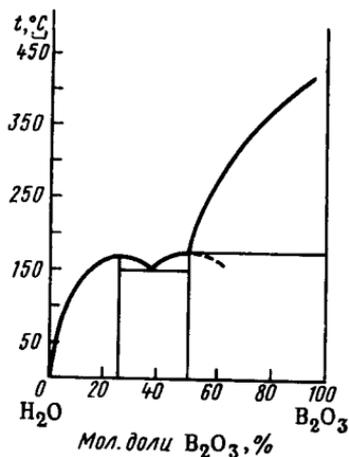
Опыт 5. Гидролиз трихлорида бора (т я г а). Объясните появление белого дыма при открывании склянки с BCl_3 .

11. Длина связи BF и BF_3 меньше (0,129 нм), чем в BF_4^- (0,143 нм).

а) Как объяснить этот экспериментальный факт?

б) При каких условиях BF_3 превращается в BF_4^- ? Приведите уравнения реакций образования тетрафтороборатов.

Опыт 6. Синтез тетрафторбората аммония (т я г а). В пластмассовой чашке к 10 мл воды прибавьте 3,3 г NH_4HF_2 и 1,3 г H_3BO_3 . Смесь нагревайте на водяной бане, перемешивая пластмассовой палочкой до тех пор, пока раствор не станет совершенно прозрачным. При охлаждении раствора образуются длинные игольчатые бесцветные кристаллы. Отфильтруйте кристаллы на воронке Бюхнера. Объясните наблюдаемое.



12. На рис. 57 приведена диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$.

Рис. 57. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

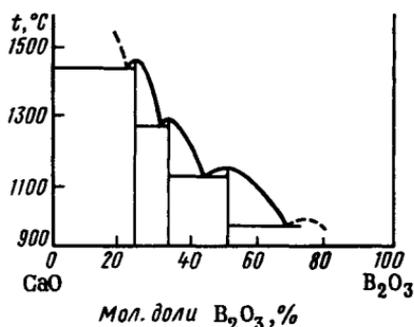
- Соединения какого состава образуются в этой системе?
- Напишите уравнения образования HBO_2 и H_3BO_3 при гидратации B_2O_3 .
- Какая форма борной кислоты наиболее устойчива в водных растворах?

Опыт 7. Гидратация оксида бора (III). Оксид бора (III) выставьте на воздух и наблюдайте, что с ним происходит.

13. В оксосоединениях бора (III) среднее межъядерное расстояние d_{BO} в треугольных структурных единицах (BO_3) равно 0,136 нм, а в тетраэдрических (BO_4) 0,148 нм.

- Как объяснить различие d_{BO} в структурных единицах BO_3 и BO_4 ?
- Опишите строение молекулы H_3BO_3 и кристаллов борной кислоты, используя следующие данные. В обычных условиях ортоборат водорода – блестящие чешуйки, жирные на ощупь. Длина связи BO 0,136 нм, расстояние между атомами бора в слое 0,272 нм, между слоями 0,318 нм.
- В чем особенности ионизации борной кислоты в водных растворах? Какова ее сила? Приведите значение K_a .

14. В продуктах взаимодействия H_3BO_3 со спиртами обнаружены сложные эфиры. О каких свойствах H_3BO_3 – кислотных или основных – свидетельствуют эти данные?



Р и с . 58. Диаграмма плавкости системы CaO-B₂O₃

О п ы т 8. Получение эфира ортоборной кислоты (качественная реакция на соединения бора). В тигель внесите на кончике шпателя кристаллы буры, смочите их концентрированной серной кислотой (пл. 1,84) и налейте 2 – 3 мл этилового (метилового) спирта. Размешайте смесь стеклянной палочкой и подожгите образовавшийся эфир. Отметьте окраску пламени.

15. С увеличением рН в растворе ортобората водорода происходит полимеризация и образуются полиборатные ионы, например, тетраборат-ион $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

а) Каково строение этого иона (длина связи BO равна 0,136 и 0,148 нм)?

б) Как получить из ортоборной кислоты тетраборат натрия?

в) Какое вещество образуется, если к раствору тетрабората натрия (бура) добавить кислоты?

О п ы т 9. Получение ортобората водорода из тетраборатов. Растворите в стакане 5 г буры в 10 мл воды (при нагревании) и к раствору прибавьте 26%-ную соляную кислоту (пл. 1,13). (Объем кислоты возьмите в избытке против вычисленного по уравнению реакции ее взаимодействия с бурой.) При медленном охлаждении раствора выделяются кристаллы. Отделите их на воронке Бюхнера, промойте холодной водой.

16. На рис. 58 приведена диаграмма плавкости системы CaO – B₂O₃. а) Определите состав соединений.

б) Чем объясняется большое разнообразие оксоборатов?

в) Из каких структурных единиц построены ионы состава BO_2^- кристаллов NaBO₂ и Ca(BO₂)₂, если $d_{BO} = 0,137$ нм? Составьте структурную формулу триметаборат-иона (кристалла NaBO₂) и полиметаборат-иона [кристалла Ca(BO₂)₂].

Опыт 10. Получение метаборатов и их растворимость. К раствору буры прибавьте растворы триметаборат-иона (кристалла NaBO_2) и полиметаборат-иона солей Ca^{2+} и Pb^{2+} . Напишите уравнения реакций, учитывая, что образуются метабораты.

17. а) Чем объясняется легкость перехода оксида бора и оксоборатов в стеклообразное состояние?

б) Какие свойства придает силикатным стеклам добавка B_2O_3 ?

Опыт 11. Получение высокомолекулярных стекловидных метаборатов. Получение окрашенных «перлов» буры. Накалите ушко платиновой проволоки в окислительном пламени горелки и прикоснитесь к кристаллам буры (борной кислоты). Прилипшие к проволоке кристаллы нагрейте на пламени горелки до их плавления. Проволоку с образовавшимся прозрачным стекловидным полиметаборатом опустите в пробирку с раствором соли кобальта и снова нагрейте до плавления. Составьте уравнения реакций.

Аналогичные опыты проделайте с солями хрома, никеля.

18. Полиморфное превращение графитоподобного нитрида бора в алмазоподобный сопровождается изменением частоты валентного колебания связи BN и ее длины:

	BN (алмаз)	BN (графит)
$\tilde{\nu}_{\text{BN}}, \text{cm}^{-1}$	1140	0,158
d_{BN}, nm	1385	0,144

Как эти факты согласуются со строением указанных модификаций нитрида бора?

19. Ниже приведены сведения о боразоле и его производных и соответствующих углеродных аналогах:

	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{CH}_3$	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
M_r	80,5	94,5	122,6
Т. пл., °С	-58	-59	31,5
Т. кип., °С	55	87	129
	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
M_r	78,1	92,1	120,1
Т. пл., °С	5,5	-95	-50
Т. кип., °С	80	111	165

а) Приведите структурные формулы указанных соединений.

б) Чем объясняется заметное сходство боразола и его производных с соответствующими углеродными аналогами?

§ 2. Алюминий

20. По рис. 51 оцените сродство алюминия к кислороду по сравнению с другими металлами.

а) Какое практическое значение имеет высокое сродство алюминия к кислороду? Приведите примеры реакций алюмотермии.

б) Целесообразно ли получение алюминия из оксида химическим восстановлением?

в) Каким способом получают алюминий в промышленности?

Опыт 12. Горение алюминиевой пудры в пламени горелки (т я г а). Алюминиевую пудру внесите в пламя горелки на кончике шпателя и высыпьте. Составьте уравнение реакции.

Опыт 13. Алюмотермия (т я г а). Термит – сухую смесь порошков Fe_3O_4 (25%) и Al (75%) – внесите в тигель из термостойкого материала, насыпьте в середину зажигательную смесь и укрепите в ней магниевую ленту. (Зажигательная смесь готовится из порошка Al и Na_2O_2 или BaO_2 в соотношении 1:1.) Установите тигель за защитным экраном на асбестовом листе и подожгите ленту магния. Какое практическое применение находит термит? Составьте уравнение алюмотермической реакции восстановления оксида железа (II, III).

21. а) Чем объясняется, что алюминий не вытесняет водород из воды?

б) Как взаимодействует алюминий с концентрированной азотной и серной кислотами?

Опыт 14. Обнаружение оксидной пленки на поверхности алюминия. В пламени горелки нагрейте до плавления алюминиевую проволоку, держа ее щипцами. Почему расплавленный металл не отделяется от проволоки?

Опыт 15. Влияние оксидной пленки на химическую активность алюминия. Две алюминиевые пластинки обработайте наждачной бумагой и обезжирьте в спирте. На одну из пластин нанесите каплю $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или HgCl_2 и наблюдайте образование амальгамы (сплава Al и Hg). После этого испытайте отношение обеих пластин к воде на холоду и при нагревании.

Опыт 16. Отношение алюминия к кислотам и щелочам. Испытайте действие растворов кислот разной концентрации и щелочей на алюминий.

Опыт 17. Пассивирование алюминия. Алюминиевую пластинку погрузите на 5 мин в 10%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$, раствор слейте и пластинку промойте. Затем испытайте действие на эту пластинку соляной кислоты. Объясните уменьшение химической активности алюминия, обработанного в растворе дихромата.

22. Взаимодействие алюминия с иодом сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G_{f,298}^\circ = -304$ кДж/моль AlI_3). Однако в отсутствие воды реакция практически не идет. Чем это обусловлено?

Опыт 18. Взаимодействие алюминия с иодом в присутствии воды (т я г а). Сухую смесь порошкообразных алюминия и иода (с соотношением 1:12) поместите кучкой на асбестированную сетку. К смеси добавьте несколько капель воды. Объясните наблюдаемое.

23. Какие координационные числа и отвечающие им структурные единицы характерны для алюминия (III)? Сравните строение $AlNaI_3$ и $VNaI_3$, Al_2O_3 и V_2O_3 , $Al(OH)_3$ и H_3BO_3 .

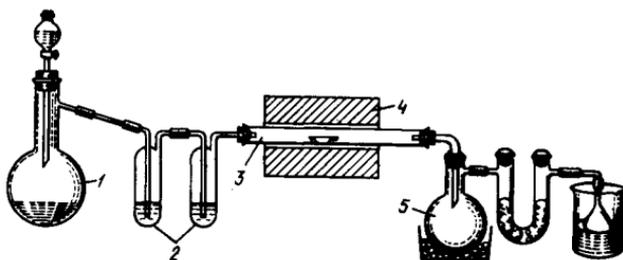
24. Опишите структуру галогенидов алюминия (III).

а) Объясните характер изменения в ряду $AlF_3 - AlCl_3 - AlBr_3 - AlI_3$ плотности, стандартной энтропии, температуры плавления, энтальпии образования.

б) Почему по растворимости в воде AlF_3 (0,559 г/100 г H_2O при 25 °С) резко отличается от $AlCl_3$ (44,38 г/100 г H_2O при 25 °С)?

25. Напишите уравнения реакций синтеза фторида и хлорида алюминия (III) из Al_2O_3 .

Опыт 19. Синтез трихлорида алюминия. Соберите прибор, показанный на рис. 59. В колбу 1 налейте концентрированную хлороводородную кислоту. Лодочку с 2 – 3 крупинками крупнозернистого алюминия поместите в реакционную трубку 3. Колбу 1 нагрейте. Образующийся хлорид водорода после осушки концентрированной серной кислотой в склянках 2 пропустите через прибор. Не прекращая тока газа, трубку 3 нагрейте до 600 – 800 °С. Когда в приемнике 5, охлаждаемом снегом, соберете значительную массу хлорида алюминия, выключите трубчатую печь 4. Вместо хлорида водорода пропустите через прибор ток сухого воздуха. После охлаждения прибора снимите приемник 5 и быстро плотно закройте его заранее подобранной резиновой пробкой.



Р и с . 59. Прибор для синтеза хлорида алюминия

26. Приведите диаграммы плавкости систем $MCl - AlCl_3$ (см., например, [1], рис. 134).

а) Какие соединения образуются в этих системах?

б) Какую роль – кислотного или основного соединения – играет $AlCl_3$ при взаимодействии с галогенидами *s*-элементов I группы?

в) Как изменяется устойчивость соединений в ряду рассматриваемых систем и чем это можно объяснить?

г) Какие химические соединения образуются при сплавлении NaF и AlF_3 (рис.60)? Опишите их строение.

О п ы т 20. **Образование фторалюминатных комплексов в растворе.** В пробирку с водой внесите AlF_3 . Объясните растворение AlF_3 при добавлении NaF .

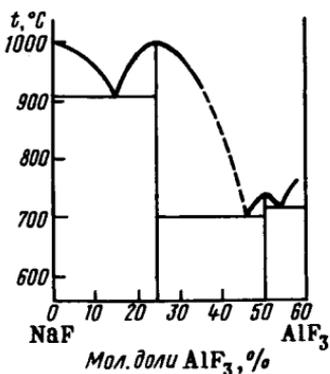
27. Составьте уравнения реакций взаимодействия BF_3 (г), AlF_3 (к), SiF_4 (г) и MgF_2 (к) с KF (к).

а) Что можно сказать о кислотно-основной активности AlF_3 относительно KF по сравнению с BF_3 , а также MgF_2 и SiF_4 ?

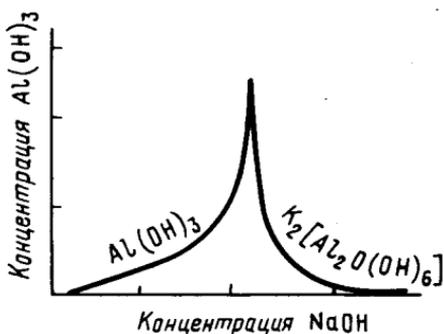
б) Как это согласуется с положением В и Al, Mg и Si в периодической системе?

28. Составьте уравнения реакций взаимодействия AlH_3 , Al_2O_3 , AlN , Al_2S_3 с одновалентными соединениями калия. О проявлении каких свойств бинарных соединений Al(III) – основных или кислотных – свидетельствуют эти реакции?

29. а) Вычислите ΔG_{298}° процессов взаимодействия Al_2O_3 (к) и B_2O_3 (к) с CaO (к). Какой из оксидов – Al_2O_3 или B_2O_3 – проявляет кислотные свойства в большей степени и как это согласуется с положением бора и алюминия в периодической системе?



Р и с . 60. Диаграмма плавкости системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$



Р и с . 61. Растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ в растворе щелочи

б) Как изменяются кислотные свойства в ряду $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$? Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства $\text{Al}(\text{OH})_3$.

в) Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия Al_2O_3 (к) с SO_3 (к) и Na_2O (к). Какая из функций – основная или кислотная – преобладает у Al_2O_3 в указанных реакциях?

О п ы т 21. Получение гидроксида алюминия и его амфотерность. Получите $\text{Al}(\text{OH})_3$ и исследуйте его отношение к кислотам, щелочам и раствору аммиака. Сделайте выводы о химической природе $\text{Al}(\text{OH})_3$.

30. Объясните экспериментальные данные, приведенные на рис. 61. Левая ветвь кривой отвечает растворимости гидроксида алюминия, а правая – выделению из раствора продукта взаимодействия гидроксида алюминия со щелочью.

31. Ниже описан промышленный метод получения глинозема. Боксит – смесь минералов гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$, диаспора AlOOH с примесью минералов железа (условно Fe_2O_3) и кремния (условно SiO_2) – обрабатывают горячим концентрированным раствором гидроксида натрия. В результате боксит переходит в раствор, остается красный осадок. К раствору добавляют гидроксид кальция, при этом выпадает белый осадок. После отделения осадка раствор разбавляют водой. Происходит выделение бе-

лого осадка. Последний отделяют от раствора и нагревают до образования глинозема. Выразите уравнения используемые в этом методе реакции.

32. а) Сравните уравнения гидролиза AlCl_3 и BCl_3 .

б) Как влияет на степень гидролиза солей алюминия природа аниона? Возможно ли образование $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ по обменной реакции?

О п ы т 22. **Гидролиз соединений алюминия (III).** К AlCl_3 прилейте по каплям воду и наблюдайте, что при этом происходит. Опытным путем установите характер среды раствора, а также растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

33. Сравните ΔG_{298}° реакций образования Al_2S_3 из простых веществ и из ионов в водном растворе. Можно ли получить Al_2S_3 в водном растворе по обменной реакции?

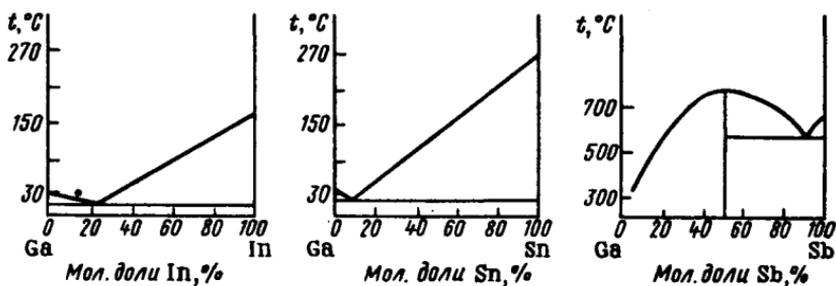
О п ы т 23. **Получение сульфида алюминия.** В фарфоровый тигель поместите 1 – 2 г алюминиевых опилок, закройте тигель крышечкой и укрепите его на фарфоровом треугольнике в штативе. (Под тягой с опущенным стеклом). Тигель с опилками накалите пламенем горелки, соблюдая осторожность, бросьте щипцами в тигель серу и удалите горелку. В результате реакции тигель может сильно раскалиться. Вслед за первым кусочком серы бросьте второй и т.д., пока не прекратится раскаливание массы. После охлаждения тигля извлеките из него Al_2S_3 , поместите в пробирку и закройте пробкой.

О п ы т 24. **Гидролиз сульфида алюминия (т я г а).** На крупинку Al_2S_3 подействуйте несколькими каплями воды. Объясните, что происходит. Экспериментально проверьте возможность образования сульфида алюминия по обменной реакции в растворе и установите, какое соединение при этом образуется.

§ 3. Элементы подгруппы галлия

34. Постройте графики зависимости радиусов атомов и первой энергии ионизации *p*-элементов III группы от их атомного номера. Объясните ход кривых.

35. На рис. 62 показаны диаграммы плавкости некоторых систем.



Р и с . 62. Диаграммы плавкости систем Ga–In, Ga–Sn, Ga–Sb

а) Объясните различие в характере диаграмм плавкости систем Ga – In и Ga – Sn, с одной стороны, и системы Ga – Sb – с другой.

б) Какому составу отвечает эвтектика систем Ga – In и Ga – Sn?

в) Почему сплавы, состав которых приведен ниже, являются легкоплавкими?

Мас. доля (%) сплава	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$
Ga 77,6, In 22,4	16,5
Ga 95, Sn 5	20
Ga 60,8, In 24,5, Sn 12,7, Ag 2	9,2

г) Как объяснить низкое значение температуры плавления галлия? Какое практическое применение находит галлий вследствие большого различия температур плавления и кипения?

О п ы т 25. **Плавление галлия.** Пробирку с кусочком галлия поставьте на водяную баню при температуре 40 °С. Наблюдайте плавление металла.

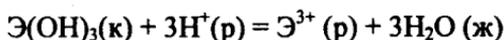
36. Объясните резкое различие температур плавления GaF_3 (1000 °С) и GaCl_3 (78 °С), InF_3 (1172 °С) и InCl_3 (586 °С).

37. На рис. 63 приведены диаграммы плавкости системы $\text{MCl} - \text{InCl}_3$.

а) Какие соединения образуются в этих системах?

б) Какова кислотно-основная роль InCl_3 при взаимодействии с галогенидами s-элементов и таллия (I)?

38. Вычислите ΔG_{298}° реакций, протекающих по схеме ($\text{Э} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)



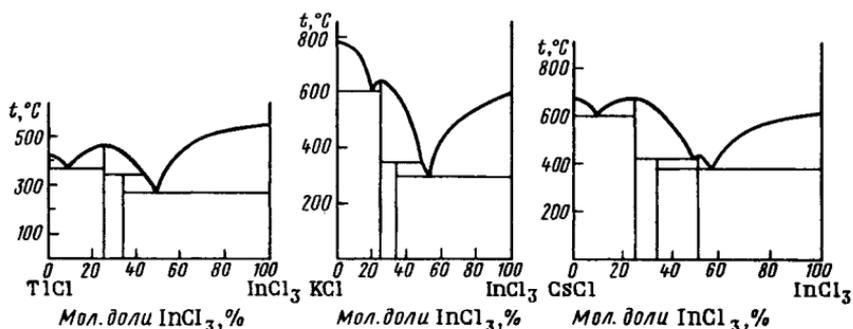


Рис. 63. Диаграмма плавкости системы $MCl-InCl_3$

а) Каков характер изменения кислотно-основных свойств в ряду $Al(OH)_3 - Ga(OH)_3 - In(OH)_3$?

б) Как на основании ионных радиусов Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} объяснить различие свойств гидроксидов?

Опыт 26. Гидроксиды галлия (III) и индия (III) и их свойства. Получите $Ga(OH)_3[In(OH)_3]$ по обменной реакции растворов $GaCl_3[InCl_3]$ и аммиака и испытайте его отношение к раствору щелочи, кислоты.

39. Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия $InCl_3$ и $TlCl_3$ с In и Tl соответственно.

а) Каковы устойчивые степени окисления у индия и таллия?

б) Какие оксиды и хлориды галлия, индия и таллия преимущественно образуются при взаимодействии простых веществ (рис. 64) и чем это объясняется?

в) Как объяснить понижение характерной степени окисления в ряду $Ga - In - Tl$?

г) Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений галлия, индия и таллия.

Опыт 27. Получение соединений таллия (III) (т я г а). К раствору соли таллия (I) добавьте концентрированной соляной кислоты. Пропускайте хлор до растворения осадка. Раствор перелейте в чашку, упарьте до кристаллизации и используйте в следующем опыте. Объясните наблюдаемое.

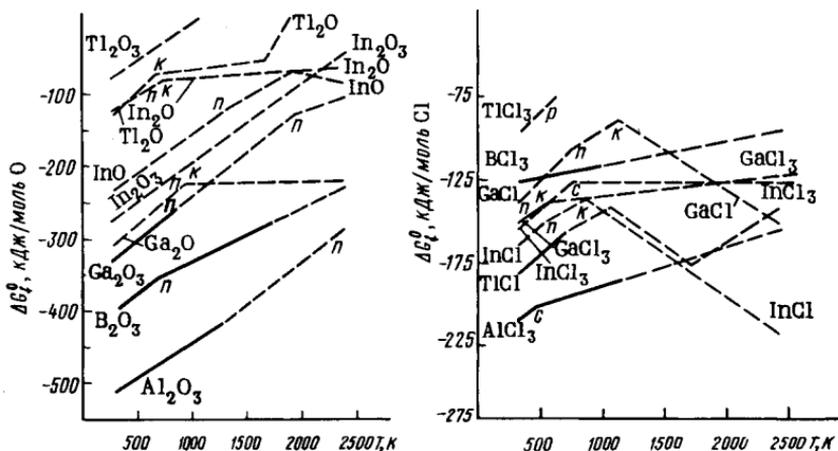


Рис. 64. Зависимость ΔG_f^0 некоторых оксидов и хлоридов от температуры (см. условные обозначения на рис. 22)

Опыт 28. Окислительно-восстановительные свойства соединений таллия (III). К раствору TiCl_3 добавьте раствор SnCl_2 . Объясните изменение окраски растворов.

40. Сравните значения ΔG_{298}^0 реакций взаимодействия Ti_2O и Ti_2O_3 с водой в расчете на 1 моль H_2O (ж). Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов с повышением степени окисления таллия?

Опыт 29. Сравнение химической природы и растворимости гидроксидов таллия (I) и таллия (III). К растворам нитратов таллия (I) и таллия (III) прилейте раствор щелочи. В каком случае наблюдается выпадение осадка? Установите его кислотно-основную природу.

41. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций образования галогенидов таллия (I) по обменным реакциям в растворе. Как согласуются результаты вычислений с результатами экспериментального исследования растворимости галогенидов таллия (I) в воде (рис. 65).

42. Опишите строение BN (боразон), AlP, GaAs, InSb.

а) Почему межъядерные расстояния и энергия связи близки у следующих пар веществ: C (алмаз) – BN (боразон), Si – AlP, Ge – GaAs, α -Sn – InSb?

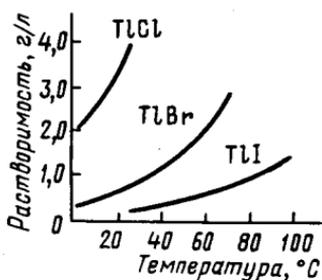


Рис. 65. Растворимость галогенидов таллия (I) в воде

б) Как в ряду $\text{BN} - \text{AlP} - \text{GaAs} - \text{InSb}$ изменяются ширина запрещенной зоны, температура плавления и твердость и чем это объясняется?

в) Какое практическое значение имеют соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ индия?

Глава 7

s-ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте график зависимости энергии ионизации (E_1, E_2, E_3), радиусов атомов и ионов s-элементов II группы от их атомного номера.

а) Объясните характер графиков.

б) Какие соседние элементы ряда $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ должны проявлять наибольшую близость в свойствах, какие — наименьшую?

2. На рис. 66 приведена зависимость ΔG_f° некоторых оксидов, фторидов, хлоридов и нитридов от температуры.

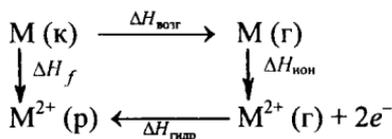
а) Как изменяется химическая активность в ряду $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ по отношению к кислороду, фтору, хлору и азоту?

б) Какие условия необходимы для получения рассматриваемых металлов химическим восстановлением оксидов и насколько это целесообразно с экономической точки зрения?

в) Какие способы получения рассматриваемых металлов применяют в промышленности?

3. Сравните стандартные электродные потенциалы металлов s-элементов II группы.

а) Объясните характер изменения их значений в подгруппе, исходя из энтальпийного цикла



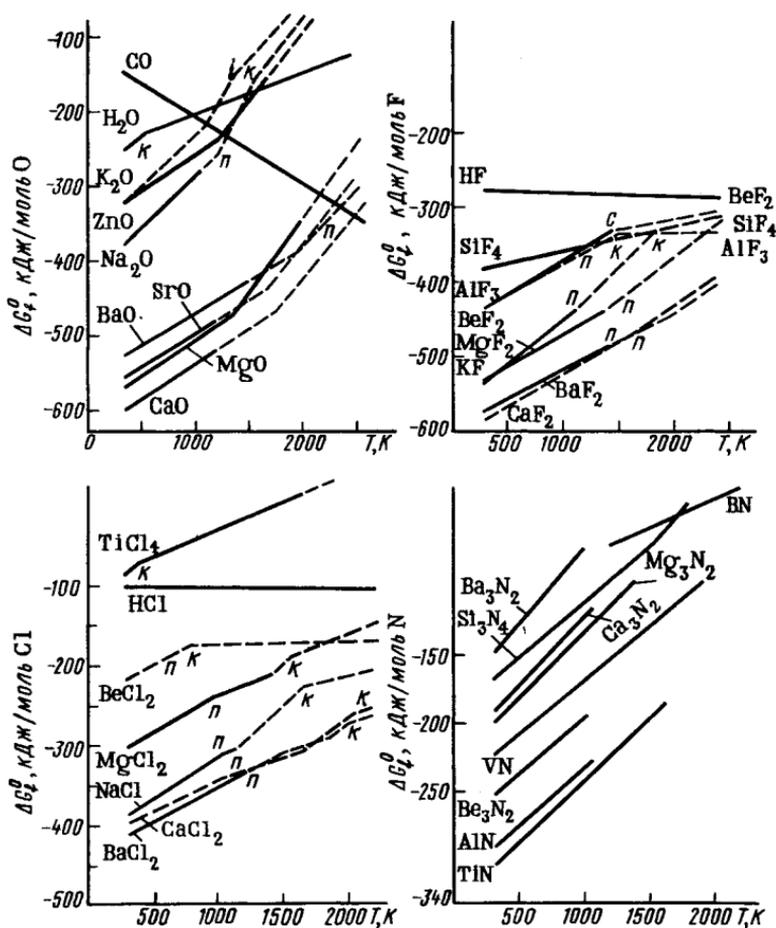


Рис. 66. Зависимость ΔG_f^0 некоторых оксидов, фторидов, хлоридов и нитридов от температуры (см. условные обозначения на рис. 22)

б) Почему несмотря на отрицательные значения φ_{298}° бериллий и магний в воде не растворяются?

Опыт 1. Отношение магния к воде на холоду и при нагревании. Испытайте поведение магния в воде на холоду и при нагревании. Установите характер среды полученных растворов (горячий раствор предварительно охладите) и объясните результаты опыта.

Опыт 2. Отношение кальция к воде. Испытайте отношение кальция к воде.

4. Вычислите ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° окисления кислородом оксидов кальция и бария до их пероксидов.

а) Как влияет температурный фактор на состояние равновесия этих реакций и чем это объясняется?

б) При горении какого металла – кальция или бария – более вероятно образование пероксида?

Опыт 3. Горение кальция (бария) на воздухе. Возьмите тигельными щипцами кусочек кальция (бария) и сожгите его над сухой фарфоровой чашкой. Получившийся продукт растворите в воде и исследуйте, имеется ли в нем пероксид кальция (бария).

§ 2. Соединения элементов

5. Вычислите температуру термического разложения BaCO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, при которой парциальное давление газов достигает 101,325 кПа. Какое из соединений – BaCO_3 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – используется для получения BaO в лаборатории?

Опыт 4. Получение оксида бария разложением солей. В отдельные пробирки с газоотводными трубками насыпьте карбонат и нитрат бария. Укрепите их в штативе и прокалите в пламени горелки. Газообразные продукты отведите в стакан с раствором щелочи и наблюдайте, в какой из пробирок они появляются раньше. Составьте уравнения реакций.

6. Постройте график зависимости ΔG_{298}° реакции образования из оксидов ЭCO_3 , $\text{Э}(\text{OH})_2$, ЭSO_4 , ЭSiO_3 от атомного номера s -элементов II группы.

а) Расположите оксиды в ряд: 1) по усилению основных свойств оксидов s -элементов; 2) по усилению кислотных свойств оксидов – партнеров по реакциям с оксидами s -элементов.

б) Рассчитайте температуру распада MgCO_3 , CaCO_3 и BaCO_3 , при которой давление CO_2 равно 101,325 кПа.

в) Чем можно объяснить повышение термической устойчивости MCO_3 , MSiO_3 и MSO_4 с увеличением атомного номера s -элемента?

Опыт 5. Сравнение термической устойчивости карбонатов. В отдельные пробирки с газоотводными трубками возьмите карбонаты магния, кальция, бария. Укрепите пробирки в штативе и прокалите в пламени горелки. Газообразные продукты отведите в стаканы с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Объясните последовательность помутнения растворов.

Опыт 6. Сравнение химической активности оксидов и растворимости гидроксидов s-элементов II группы. а) Оксиды магния, кальция, бария, помещенные в сухие тигли, смочите 2 – 3 каплями воды. Отметьте, в каком случае наблюдается наиболее энергичное взаимодействие.

б) К равным объемам эквимольных растворов солей кальция, стронция, бария в отдельных пробирках прилейте одинаковый объем раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на массу выпавшего осадка в каждой пробирке и дайте объяснение.

7. Приведены частоты $\tilde{\nu}$ валентных колебаний связей $\text{Be} - \text{F}$ в дифториде бериллия и $\text{C} - \text{O}$ в диоксиде углерода в газовом и кристаллическом состоянии:

	BeF_2 (г)	BeF_2 (к)	CO_2 (г)	CO_2 (к)
$\tilde{\nu}, \text{см}^{-1}$	1555	760	2349	2344

Почему в отличие от CO_2 для BeF_2 наблюдается резкое изменение частоты валентного колебания при переходе из газового состояния в кристаллическое?

8. Чем отличается строение BeF_2 и BeCl_2 и как это отражается на их свойствах?

9. На рис. 67 приведены диаграммы плавкости ряда систем.

а) Какие соединения образуются в указанных системах и как влияет природа s-элементов I группы на устойчивость соединений?

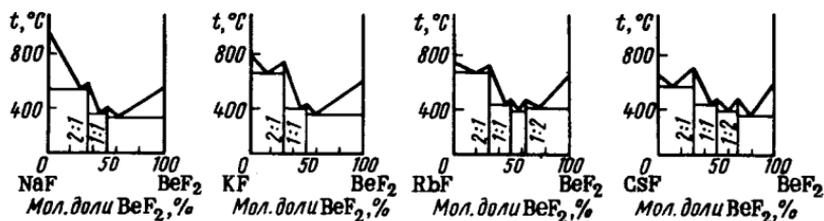


Рис. 67. Диаграммы плавкости системы $\text{MF}-\text{BeF}_2$

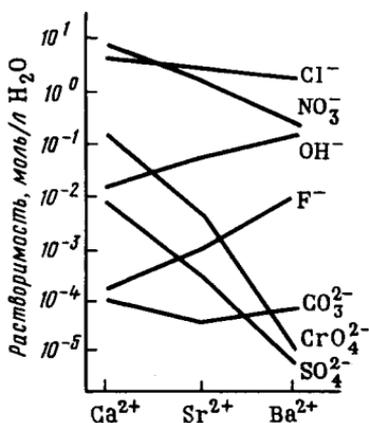


Рис. 68. Растворимость в воде солей кальция, стронция и бария

б) Как изменяются кислотно-основные свойства однокислотных дигалогенидов в ряду Be(II) – Mg(II) – Ca(II) – Sr(II) – Ba(II)?

10. Объясните строение ионов $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

а) Сравните степень гидролиза солей по катиону Be^{2+} и Mg^{2+} .

б) Составьте схему гидролиза BeCl_2 .

в) Можно ли получить BeS по обменной реакции в водном растворе?

11. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих амфотерный характер Be, BeO, Be(OH)₂.

12. Сравните растворимость солей Ca(II), Sr(II) и Ba(II) в воде (рис. 68).

а) Какие соли Ca(II), Sr(II), Ba(II) наименее растворимы в воде?

б) Присутствие каких солей обуславливает временную и постоянную жесткость воды? За счет какой реакции появляется накипь при кипячении природной воды?

в) Укажите методы устранения временной и постоянной жесткости воды.

Опыт 7. Сравнение растворимости карбоната и гидрокарбоната кальция. Через сильно разбавленную известковую воду пропустите ток диоксида углерода. Объясните выпадение осадка и его последующее растворение при продолжительном пропускании диоксида углерода. Двумя различными методами выделите из раствора осадок карбоната. Составьте уравнения реакций.

13. Объясните принцип устранения жесткости воды методом ионного обмена.

Опыт 8. Устранение жесткости воды с помощью ионообменных смол. Через колонку с катионитом медленно (по каплям) пропустите сильно разбавленный раствор какой-либо соли кальция. Выходящий из колонки раствор испытайте на ион

кальция. Через колонку с анионитом медленно (по каплям) пропустите сильно разбавленный раствор сульфата натрия. Выходящий из колонки раствор испытайте на сульфат-ион.

Опыт 9. Получение магнезиального цемента. В фарфоровой чашке растворите 1 – 2 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в минимальном объеме воды. К раствору добавьте 1 – 2 г MgO . Смесь размешайте до получения тестообразной массы. Объясните, почему эта масса затвердевает.

Глава 8

s-ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте график зависимости энергии ионизации (E_1 , E_2 , E_3), радиусов атомов и ионов s-элементов I группы от их атомного номера.

а) Объясните ход кривых.

б) Какие соседние элементы ряда $Li - Na - K - Rb - Cs - Fr$ должны проявлять наибольшую близость свойств, какие – наименьшую?

в) Чем объясняется особая устойчивость степени окисления +1 у s-элементов I группы?

2. Как изменяются температуры плавления и кипения в ряду щелочных металлов и чем это объясняется?

3. Объясните различие диаграмм плавкости, приведенных на рис. 69.

Опыт 1. Ознакомление с жидким сплавом натрия и калия. Сравните агрегатное состояние и внешний вид натрия, калия и жидкого сплава натрия и калия, запаянных в ампулах. Пользуясь диаграммой плавкости (рис. 69, б), покажите, при каких составах сплав $Na - K$ является жидким в обычных условиях. Какое соединение образуется в этой системе?

4. а) Какова формула наиболее устойчивого соединения, которое присутствует в амальгаме натрия (рис. 69, з)?

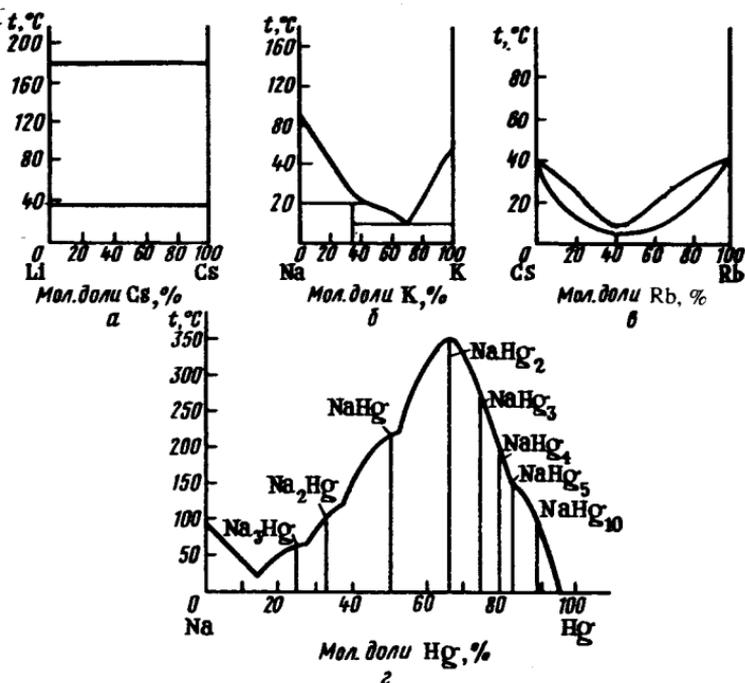


Рис. 69. Диаграммы плавкости систем Li-Cs (а), Na-K (б), Cs-Rb (в), Na-Hg (з)

б) Какое практическое значение имеет амальгама натрия?

Опыт 2. Получение амальгамы натрия (Опыт проводить под тягой с полуспускаемым окном). Поместите в сухую фарфоровую ступку небольшую массу ртути и маленький кусочек сухого металлического натрия. Осторожно разотрите пестиком натрий в ртути. При этом происходит взаимодействие, сопровождающееся вспышкой. В зависимости от массы натрия и ртути и от температуры консистенция амальгамы может быть жидкой или твердой. Полученную амальгаму натрия используйте в дальнейших опытах.

5. Какие кислородные соединения образуются при сгорании щелочных металлов?

Опыт 3. Окисление металлов на воздухе (т я г а). Выньте пинцетом из банки с керосином кусочек металлического натрия

(или калия), положите на фильтрованную бумагу и отрежьте ножом небольшой кусочек (не более горошины) (д о м е т а л л а р у к а м и н е д о т р а г и в а т ь с я). Объясните быстрое потускнение блестящей металлической поверхности свежего надреза.

Отрезанный кусочек металла положите на крышку тигля и нагрейте крышку снизу. Когда металл расплавится, подожгите его сверху пламенем горелки и тотчас опустите окно вытяжного шкафа. Когда весь металл сгорит, полученный продукт охладите и растворите в 2 – 3 мл дистиллированной воды (р а с т в о р е н и е п р о в о д и т е о с т о р о ж н о, так как в продукте может остаться несгоревший щелочной металл).

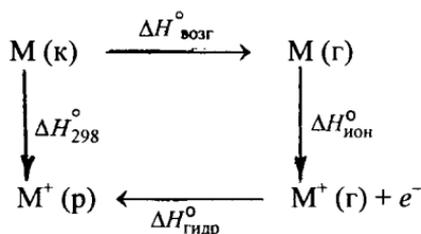
К полученному раствору прилейте подкисленный серной кислотой раствор иодида калия и 2 – 3 капли крахмального клейстера. На основании результатов последнего опыта сделайте заключение о характере продуктов сгорания натрия (калия).

Проведите аналогичный опыт с металлическим литием. Какие продукты окисления образуются в этом случае?

6. Постройте график зависимости $\Delta H_{\text{возг}}^{\circ}$ металла, $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ иона M^+ , $\Delta H_{\text{ион}}^{\circ}$ атома от атомного номера s -элемента I группы.

а) Объясните ход кривых.

б) Объясните характер изменения стандартного электродного потенциала щелочных металлов с увеличением их атомного номера, пользуясь энтальпийной диаграммой



Опыт 4. Сравнение химической активности щелочных металлов. Кусочек натрия пинцетом бросьте в кристаллизатор с водой, к которой добавлен фенофталеин. Накройте кристаллизатор стеклом. Наблюдайте течение опыта. Аналогичный опыт проведите с литием и калием. Сопоставьте химическую активность по отношению к воде щелочных металлов.

Опыт 5. Восстановительные свойства амальгамы натрия.
 Часть полученной в опыте амальгамы натрия осторожно небольшими порциями (под тягой с полупущенным окном) внесите в подкисленный раствор KMnO_4 . Составьте уравнение реакции, приняв состав амальгамы NaHg_2 .

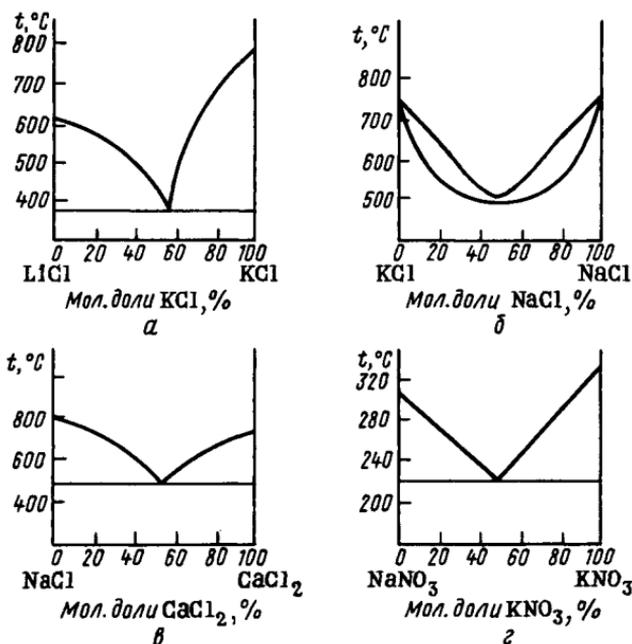
7. Постройте график зависимости ΔH_f° гидридов, фторидов и иодидов от атомного номера s-элементов I группы. Объясните ход кривых. При ответе можно воспользоваться анализом цикла Борна – Габера.

§ 2. Соединения элементов

8. Приведены диаграммы плавкости систем (рис. 70).

а) Объясните причину различного характера этих диаграмм.

б) Какое практическое значение имеет добавка CaCl_2 и KCl при получении натрия или лития электролизом расплава NaCl и LiCl соответственно?



Р и с . 70. Диаграммы плавкости систем LiCl-KCl (а), KCl-NaCl (б), NaCl-CaCl_2 (в), $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (г)

9. Постройте и объясните график зависимости ΔG_{298}° образования ЭОН (к), $\text{Э}_2\text{CO}_3$ (к) и $\text{Э}_2\text{SO}_4$ (к) из оксидов от атомного номера s-элемента I группы.

10. Какие соединения образуются в системах $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$, $\text{KCl} - \text{AlCl}_3$, $\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$ и каков характер изменения их устойчивости в ряду $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$? Как объяснить выявленную закономерность?

11. Опишите способы получения щелочей в промышленности.

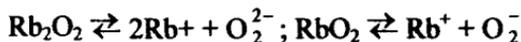
а) При электролизе водного раствора NaCl было получено 70 л 10,6%-ного раствора NaOH (пл. 1,12 г/см³). Какая масса NaCl превратилась в NaOH ?

б) В какую сторону и почему смещается равновесие реакции взаимодействия карбоната калия и гидроксида кальция в водном растворе?

Опыт 6. Получение гидроксида натрия электролизом раствора хлорида натрия. Проведите электролиз раствора NaCl в электролизе с пористой диафрагмой. Установите опытным путем, какой газ выделяется на аноде и реакцию среды раствора у катода.

Опыт 7. Получение гидроксида натрия взаимодействием амальгамы с водой. Амальгаму натрия небольшими порциями (под тягой с полуспущенным окном) внесите в воду. По окончании реакции убедитесь, что в растворе образовалась щелочь.

12. Экспериментально показано, что Rb_2O_2 и RbO_2 (в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$) ионизируются по схеме



а) К какому типу соединений относятся Rb_2O_2 и RbO_2 ?

б) Почему свойства этих соединений изучаются в неводных растворителях?

13. Напишите уравнение реакции получения соды из сульфата натрия путем спекания его с углем и известняком при высокой температуре. Какие функции выполняют при этом уголь и известняк?

14. Вычислите расход сырья – объем (м³) рассола с содержанием 300 г NaCl в 1л H_2N и CO_2 при 0°C, 93,3 кПа, требуемый

для производства 1 т кальцинированной соды, считая, что только $\frac{2}{3}$ хлорида натрия превращается в соду, а образующийся при прокаливании гидрокарбоната натрия диоксид углерода без потерь возвращается в производственный цикл.

Опыт 8. Получение гидрокарбоната натрия. Смешайте в стакане насыщенные растворы хлорида натрия и карбоната аммония и через раствор пропускайте диоксид углерода до прекращения выделения осадка. Полученный осадок отделите и высушите. Небольшую массу полученной соли растворите в воде и испытайте раствор на лакмус, фенолфталеин и метиловый оранжевый. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 9. Получение карбоната натрия. Гидрокарбонат натрия прокалите в фарфоровом тигле до прекращения выделения водяных паров. Продукт охладите, растворите в воде и испытайте раствор кислотными индикаторами. Составьте уравнения реакций. Сравните характер гидролиза гидрокарбоната и карбоната натрия.

15. а) Какие вещества в технике называют: кальцинированной содой, кристаллической содой, питьевой содой, каустической содой?

б) Почему растворение кальцинированной соды сопровождается выделением теплоты, а растворение кристаллической соды — поглощением теплоты?

16. На рис. 71 показана температурная зависимость растворимости NaCl и KCl в воде. Каким образом разделяют NaCl и KCl в промышленности?

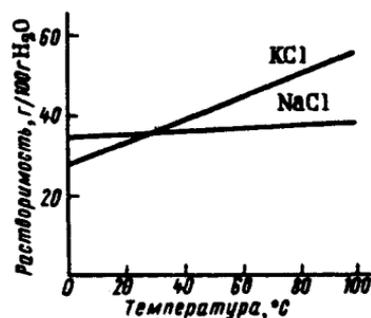


Рис. 71. Температурная зависимость растворимости в воде NaCl и KCl

17. а) Какие соединения лития, натрия и элементов подгруппы калия малорастворимы?

б) При взаимодействии раствора 1 г смеси KCl и NaCl с раствором $H_2[PtCl_6]$ образовалось 1,5 г малорастворимой соли $K_2[PtCl_6]$. Вычислите массовую долю (%) KCl в смеси.

в) К раствору, содержащему 70 г $NaClO_4$ в 100 мл воды, добавлен раствор, содержащий 40 г KCl в 100 мл воды при 20°C. Какой образуется при этом осадок и какой массы?

Опыт 10. Получение малорастворимых соединений калия и натрия. (Качественные реакции на ионы щелочных металлов.) а) К нейтральному раствору какой-либо соли натрия прибавьте равный объем раствора гексагидроксостибата (V) калия. Охлаждайте пробирку снаружи водопроводной водой и осторожно потирайте изнутри стенки пробирки стеклянной палочкой. Объясните появление белого мелкокристаллического осадка гексагидроксостибата (V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

б) Объясните образование осадка при взаимодействии растворов солей калия и перхлората натрия.

в) Слейте раствор соли калия, подкисленный уксусной кислотой, с раствором гексанитристокобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Объясните образование желтого осадка.

18. В видимой части спектра испускания лития и натрия наибольшую интенсивность имеют линии с длиной волны 670,8 и 589,3 нм соответственно.

а) Какова окраска пламени соединений лития и натрия?

б) Какое практическое применение находит способность вещества окрашивать пламя?

Опыт 11. Окраска пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов. (Качественная реакция по окраске пламени.) Пользуясь платиновой проволокой, внесите в несветящееся пламя горелки поочередно соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Отметьте окраску пламени горелки.

19. Вычислите и проанализируйте значения ΔG_{298}° следующих реакций:

Тип реакции	M = Li	M = Na	M = K	M = Rb	M = Cs
$\text{M}_2\text{O} (\kappa) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{MOH} (\kappa)$					
$\text{M}_2\text{O} (\kappa) + \text{CO}_2 (\text{r}) = \text{M}_2\text{CO}_3 (\kappa)$					
$\text{M}_2\text{O} (\kappa) + \text{SO}_3 (\text{r}) = \text{M}_2\text{SO}_4 (\kappa)$					

Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду оксидов щелочных металлов?

20. Объясните, почему температура разложения повышается в ряду: LiBrO_4 (200 °C) – NaBrO_4 (230 °C) – KBrO_4 (275 °C) – RbBrO_4 (290 °C) – CsBrO_4 (300 °C).

Раздел II

d- и *f*-Элементы периодической системы Д. И. Менделеева

Глава 9

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Важнейшие понятия. Строение атомов переходных элементов. Их валентные орбитали и электроны; степени окисления. Влияние эффектов экранирования и проникновения электронов к ядру на характер изменения атомных и ионных радиусов *d*-элементов в периодах и подгруппах. *d*- и *f*-Сжатие. Характер изменения в периодах и подгруппах энергии ионизации атомов *d*-элементов. Влияние лантаноидного сжатия на свойства *d*-элементов VI периода. Влияние степени окисления на кислотно-основные свойства соединений *d*-элементов. Сходство и различие свойств *d*-элементов и *s*- и *p*-элементов.

Следует уметь. 1. В общем характеризовать строение атомов *d*-элементов и отличия их от *s*- и *p*-элементов. 2. Записывать с помощью формул электронные конфигурации атомов и ионов *d*-элементов в зависимости от их положения в периодической системе. 3. Анализировать зависимость атомного радиуса и энергии ионизации (E_1 , E_2 , E_3) в ряду Sc – Zn от порядкового номера элемента. 4. Оценивать изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов *d*-элемента с ростом его степени окисления.

1. Приведите электронные конфигурации атомов элементов ряда Sc – Zn.

а) Какие орбитали и электроны *d*-элементов являются валентными? Чем это объясняется?

б) Почему для *d*-элементов характерно разнообразие степеней окисления?

в) Как изменяется в ряду Sc – Zn высшая степень окисления?

2. Для ряда Ca – Ga (по данным приложения 8) постройте график зависимости энергии ионизации E_1 атомов от атомного номера элемента.

а) Как объяснить общую тенденцию к возрастанию значения энергии ионизации E_1 в ряду Ca – Ga с ростом атомного номера элемента?

б) Почему монотонное изменение значений E_1 в ряду Ca – Ga нарушается наиболее заметно при переходе от Cr к Mn и от Cu к Zn?

3. Постройте для ряда Ca – Ga график зависимости энергии ионизации E_2 атомов от порядкового номера элемента.

а) У каких элементов значения E_2 резко отличаются от значений соседних элементов? Какую электронную конфигурацию имеют их однозарядные ионы?

4. Постройте для ряда Ca – Ga график зависимости энергии ионизации E_3 атомов от порядкового номера элемента.

а) У каких соседних элементов значения E_3 резко различаются? Какую электронную конфигурацию имеют их двухзарядные ионы?

б) Как объяснить происхождение характерных максимумов на каждой кривой графиков заданий 2, 3 и 4?

5. Какова электронная конфигурация ионов, отвечающая следующим степеням окисления элементов: Cr (III), Cr (VI), Mn (II), Mn (IV), Mn (VII), Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), Zn (II), Hg (II), Sc (III), Ti (IV)?

6. Для $3d$ -элементов III – VII групп приведите формулы их оксидов, отвечающих высшей степени окисления.

7. Как влияет степень окисления d -элемента на кислотно-основные свойства его оксидов и гидроксидов? При ответе рассмотрите оксиды и гидроксиды Cr (II), Cr (III), Cr (VI), которые по кислотно-основным свойствам аналогичны оксидам и гидроксидам Mg (II), Al (III), S (VI) соответственно.

8. Каков характер изменения силы кислот в ряду H_4TiO_4 – H_3VO_4 – H_2CrO_4 – $HMnO_4$? Ответ обоснуйте. Приведите значения K_a , кислот.

9. Составьте уравнения реакций образования K_2TiO_3 , KVO_3 , K_2CrO_4 и $KMnO_4$ при взаимодействии TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 и Mn_2O_7 с KOH.

Каков характер изменения кислотных свойств оксидов в ряду TiO_2 – V_2O_5 – CrO_3 – Mn_2O_7 , если при их взаимодействии с KOH (κ) изменение энергии Гиббса составляет в расчете на 1 моль KOH – 60, –100, –120 и –175 кДж?

10. Постройте графики зависимости температуры плавления $T_{пл}$ и кипения $T_{кип}$ (см. приложение 18), энтальпии атомизации $\Delta H_{ат}$ (или $\Delta H_{f,298}^\circ$ газообразного металла по приложению 16) металлов ряда Cs – Hg. Объясните ход кривых.

Глава 10

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1. Общие положения

Важнейшие понятия. Комплексы переходных металлов. Комплексообразователь. Лиганды. Номенклатура координационных соединений.

Следует уметь. 1. Характеризовать состав комплексных соединений. Определять понятия: комплексообразователь (центральный атом), лиганд, внешняя и внутренняя сфера комплексного соединения, степень окисления и координационное число комплексообразователя. 2. Классифицировать комплексы по характеру заряда и природе лигандов. 3. Составлять названия комплексных соединений.

1. Приведены примеры комплексных соединений: $K_2[ZnCl_4]$, $[Zn(OH)_4]Cl_2$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cr(NH_3)_3(OH)_2]Cl_3$, $K_3[FeF_6]$.

а) Отметьте внутреннюю (координационную) и внешнюю сферу комплексных соединений, комплексообразователь и лиганды.

б) Определите заряд комплекса, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

в) Какие из соединений содержат катионный комплекс, какие — анионный и какие комплексы электронейтральны?

г) Приведите названия соединений.

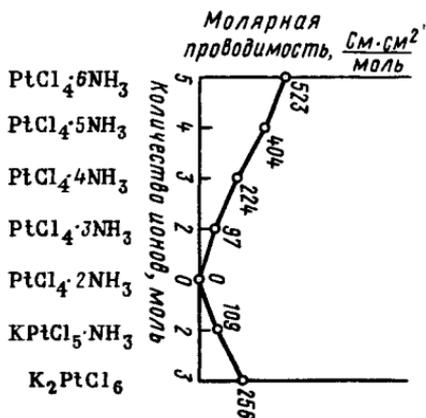


Рис. 72. Молярная электрическая проводимость растворов комплексных соединений платины (IV)

2. Для определения состава внутренней и внешней сферы комплексных соединений проводят качественные реакции на составляющие их ионы и молекулы. Если комплекс достаточно устойчив, то его составные части теряют способность к реакциям, характерным для них в свободном состоянии в растворе. Ионы же, составляющие внешнюю сферу комплексного соединения, в растворе свободны и легко обнаруживаются с помощью качественных реакций.

Для кобальта (III) известны соединения состава: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, в которых координационное число Co (III) равно 6. При действии раствора AgNO_3 на растворы, содержащие 1 моль одного из этих соединений, обнаружено следующее. Из первых двух растворов осаждается 3 моль, из третьего – 2 моль, из четвертого – 1 моль хлорид-ионов.

а) Каков состав координационной сферы комплексного соединения и каково координационное строение этих соединений?

б) Напишите уравнения распада этих соединений на ионы в растворе.

в) Приведите названия рассматриваемых комплексных соединений.

3. Среди физико-химических методов исследования комплексных соединений широко применяется метод измерения молярной электрической проводимости растворов. Обычно определяют проводимость миллимолярных растворов. Если 1 моль соединения распадается на 2 моль ионов, то молярная электрическая проводимость такого раствора составляет примерно 100, на 3 моль ионов – около 250, на 4 моль – около 400, на 5 моль – около $500 \text{ См} \cdot \text{см}^2$.

На рис. 72 приведены результаты измерения электрической проводимости растворов ряда соединений платины (IV).

а) Каково координационное строение соединений?

б) Приведите названия соединений.

§ 2. Описание комплексов с позиций теории валентных связей (ВС)

Важнейшие понятия. Теория валентных связей. Донорно-акцепторный механизм образования связи. Пространственная конфигурация комплексов. Координационное число центрального атома и пространственная конфигурация комплекса (тип полиэдра). Гибридизация валентных орбиталей центрального атома (иона) и пространственная конфигурация комплекса.

Следует уметь. 1. По степени окисления определять электронную конфигурацию комплексообразователя. 2. По числу свободных валентных орбиталей комплексообразователя определять его координационное число и возможный тип гибридизации валентных орбиталей.

4. Сформулируйте основные положения теории валентных связей для объяснения образования и строения комплексных соединений. Чем объясняется особая склонность *d*-элементов образовывать комплексные соединения?

5. Какие полиэдры и типы гибридизации орбиталей отвечают координационному числу комплексообразователя 2, 4, 6?

6. а) По данным приложения 17 постройте график изменения теплоты гидратации в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Ti}^{2+} - \text{V}^{2+} - \text{Cr}^{2+} - \text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ в зависимости от атомного номера элемента.

б) Как изменяется способность к донорно-акцепторному взаимодействию в ряду этих ионов с молекулами воды?

7. Приведены примеры диамагнитных комплексов:

- 1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag Br}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
- 2) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
- 4) $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuBr}_4]^-$
- 5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
- 6) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

а) Определите степень окисления и электронную конфигурацию комплексообразователей.

б) Какой тип гибридизации можно приписать орбиталям центрального атома (ц. а.), принимающим участие в образовании связи, и какова пространственная конфигурация комплексов данного ряда?

в) Полученные данные сведите в таблицу:

Степень окисления ц. а.	Электронная конфигурация ц. а.	Координационное число ц. а.	Тип гибридизации орбиталей ц. а.	Пространственная конфигурация комплекса	Примеры соединений

г) Какие пространственные конфигурации комплексов могут соответствовать диамагнитным ионам с конфигурацией d^{10} , d^8 , d^6 ?

8. Составьте формулы и приведите названия комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно 6, а лигандами являются молекулы H_2O , H_3N и ионы F^- , OH^- .

а) Составьте уравнения реакций взаимодействия амфотерного гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами, имея в виду образование комплексных ионов $\text{Cr}(\text{III})$. Присутствие каких ионов способствует образованию катионных аквакомплексов, анионных гидроксокомплексов?

б) Используя метод ВС, объясните строение этих комплексов, если они содержат по три непарных электрона.

Опыт 1. Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов хрома (III). Получите гидроксид хрома (III) и исследуйте его кислотно-основные свойства. Составьте уравнения реакций.

9. С помощью каких реакций можно превратить амфотерный гидроксид цинка (II) в аква- и гидроксокомплексы $Zn(II)$? Опишите их строение, если координационное число $Zn(II)$ равно 4.

Опыт 2. Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов цинка (II). Получите гидроксид цинка и исследуйте его кислотно-основные свойства. Составьте уравнения реакций.

10. а) Объясните строение аминоккомплексов $Zn(II)$ и $Ag(I)$, если координационные числа последних равны 4 и 2 соответственно.

б) Какой реакцией можно воспользоваться для получения амиакатов?

Опыт 3. Образование аминоккомплексов $Zn(II)$ и $Ag(I)$. К растворам солей $Zn(II)$ и $Ag(I)$ добавьте по каплям раствор аммиака. Объясните образование осадков и их растворение в избытке раствора аммиака. Сравните отношение полученных растворов и растворов солей $Zn(II)$ и $Ag(I)$ к действию щелочи. Дайте объяснения.

11. а) Опишите образование и строение иодидного комплекса ртути (II), если координационное число ее равно 4. Приведите название комплекса.

б) Какой реакцией можно воспользоваться для получения указанного комплекса?

Опыт 4. Образование тетраиодогидраргират (II)-комплекса. К раствору $Hg(NO_3)_2$ по каплям прибавьте концентрированный раствор KI . Объясните образование осадка. Проверьте, образуется ли осадок при действии на полученный раствор щелочи. Для сравнения проверьте взаимодействие $Hg(NO_3)_2$ со щелочью. Составьте уравнения реакций.

12. Напишите уравнение реакции получения и опишите строение иона $[AgCl_2]^-$. Приведите его название.

Опыт 5. Образование дихлороаргентат (I)- комплекса. Исходя из растворов нитрата серебра и хлорида натрия, получите по обменной реакции хлорид серебра. На осадок подействуйте насыщенным раствором хлорида натрия. Составьте уравнения реакций.

Сравните отношение полученного раствора и раствора нитрата серебра к щелочи.

§ 3. Описание комплексов с позиций теории кристаллического поля (КП)

Важнейшие понятия. Теория кристаллического поля. Расщепление d -уровня в поле лигандов. Параметр расщепления. Низко- и высокоспиновые комплексы. Лиганды сильного и слабого поля. Пара- и диамагнитные комплексы. Спектрохимический ряд лигандов.

Следует уметь. 1. Объяснять расщепление энергетического d -уровня в поле лигандов. 2. Составлять энергетическую диаграмму расщепления d -уровня в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов. 3. Распределять электроны иона комплексообразователя по орбиталям в случае высоко- и низкоспиновых комплексов. 4. Распределять важнейшие лиганды в спектрохимический ряд. 5. Анализировать влияние на значение параметра расщепления заряда иона комплексообразователя и природы лиганда и комплексообразователя.

13. Сформулируйте основные положения теории кристаллического поля.

а) Покажите, почему и как снимается вырождение d -уровня в октаэдрическом поле лигандов.

б) Постройте диаграмму энергетических уровней и покажите, как заселены d -орбитали иона-комплексобразователя в следующих случаях: d^4 , октаэдрическое поле, низкоспиновый комплекс; d^7 , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс.

14. Покажите, почему и как расщепляется энергетический d -уровень в тетраэдрическом поле лигандов.

Распределите d -электроны по d -орбиталям иона-комплексобразователя в тетраэдрическом поле в случае высоко- и низкоспинового комплексов.

15. Приведите энергии расщепления d -уровня никеля (II) для его октаэдрических комплексов: $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_6]^{4-}$, $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ (см. приложение 14).

Расположите лиганды в ряд по мере возрастания способности к расщеплению d -уровня и сопоставьте его со спектрохимическим рядом лигандов.

16. Приведите энергии расщепления d -уровня иона Co^{3+} в комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (см. приложение 14) и энергию спаривания d -электронов (энергию межэлектронного отталкивания) иона Co^{3+} .

а) Распределите d -электроны по орбиталиям иона Co^{3+} , находящегося в октаэдрическом поле ионов F^- и молекул NH_3 .

б) Чем объясняется различие свойств рассматриваемых комплексов? Какие это комплексы – высоко- или низкоспиновые, пара- или диамагнитные?

17. а) Постройте график и объясните ход изменения в ряду Ca^{2+} – Zn^{2+} радиуса ионов (см. приложение 7), исходя из характера распределения электронов по верхним и нижним d -орбиталиям ионов в октаэдрическом окружении слабого поля.

б) По данным приложения 17 постройте график изменения в ряду Ca^{2+} – Zn^{2+} энтальпии гидратации. Объясните ход кривой, имея в виду, что при гидратации эти ионы образуют октаэдрические аквакомплексы $\text{Э}(\text{OH}_2)_6^{2+}$.

18. Объясните характер изменения энергии кристаллической решетки дихлоридов в ряду Ca^{2+} – Zn^{2+} (сплошная кривая на рис. 73).

19. Объясните ход кривой на рис. 74, имея в виду, что рассматриваемые трехзарядные ионы образуют октаэдрические аквакомплексы типа $\text{Э}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

20. В ряду однотипных комплексов $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов энергия расщепления увеличивается, например: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (273 кДж/моль) – $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (407 кДж/моль) – $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (477 кДж/моль).

а) Как можно объяснить этот факт?

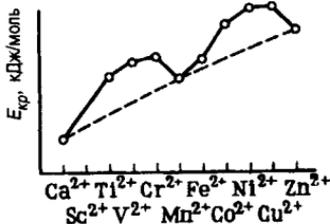


Рис. 73. Изменение энергии кристаллической решетки дихлоридов в ряду CaCl_2 – ZnCl_2

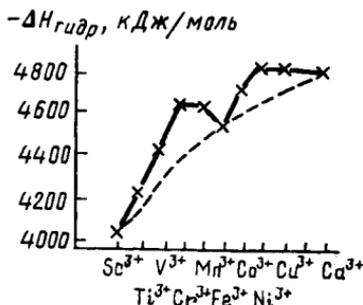


Рис. 74. Изменение энтальпии гидратации ионов в ряду Sc^{3+} – Ga^{3+}

б) Приведите значения энергии расщепления для ионов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Объясните различие значений Δ .

21. Постройте энергетическую диаграмму d -орбиталей иона Ti^{3+} для комплекса $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

а) На какую орбиталь возможен переход электрона при возбуждении – поглощении света?

б) Какова окраска иона $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$, если электронный переход отвечает поглощению энергии $\Delta = 2,48$ эВ? Рассчитайте длину волны поглощаемого света, по приложению 15 установите окраску комплекса.

в) Почему соединения ионов Ti^{4+} , Ca^{2+} и Zn^{2+} бесцветны?

Опыт 6. Влияние электронной конфигурации комплексообразователя на окраску комплекса. В сильно подкисленный раствор соединения титана (IV) внесите гранулу цинка. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что соединение титана (IV) превращается в соединение титана (III) – аквакомплекс $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

22. Почему безводный сульфат меди (II), медный купорос и аммиакат меди (II) имеют разную окраску?

Опыт 7. Влияние природы лиганда на окраску комплексов. Безводный сульфат меди (II) растворите в воде. К полученному раствору прилейте раствор аммиака. Объясните выделение теплоты при растворении CuSO_4 и изменение окраски.

Опыт 8. Сравнение окраски безводных солей и кристаллогидратов. В тигле нагрейте кристаллогидраты $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и получите безводные соли. После охлаждения к солям прилейте по каплям воду. Объясните условия превращения кристаллогидратов в безводные соли и наоборот. Объясните, почему изменяется окраска исследуемых веществ при нагревании и при растворении.

§ 4. Описание комплексов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО)

Важнейшие понятия. Теория молекулярных орбиталей. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей комплекса. Связывающая, разрыхляющая, несвязывающая орбитали, условия их образования. Молекулярные орбитали сигма- и пи-типа, условия их образования. Классификация лигандов по способности к донорно-акцепторному и дативному взаимодействиям.

Следует уметь. 1. Применять основные положения теории молекулярных орбиталей для объяснения строения и свойств комплексных соединений. 2. Изображать схемы перекрывания *s*-, *p*-, *d*-орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для линейного и октаэдрического комплексов без π -связывания. 3. Распределять электроны по молекулярным орбиталям высоко- и низкоспиновых комплексов. 4. Объяснять способность лигандов к донорно-акцепторному и дативному взаимодействию и влияние их природы на параметр расщепления. 5. Объяснять влияние характера распределения электронов по молекулярным орбиталям на пара- и диамагнитные свойства комплексов, их окраску, прочность связи комплексообразователь – лиганд. 6. Сравнивать достоинства и недостатки теорий ВС, КП и МО применительно к комплексам.

23. Сформулируйте основные положения теории молекулярных орбиталей применительно к описанию комплексных соединений.

а) Приведите схемы перекрывания *s*- и *p*- орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для линейного комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей этого комплекса.

в) Сопоставьте описание комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ с позиции теории МО и ВС (см. задание 10).

24. Сформулируйте метод ЛКАО – МО применительно к октаэдрическим комплексам без π -связывания.

а) Приведите схемы перекрывания валентных орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов для октаэдрического комплекса без π -связывания.

б) Постройте приближенную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса без π -связывания.

25. Используя данные заданий 16 и 24, распределите валентные электроны по орбиталям и определите электронную конфигурацию октаэдрических комплексов CoF_6^{3-} и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

а) Электроны каких молекулярных орбиталей обеспечивают химическую связь в этих комплексах?

б) Какой из этих комплексов пара-, а какой диамагнитен; какой низко- и какой высокоспиновый и чем это объясняется?

26. Сопоставьте теорию молекулярных орбиталей, валентных связей и кристаллического поля применительно к диамагнитному комплексу $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ октаэдрического строения.

27. Изобразите типы π -перекрывания π_d -орбиталей центрального атома октаэдрического комплекса с подходящими по симметрии групповыми орбиталями лигандов.

28. а) По какому принципу различают π -донорно-акцепторное и π -дативное взаимодействие центрального атома и лиганда в комплексе?

б) Как влияет на значение параметра расщепления Δ комплекса возможность проявления между комплексообразователем и лигандами π -донорно-акцепторного и π -дативного взаимодействия?

29. Классифицируйте лиганды по их способности проявлять σ -донорные, π -донорные, π -акцепторные свойства. К какому типу относятся лиганды NH_3 , F^- , Cl^- , CN^- , H_2O ?

30. Исходя из способности лигандов проявлять электронодонорные и электроноакцепторные свойства, объясните порядок расположения в спектрохимическом ряду лигандов F^- , Cl^- , NH_3 , CN^- , H_2O .

31. Экспериментально показано, что октаэдрический комплекс $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ диамагнитен.

а) Какие типы донорно-акцепторного взаимодействия возможны между ионом Co^{3+} и ионами CN^- ?

б) Что можно сказать о порядке химической связи $\text{Co} - \text{CN}$ и почему комплекс $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ отличается особой устойчивостью?

§ 5. Химическое равновесие в растворах, содержащих комплексные соединения

Важнейшие понятия. Химическое равновесие. Константа равновесия. Константа нестойкости комплексов в растворе. Константа устойчивости комплекса в растворе. Комплексы катионного и анионного типа. Их ионизация в растворе. Ступенчатая ионизация. Взаимосвязь изменения энергии Гиббса и константы устойчивости комплекса в растворе. Реакции замещения лигандов.

Следует уметь. 1. Выразить уравнением реакции образование и ионизацию комплексов в растворе. 2. Составлять выражение константы образования (константы устойчивости) и константы ионизации (константы нестойкости) комплекса. 3. Рассчитывать значения константы нестойкости (устойчивости) по значениям равновесных концентраций реагентов. 4. Рассчитывать ΔG° по известным значениям $K_{\text{уст}}$ ($K_{\text{нест}}$) и наоборот.

32. Напишите уравнения ионизации $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ в растворе и уравнения ионизации образующихся при этом комплексных ионов.

а) Напишите выражения для общей константы нестойкости и общей константы устойчивости этих комплексов.

б) Приведите значения общей константы нестойкости ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Какой из этих ионов устойчивее и чем это объясняется?

33. Приведите общую константу устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Чему равно изменение энергии Гиббса в стандартных условиях при 25°C для реакции образования этого комплекса из иона Cu^{2+} (р) и молекул H_3N (р)?

34. Напишите выражения для общих констант устойчивости и приведите их значения для комплексов серебра (I) (см. приложение 20).

а) Какой из этих комплексов серебра (I) наиболее и какой наименее устойчив?

б) Составьте уравнения реакций получения рассматриваемых комплексов, исходя из раствора AgNO_3 и взяв в качестве партнеров по реакции растворы H_3N , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 и KCN .

Опыт 9. Получение и сравнение устойчивости комплексов. В трех отдельных пробирках получите аммиакат, тиосульфатный и нитритный комплексы Ag (I). К растворам полученных комплексных соединений приливайте по каплям раствор хлорида натрия. В две пробирки, в которых не выпал осадок, добавьте раствор бромиды калия. И, наконец, в последнюю пробирку без осадка прилейте раствор иодида калия.

Объясните наблюдаемое. При этом учтите различие в значениях общих констант устойчивости комплексов и произведения растворимости галогенидов серебра.

Опыт 10. Растворение осадков за счет процесса комплексобразования. Осадок AgBr , полученный по обменной реакции, разделите на две пробирки. На одну часть подействуйте раствором аммиака, на другую – раствором тиосульфата натрия. Объясните наблюдаемое.

35. Объясните следующий экспериментальный факт. В растворе $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ присутствие ионов Ag^+ с помощью галогенид-ионов обнаружить не удастся. При действии же ионов S^{2-} выпадает осадок Ag_2S .

36. Почему гидроксиды аминоккомплексов *d*-элементов, например $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, являются сильными основаниями, а простые гидроксиды *d*-элементов, например $\text{Ni}(\text{OH})_2$, слабыми основаниями?

Глава 11

d-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте графики зависимости радиусов атомов элементов подгруппы титана (приложение 6) и ионов (приложение 7), энергии ионизации атомов (приложение 8) от атомного номера. Объясните ход кривых.

а) Чем объясняется близость атомных и ионных радиусов циркония и гафния и как это проявляется в характере изменения свойств в ряду $\text{Ti} - \text{Zr} - \text{Hf}$?

б) Какие степени окисления проявляют Ti , Zr и Hf ?

2. Приведите $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta S_{\text{исп}}$ по данным приложения 18 и вычислите температуры плавления и кипения титана, циркония и гафния.

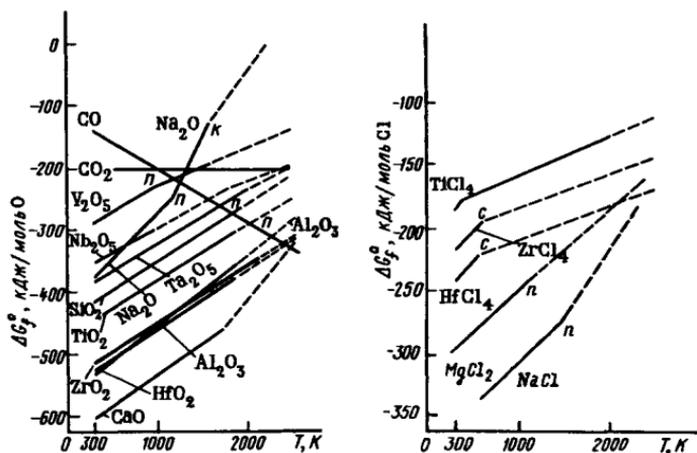


Рис. 75. Зависимость ΔG_f° некоторых оксидов и хлоридов от температуры (см. условные обозначения на рис. 22; *c* – точка сублимации)

а) Как изменяются в подгруппе титана температуры плавления и кипения простых веществ? Постройте график $T = f(Z)$.

б) По данным приложения 16 приведите энтальпии атомизации простых веществ и покажите, как в ряду Ti – Zr – Hf изменяется прочность химической связи.

в) Объясните характер изменения в ряду Ti – Zr – Hf энергии связи, энтальпии атомизации, температур плавления и кипения.

г) Охарактеризуйте механические свойства металлов и их значение для техники.

3. На рис. 75 показана зависимость ΔG_f° диоксидов и тетрагидридов титана и его аналогов от температуры.

а) Как изменяется в ряду Ti – Zr – Hf химическая активность по отношению к кислороду и хлору?

б) Почему в обычных условиях титан, цирконий и гафний химически устойчивы на воздухе и какое значение это имеет для техники?

§ 2. Соединения Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)

4. Сравните характер изменения значений ΔG_f° диоксидов в ряду $\text{CO}_2 - \text{PbO}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{HfO}_2$ (рис. 76). Объясните наблюдаемую закономерность изменения устойчивости высшей степени окисления для *d*- и *p*-элементов IV группы.

5. а) Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов титана (IV) и его аналогов на примере взаимодействия TiO_2 с 1) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и 2) K_2CO_3 при сплавлении.

б) Возможно ли образование соединений типа $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ при взаимодействии $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и TiO_2 с кислотами в водных растворах?

в) Составьте уравнение гидролиза $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, имея в виду образование производных титанила TiO^{2+} (на холоду) и гидроксида титана (IV) (при нагревании).

Опыт 1. Получение сульфата титана (IV) и его гидролиз (т я г а).
Тонкоизмельченный диоксид титана сплавьте с пятикратной массой ди-

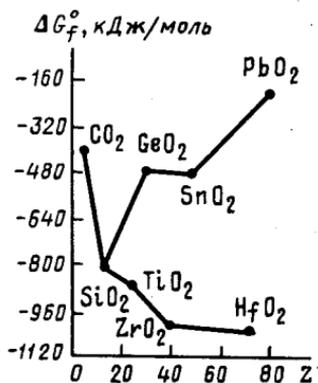


Рис. 76. Зависимость ΔG_f° диоксидов от атомного номера элементов IV группы

сульфата калия в фарфоровом тигле. Плавление ведите осторожно, не допуская сильного улетучивания выделяющегося SO_3 . Одну часть полученного плава растворите в разбавленной серной кислоте, другую обработайте водой при нагревании. Объясните растворение плава в первом случае и образование осадка – во втором.

Опыт 2. Получение оксотитаната (IV) калия и его гидролиз. Стехиометрическую смесь диоксида титана и карбоната калия нагревайте в фарфоровом тигле в муфельной печи при $700 - 800^\circ\text{C}$ до тех пор, пока не получится прозрачный плав. Для отделения плава от тигля еще горячий тигель осторожно опустите в стакан с холодной водой. Плав измельчите и испытайте его отношение к воде. Составьте уравнения реакций.

6. Вычислите ΔG_{298}° образования CaTiO_3 (к) и H_2O (г) при взаимодействии: 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (к) с TiO_2 (к); 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (к) с $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (к).

а) Как должна изменяться химическая активность в ряду $\text{TiO}_2 - \text{TiO}(\text{OH})_2 - \text{Ti}(\text{OH})_4$ и чем это объясняется?

б) Чем обусловлено уменьшение химической активности («старение») гидроксида со временем по сравнению со свежеполученным?

Опыт 3. Получение гидроксида титана (IV) и его свойства. Получите гидроксид, исходя из раствора соединения (катионного производного) титана (IV). Исследуйте отношение гидроксида титана (IV) к разбавленным кислотам, разбавленному и концентрированному раствору щелочи.

Опыт 4. «Старение» осадка гидроксида титана (IV) и изменение его свойств. Получите гидроксид титана (IV) по обменной реакции. Образовавшуюся смесь осторожно прокипятите. После охлаждения пробирку проверьте действие на осадок разбавленных кислот. Наблюдаемое сравните с результатами опыта 3.

Опыт 5. Исследование кислотно-основных свойств гидроксида циркония (IV). Получите гидроксид циркония (IV). Осадок разделите на три части. Исследуйте отношение осадка к разбавленным кислотам и раствору щелочи. Часть осадка осторожно нагрейте и после охлаждения испытайте на растворимость в разбавленной соляной кислоте. Сравните и объясните наблюдения опытов 3, 4, 5.

7. Обобщая ответ на задание 6 и наблюдения опытов 4 и 5, объясните, почему по обменным реакциям не получают гидроксиды состава $\text{Э}(\text{OH})_4$, а образуются соединения типа $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$?

8. Опишите строение перовскита и ильменита.

а) Почему оксотитанаты (IV) *d*-элементов со структурой типа ильменита (MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3) относятся к смешанным оксидам?

б) В каких областях техники применяются оксотитанаты (IV)?

9. Опишите химическую связь в молекулах ЭNa_4 с позиций теории МО. Какова роль π -связывания в стабилизации этих молекул?

10. Вычислите ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции окисления газообразным иодом кристаллического титана до $\text{TiI}_4(\text{г})$.

Объясните теоретически и опишите практическое осуществление иодидного метода очистки металлов.

11. Рассчитайте ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакций получения 1 моль TiCl_4 (ж) при взаимодействии: 1) TiO_2 и HCl (г); 2) TiO_2 , Cl_2 и С (графит).

а) Какая из этих реакций термодинамически более вероятна и чем это объясняется? (Сравните получение SiCl_4 , BCl_3 из оксидов.)

б) Составьте уравнение реакции получения ЭF_4 из ЭO_2 .

12. Экспериментально установлено, что по устойчивости галогенокомплексы титана (IV) и его аналоги располагаются в следующий ряд: $\text{ЭF}_6^{2-} \gg \text{ЭCl}_6^{2-} > \text{ЭBr}_6^{2-} > \text{ЭI}_6^{2-}$.

Почему при действии на диоксид титана фтороводородной кислоты наблюдается энергичное растворение и сильное разогревание, а при действии соляной кислоты заметного химического взаимодействия не происходит?

13. На рис. 77 приведена диаграмма плавкости системы $\text{KCl} - \text{ZrCl}_4$. Какое соединение образуется в этой системе и почему?

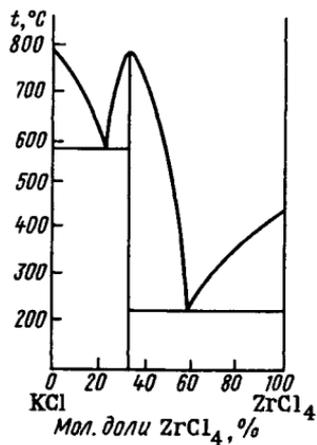


Рис. 77. Диаграмма плавкости системы $\text{KCl} - \text{ZrCl}_4$

Опыт 6. Получение гексахлоротитанат (IV)-ионов (т я г а). К охлажденному ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (смесью соли со снегом) концентрированному раствору HCl прилейте несколько капель концентрированного раствора TiCl_4 . Через охлаждаемую смесь пропустите ток сухого хлороводорода. Объясните возникновение желто-оранжевого окрашивания. К раствору добавьте NH_4Cl . Объясните выпадение желтого осадка.

14. Приведите принципиальную схему гидролиза TiCl_4 .

а) Как влияют повышение температуры и увеличение pH на характер продуктов гидролиза?

б) Можно ли получить TiCl_4 в водной среде? Ответ обоснуйте.

Опыт 7. Гидролиз тетрахлорида титана (т я г а). а) Откройте склянку с TiCl_4 . Объясните образование тумана.

б) К раствору TiCl_4 , подкисленному соляной кислотой, прилейте воды. Затем раствор прокипятите. Объясните результат опыта.

Опыт 8. Гидролиз тетрахлорида циркония. В фарфоровую чашку поместите кристаллы ZrCl_4 . Объясните, почему ZrCl_4 «дымит» на воздухе.

15. В системе LiF (т.пл. $848\text{ }^{\circ}\text{C}$) – ZrF_4 (т.пл. $912\text{ }^{\circ}\text{C}$) обнаружены соединения состава Li_2ZrF_6 (т.пл. $570\text{ }^{\circ}\text{C}$), Li_3ZrF_7 (т.пл. $640\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Li_4ZrF_8 (т.пл. $464\text{ }^{\circ}\text{C}$). Постройте упрощенную диаграмму плавкости этой системы.

16. Приведите уравнения полуреакций и стандартные электродные потенциалы систем Ti^{3+}/Ti , $\text{ZrO}^{2+}/\text{Zr}$, $\text{HfO}^{2+}/\text{Hf}$.

а) Почему титан, цирконий и гафний при обычных условиях не взаимодействуют ни с водой, ни с разбавленными серной и соляной кислотами, а в присутствии ионов F^- взаимодействуют даже с такими слабыми кислотами, как уксусная?

б) Как объяснить, что эти металлы легче всего растворяются в плавиковой кислоте и в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$?

Опыт 9. Депассивация титана в присутствии фторид-ионов (т я г а). На порошок титана подействуйте разбавленной уксусной кислотой. Обратите внимание на отсутствие взаимодействия. Добавьте в пробирку немного NH_4F . Объясните результат опыта.

17. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при 1000 K в реакциях восстановления ZrO_2 (к) и ZrCl_4 (г) магнием до металлического циркония по следующим данным:

	Mg (ж)	ZrO ₂ (к)	MgO (к)	ZrCl ₄ (r)	MgCl ₂ (ж)
ΔG_{1000}° кДж/моль.	-6,3	-903,7	-493,9	-740,6	-481,8

а) Какая из указанных реакций термодинамически более вероятна и является основным способом получения циркония в промышленности?

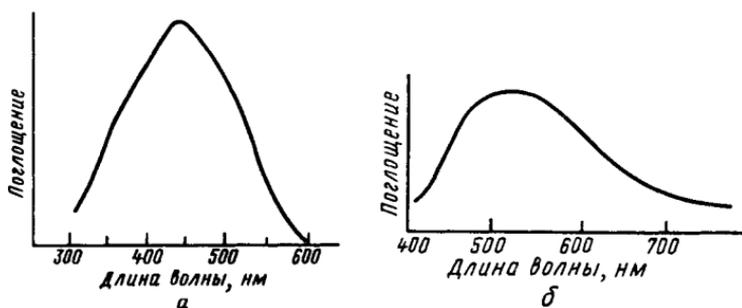
б) На каких реакциях основаны методы получения титана? Почему для получения Ti, Zr и Hf углетермический метод не используется?

18. Для титана (IV) характерно образование окрашенных октаэдрических комплексов иона $Ti(O_2)^{2+}$ (пероксотитанил-иона): в присутствии серной кислоты – $[Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}$, соляной – $[Ti(O_2)(Cl_4)]^{2-}$. Длина волны максимального поглощения света комплексов пероксотитанил-иона соответствует 435 нм (рис. 78, а).

а) Определите окраску комплексов иона $Ti(O_2)^{2+}$.

б) Образование этих пероксокомплексов можно использовать для аналитического обнаружения в растворах как соединений Ti (IV), так и пероксида водорода. Определению мешают фторид-ионы. Исчезновение окраски при добавлении NH_4F служит дополнительным доказательством присутствия в растворе производного Ti (IV). Какой реакции обязано исчезновение окраски?

О п ы т 10. **Образование комплексов иона $[Ti(O_2)]^{2+}$. Качественная реакция на соединения Ti (IV).** К нескольким каплям раствора сульфата титанила, подкисленного серной кислотой, добавьте 2 – 3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Объясните появление оранжево-желтой окраски и ее исчезновение при добавлении NH_4F .



Р и с . 78. Спектры поглощения ионов TiO_2^{2+} (а) и $Ti(OH)_2^{3+}$ (б)

§ 3. Соединения Ti (III)

19. На рис. 78, б приведена кривая поглощения комплекса $Ti(OH_2)_6^{3+}$ в видимой части электромагнитного спектра.

а) Составьте энергетическую диаграмму орбиталей этого октаэдрического комплекса и объясните, каким электронным переходом обусловлено возникновение максимума поглощения (рис. 78, б)?

б) Какую окраску имеет ион $Ti(OH_2)_6^{3+}$ (см. приложение 15)?

в) Какую окраску должны иметь растворы соединений Ti (IV) в кислой среде?

20. В спектре титано-цезиевых квасцов $Cs_2SO_4 \cdot Ti_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ длина волны максимального поглощения света соответствует 500 нм.

а) Какую окраску имеют кристаллы этих квасцов?

б) Присутствие каких структурных единиц (комплексов) обуславливает наблюдаемую окраску кристаллов?

21. В зависимости от природы лиганда соединения Ti (III) имеют красно-фиолетовую окраску разных оттенков: $Ti(OH_2)_6^{3+}$ – фиолетовый, $Ti(OH)_3$ – вишнево-красный, TiF_3 – пурпурно-красный, TiF_6^{3-} – фиолетовый, $TiCl_3$ – фиолетовый, $TiBr_3$ – красно-фиолетовый.

Объясните близость окрасок этих веществ. Учтите, что энергия расщепления октаэдрических комплексов (структурных единиц) титана (III) с лигандами Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , OH_2 составляет 208 – 240 кДж/моль.

22. Приведите примеры реакций получения соединений Ti (III).

Опыт 11. Получение производных $Ti(OH_2)_6^{3+}$. а) В подкисленный раствор соединения титана (IV) бросьте 2 – 3 кусочка гранулированного цинка. Объясните изменение окраски раствора. Полученный раствор быстро перелейте в другую пробирку, закройте пробкой и сохраните для следующего опыта.

б) На порошок титана действуйте разбавленной серной или соляной кислотой. Отметьте отсутствие взаимодействия. Объясните появление окраски раствора при нагревании.

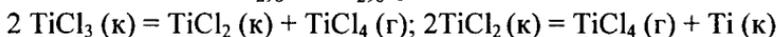
23. Известны три гидратных изомера состава $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Один из них фиолетового, два других – зеленого цвета разных оттенков. При действии на растворы первого, второго и третьего изомера раствором $AgNO_3$ в осадок выпадает 3, 2 и 1 моль $AgCl$ в расчете на 1 моль соответствующего изомера. Каков состав внутренней и внешней сфер изомеров?

24. Приведите уравнения полуреакций и стандартные окислительные потенциалы систем $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в кислой среде. Изменится ли окраска при смешивании подкисленных растворов TiCl_3 и KMnO_4 ?

О п ы т 12. **Восстановительные свойства соединений титана (III).**
а) К ранее полученному раствору соединений Ti (III) приливайте по каплям раствор KMnO_4 . Составьте уравнения реакций.

б) Получите по обменной реакции гидроксид Ti(III) . Осадок осторожно перемешивайте стеклянной палочкой. Составьте уравнения реакций.

25. Вычислите ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакций



а) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет протекание данных реакций и чем это обусловлено?

б) Вычислите температуру процессов при $p_{\text{TiCl}_4} = 101,325 \text{ кПа}$.

Какой из хлоридов диспропорционирует при более высокой температуре?

26. Как изменяются кислотно-основные свойства однотипных соединений с повышением степени окисления титана в рядах: $\text{TiO} - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$; $\text{Ti(OH)}_2 - \text{Ti(OH)}_3 - \text{Ti(OH)}_4$; $\text{TiCl}_2 - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_4$? Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений соответствующих реакций.

О п ы т 13. **Исследование кислотно-основных свойств гидроксида титана (III).** Получите гидроксид Ti (III) и установите возможность его взаимодействия с кислотами и щелочами.

27. При действии фторида водорода на титан при нагревании образуется фторид титана. Согласно рентгеноструктурному исследованию кристаллы его относятся к структурному типу ReO_3 . Исследование магнитной восприимчивости свидетельствует о том, что соединение парамагнитно (один неспаренный электрон на один атом Ti). Какой фторид титана образовался? Напишите уравнение реакции.

28. В зависимости от условий получения оксиды титана имеют состав $\text{TiO}_{0,0-0,5}$, $\text{TiO}_{0,88-1,20}$, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 ($\text{TiO}_{1,75}$), Ti_5O_9 ($\text{TiO}_{1,80}$), Ti_6O_{11} ($\text{TiO}_{1,833}$) и т.д. до TiO_2 . Как изменяется доля металлической и ковалентной составляющей связи по мере увеличения содержания кислорода в оксидах и как это сказывается на их электрической проводимости?

29. Опишите строение TiF_3 , Ti_2O_3 , TiCl_3 , TiO , TiF_2 , TiCl_2 , имея в виду, что к. ч. Ti (III) и Ti (II) равно 6.

Глава 12

d -ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте графики зависимости радиусов атомов и ионов Э^{5+} , энергий ионизации от атомного номера элемента подгруппы ванадия. Объясните ход кривых.

а) Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов ниобия и тантала и как это сказывается на характере изменения свойств в ряду V – Nb – Ta?

б) Какие степени окисления наиболее характерны для ванадия, ниобия и тантала? Как изменяется устойчивость высшей степени окисления в ряду V – Nb – Ta?

в) Почему Nb и Ta в природе находятся совместно в одних и тех же минералах? Приведите основные минералы ванадия, ниобия и тантала.

2. Как изменяются энтальпии плавления и возгонки, температуры плавления и кипения, плотности металлов в ряду V – Nb – Ta и чем это объясняется?

3. а) Выясните термодинамическую возможность получения ванадия, ниобия и тантала из оксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$ металлотермическим способом (см. рис. 75). Какие металлотермические реакции используются для получения этих металлов из оксидов?

б) Почему для получения чистого ванадия углетермический метод не применяется?

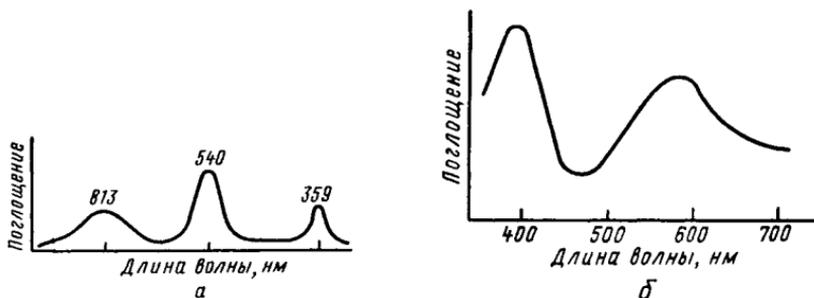
в) Какой из галогенидов целесообразнее использовать для получения ванадия термическим разложением соединения, если

	VF_2 (к)	VCl_2 (к)	VBr_2 (к)	VI_2 (к)
ΔG_f° , кДж/моль.	-791	-406	-389	-264

§ 2. Соединения V (II)

4. Какое координационное число наиболее характерно для ионов $3d$ -элементов с электронной конфигурацией d^3 ?

а) Составьте диаграмму энергетических уровней и распределите валентные электроны по σ -молекулярным орбиталям октаэдрических комплексов (структурных единиц) $\text{V}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{V}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, VF_6^{4-} .



Р и с . 79. Спектры поглощения ионов $V(OH_2)_6^{2+}$ (а) и $V(OH_2)_6^{3+}$ (б)

б) Опишите строение и агрегатное состояние в обычных условиях оксида, фторида, хлорида, гидроксида ванадия (II).

5. На рис. 79 изображен спектр поглощения комплекса $V(OH_2)_6^{2+}$.

а) Какую окраску имеет аквакомплекс?

б) Каким образом координированы молекулы воды в кристаллах $VSO_4 \cdot 7H_2O$, $M_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^1 - K^+, Na^+, NH_4^+$) и какова окраска указанных кристаллогидратов?

О п ы т 1. Получение соединений V (II), V (III), V (IV). К насыщенному раствору ванадата (V) аммония (или его взвеси в воде) прибавьте концентрированную соляную кислоту и несколько гранул цинка. Наблюдайте последовательное изменение окраски раствора от бесцветной через голубую, зеленую к фиолетовой. Часть растворов различных окрасок отделите в пробирки и оставьте для последующих опытов. Напишите уравнения протекающих процессов, имея в виду, что ион VO_3^- последовательно восстанавливается в комплексы $[VO(OH_2)_5]^{2+}$, $[V(OH_2)_6]^{3+}$, $[V(OH_2)_6]^{2+}$. Какому комплексу соответствует фиолетовая окраска?

6. Каковы кислотно-основные свойства оксида и гидроксида ванадия (II)? Правильность ответа проверьте, проделав следующий опыт.

О п ы т 2. Получение и исследование кислотно-основных свойств гидроксида ванадия (II). Исходя из фиолетового раствора, полученного в опыте 1, по обменной реакции получите гидро-

кислород ванадия (II) и установите его кислотные-основные свойства. Учтите, что частичное растворение осадка в избытке щелочи связано с амфотерностью гидроксида цинка. (Ионы Zn^{2+} образовались при окислении металлического цинка в опыте 1.)

7. Приведите уравнения полуреакций и стандартные окислительные потенциалы в кислой среде систем V^{3+}/V^{2+} , MnO_4^-/Mn^{2+} , O_2/H_2O .

а) Будет ли изменяться состояние окисления ванадия +2 в растворе при действии кислорода воздуха или раствора $KMnO_4$?

б) Почему кислые растворы соединений V (II) со временем изменяют свою окраску (в отсутствие воздуха)?

Опыт 3. Восстановительные свойства ванадия(II). К раствору соединения ванадия (II) прибавьте по каплям раствор манганата (VII) калия. Составьте уравнения реакций.

§ 3. Соединения V (III)

8. Какое координационное число наиболее характерно для ванадия в степени окисления +3?

а) Распределите электроны по орбиталям октаэдрических комплексов (структурных единиц) $V(OH_2)_6^{3+}$, VCl_6^{3-} , $V(NH_3)_6^{3+}$, VF_6^{3-} .

б) Опишите строение V_2O_3 , VF_3 , VCl_3 .

9. а) По спектру поглощения комплекса $[V(OH_2)_6]^{3+}$ (рис. 79, б) определите его окраску.

б) Сравните рис. 79, а и 79, б. Почему максимум поглощения в спектре иона $V(OH_2)_6^{3+}$ смещается в коротковолновую область по сравнению с ионом $V(OH_2)_6^{2+}$?

в) Какой из растворов, полученных в опыте 1, отвечает иону $V(OH_2)_6^{3+}$?

г) Каким способом координированы молекулы воды в кристаллах $VCl_3 \cdot 6H_2O$, $RbV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и какова окраска этих кристаллогидратов?

Опыт 4. Получение производных ванадия (III). К подкисленному серной кислотой насыщенному раствору ванадата (V) аммония прилейте раствор иодида калия. Объясните происходящие изменения. Выделившийся иод извлеките бензолом (или свяжите тиосульфатом) и установите окраску аквакомплекса ванадия (III).

10. На рис. 80 приведена диаграмма плавкости системы CsCl – VCl₃.

а) Какие кислотно-основные свойства проявляет VCl₃ при взаимодействии с CsCl и какие соединения при этом образуются?

б) Опишите строение комплексов, образующихся в системе.

в) Как объяснить изменение устойчивости соединений в ряду Na₃VCl₆ – K₃VCl₆ – Rb₃VCl₆ – Cs₃VCl₆? Энтальпии образования этих соединений из бинарных хлоридов следующие:

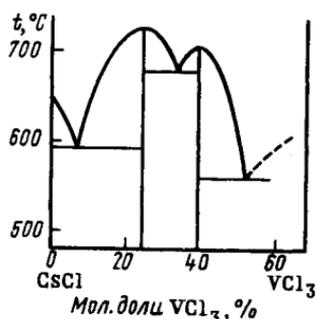


Рис. 80. Диаграмма плавкости системы CsCl–VCl₃

	Na ₃ VCl ₆	K ₃ VCl ₆	Rb ₃ VCl ₆	Cs ₃ VCl ₆
ΔH_{298}° , кДж/моль.....	-25,5	-60,2	-82,8	-86,6

§ 4. Соединения V (IV)

11. Объясните строение VO₂ и VCl₄ и их агрегатное состояние в обычных условиях.

12. Длины связей V – O и V – OH₂ в ионе [VO(OH₂)₅]²⁺ равны соответственно 0,167 и 0,23 нм.

а) Опишите строение этого иона.

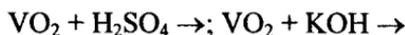
б) Используя результаты опыта 1, укажите, какая окраска присуща иону [VO(OH₂)₅]²⁺.

13. Составьте уравнения реакций получения производных ванадия (IV) из соединений ванадия (V) и ванадия (III).

Опыт 5. Получение производных V(IV) из соединений V(V) (т а г а). В сухую пробирку внесите оксид ванадия (V) и прилейте 1 – 2 мл концентрированной соляной кислоты. Экспериментально докажете выделение хлора. Напишите уравнение происходящей реакции, имея в виду образование хлорида ванадила.

14. Для ванадия (IV) известны как катионные, так и анионные комплексы.

а) Каковы кислотно-основные свойства VO_2 ? Закончите уравнения реакций



имея в виду, что образовались $[\text{VO}(\text{OH})_5]^{2+}$ и $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$.

б) Составьте уравнение гидролиза VCl_4 и VOCl_2 .

Опыт 6. Получение и свойства $\text{VO}(\text{OH})_2$. К раствору $[\text{VO}(\text{OH})_5]\text{Cl}_2$, полученному в опыте 1, прилейте по каплям разбавленный раствор щелочи до образования осадка $\text{VO}(\text{OH})_2$. Испытайте действие на осадок избытка щелочи и кислоты. Составьте уравнение реакций.

Опыт 7. Гидролиз VCl_4 . Откройте банку с VCl_4 . Объясните результат опыта.

§ 5. Соединения V(V), Nb(V) и Ta(V)

15. Приведите примеры оксидов, оксогалогенидов и галогенидов и отвечающих им комплексов V(V), Nb(V) и Ta(V). Каковы кислотно-основные свойства бинарных и трехэлементных соединений Э(V)? Ответ обоснуйте примерами реакций.

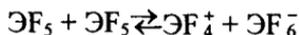
16. Ниже приведены некоторые сведения о пентагалогенидах:

	VF_5 (к)	NbF_5 (к)	NbCl_5 (к)	TaF_5 (к)	TaCl_5 (к)
Т. пл., °С.	19,5	80	205	95,1	217
Т. кип., °С.	48,3	233	254	230	240
S_{298}° , Дж/К · моль.	192	157	226	170	238
$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль.	-1481	-1814	-798	-1904	-858

а) Опишите строение пентагалогенидов и объясните их агрегатное состояние в обычных условиях.

б) Почему свойства одготипных пентагалогенидов ниобия и тантала близки?

17. Фториды ЭF_5 ($\text{Э} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) в расплаве диссоциируют на ионы:



что позволяет применять их в качестве неводных растворителей. Какие соединения образуются при растворении KF и PF₅ в ЭF₃? Какие кислотно-основные свойства проявляет при этом ЭF₃?

18. Экспериментально установлены следующие ряды устойчивости комплексов: $\text{VF}_6^{3-} \gg \text{VCl}_6^{3-} > \text{VBr}_6^{3-} > \text{VI}_6^{3-}$; $\text{NbF}_6^- \gg \text{NbCl}_6^- > \text{NbBr}_6^- > \text{NbI}_6^-$; $\text{TaF}_6^- \gg \text{TaCl}_6^- > \text{TaBr}_6^- > \text{TaI}_6^-$.

Почему оксиды Nb₂O₅ и Ta₂O₅ не взаимодействуют с соляной кислотой, но легко растворяются во фтороводородной кислоте?

19. Приведите уравнения соответствующих полуреакций и стандартные потенциалы φ° в кислой среде для систем VO₂⁺/V, Nb₂O₅/Nb и Ta₂O₅/Ta.

а) Почему, несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов, эти металлы при обычных условиях не взаимодействуют ни с водой, ни с разбавленной серной кислотой?

б) Почему металлы легче всего растворяются во фторводородной кислоте или смеси фторводородной и концентрированной азотной кислоты?

в) При взаимодействии ниобия с 30%-ным раствором HF образуется комплексный ион [NbOF₅]²⁻. При более высоких концентрациях HF получается ион [NbF₆]⁻ и при растворении в безводной HF может образоваться [NbF₇]²⁻. Составьте уравнения соответствующих реакций.

г) Какие условия необходимо создать для перевода ванадия, ниобия и тантала в ионы ЭO₄³⁻?

20. Вычислите ΔG₂₉₈° реакции разложения NH₄VO₃ (к) с образованием оксида ванадия (V) и газообразных H₃N и H₂O, если ΔH₂₉₈° = 215,8 кДж/моль V₂O₅, ΔS₂₉₈° = 423,7 Дж/(К · моль) V₂O₅.

а) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет направление протекания процесса и почему? Какие условия необходимы для протекания процесса?

б) При какой температуре парциальное давление газообразных продуктов разложения NH₄VO₃ достигает 101,325 кПа?

Опыт 8. Получение оксида ванадия (V) термическим разложением NH_4VO_3 (т я г а). В фарфоровой чашке при постоянном помешивании стеклянной палочкой прокалите небольшую массу NH_4VO_3 . (Нагревание проводите на песчаной бане до образования вещества оранжево-красного цвета, не допускайте почернения осадка.) Определите, какой газ выделяется. После охлаждения полученный продукт перенесите в пробирку и сохраните для дальнейших опытов. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Кислотно-основные свойства оксида ванадия (V). а) В две пробирки с дистиллированной водой прибавьте по несколько капель раствора фиолетового лакмуса. В одну из них внесите несколько крупинок V_2O_5 . Составьте уравнения реакций.

б) В две пробирки внесите по несколько крупинок V_2O_5 . В первую прибавьте 1 – 2 мл разбавленного раствора щелочи, во вторую – концентрированной серной кислоты и нагрейте. Составьте уравнения реакций.

21. С помощью уравнений реакций опишите следующие наблюдения. Для получения чистого оксида ванадия (V) технический

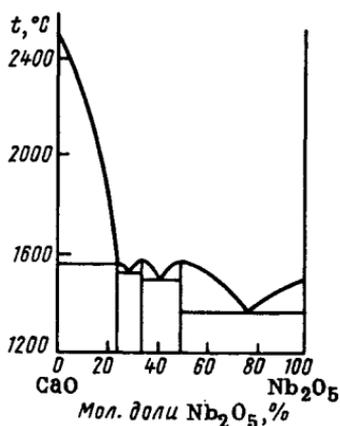


Рис. 81. Диаграмма плавкости системы $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$

продукт $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ растворяют в щелочи, затем раствор обрабатывают избытком хлорида аммония. После охлаждения из раствора выделяют кристаллы, которые при термическом разложении образуют оксид ванадия (V).

22. На рис. 81 показана диаграмма плавкости системы $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

а) Какие соединения обнаруживаются в этой системе?

б) Объясните строение NaNbO_3 ,

NaTaO_3 (структурный тип перовскита) и $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ (структурный тип рутила). Какие из этих соединений следует рассматривать как смешанные оксиды?

23. Для ванадия (V) характерно образование окрашенных пероксованадат (V)-ионов $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$, $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, $[\text{VO}(\text{O}_2)_3]^{3-}$ при действии на VO_3^- пероксидом водорода. Опишите строение этих ионов.

Опыт 10. Получение пероксокомплексов ванадия (V). (Качественная реакция на оксованадат (V)-ион.) В две пробирки с V_2O_5 прибавьте соответственно воду и концентрированный раствор щелочи. Затем по каплям прибавляйте в каждую пробирку 3%-ный раствор пероксида водорода. Объясните изменение окраски, предполагая образование в первой пробирке ионов $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ (желтого цвета), во второй пробирке ионов $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ (сине-фиолетового цвета).

24. Как изменяются кислотно-основные свойства соединений с увеличением степени окисления ванадия в рядах: $\text{VO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$; $\text{V}(\text{OH})_2 - \text{V}(\text{OH})_3 - \text{VO}(\text{OH})_2 - \text{HVO}_3$; $\text{VF}_2 - \text{VF}_3 - \text{VF}_4 - \text{VF}_5$? Ответ обоснуйте примерами уравнений реакций.

§ 6. Кластерные соединения Nb и Ta

25. Из раствора $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ и $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$ при действии раствором AgNO_3 осаждается только 2 моль ионов Cl^- в расчете на 1 моль растворенного хлорида.

а) Опишите строение галогенидов состава $\text{Э}_6\text{Hal}_{14}$ ($\text{ЭHal}_{2,33}$) и объясните указанный экспериментальный факт.

б) Чем объяснить, что кластерные соединения наиболее характерны для Nb и Ta и мало характерны для V?

в) Приведите известные вам кластерные соединения Nb и Ta и объясните их свойства.

Глава 13

d-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Проанализируйте (лучше графически) зависимость атомных и ионных радиусов, энергии ионизации атомов от атомного номера элементов в подгруппе хрома.

2. Какие степени окисления проявляют Cr, Mo и W? Исходя из общих закономерностей химии d-элементов, покажите, как в ряду Cr–Mo–W изменяется устойчивость высшей степени окисления.

3. Постройте график изменения энтальпии атомизации, плавления и кипения и температур плавления и кипения в ряду металлов Cr–Mo–W. Объясните ход кривых.

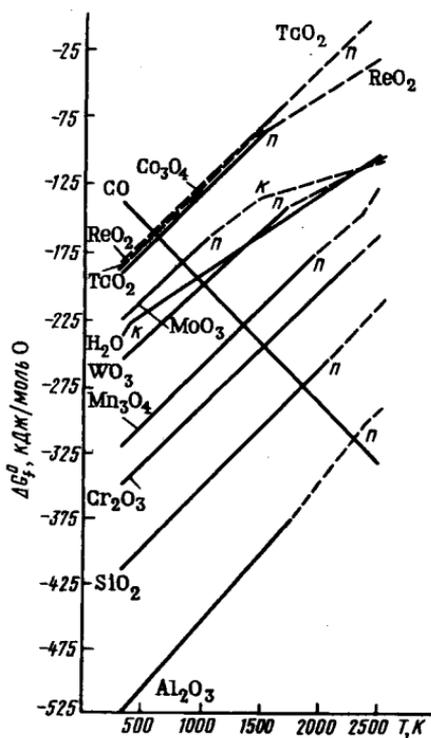


Рис. 82. Зависимость ΔG_f^0 некоторых оксидов от температуры

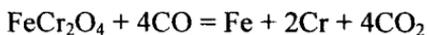
4. На рис. 82 показана зависимость энергии Гиббса образования некоторых оксидов от температуры.

а) Какие из простых веществ, образующих приведенные на диаграмме оксиды, можно использовать для получения хрома из Cr_2O_3 , и вольфрама из WO_3 ?

б) Какими способами получают в промышленности хром, молибден и вольфрам?

в) Что такое феррохром, ферромolibден, ферровольфрам? Как в промышленности получают феррохром?

5. Вычислите ΔG_{298}^0 процесса



а) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет осуществление этой реакции и при каких условиях она возможна?

б) Как называют образующийся при восстановлении хромистого железняка сплав?

в) Какое практическое применение имеют феррохром, ферромolibден, ферровольфрам?

6. По данным приложения 25 обсудите возможность и условия превращения хрома, молибдена и вольфрама в соединения в водном растворе.

а) Как относится хром к разбавленным серной и соляной кислотам? В обоснование ответа приведите φ_{298}° для системы Cr^{3+}/Cr и уравнение реакции.

б) Почему молибден и вольфрам легче всего взаимодействуют со смесью кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$?

в) В чем заключается сущность пассивирования металлов? Как относится хром к концентрированным азотной и серной кислотам?

Опыт 1. Отношение металлов к кислотам и щелочам. а) На хром подействуйте разбавленными соляной и серной кислотами на холоду и при нагревании. Объясните наблюдаемое.

б) Кусочек хрома опустите на 1–2 мин в концентрированную азотную кислоту. Кислоту слейте, металл промойте водой. После этого испытайте отношение хрома к разбавленной соляной кислоте. Объясните, почему химическая активность хрома уменьшилась по сравнению с опытом а). Какие свойства хрома позволяют использовать его для электролитического покрытия металлов?

в) Испытайте действие кислот на вольфрамовую проволоку.

г) Испытайте отношение к щелочам хрома, молибдена, вольфрама.

§ 2. Соединения $\text{Cr}(0)$, $\text{Mo}(0)$ и $\text{W}(0)$

7. а) Экспериментально показано, что гексакарбонил хрома – диамагнитное соединение; его молекула имеет форму октаэдра с атомом хрома в центре; эффективный заряд на атоме хрома положительный ($\delta = 0,4+$), межъядерное расстояние d_{CO} в карбониле больше (0,116 нм), чем в свободной молекуле CO (0,113 нм). Объясните эти факты.

б) Какое практическое значение имеют карбонилы хрома, молибдена и вольфрама?

§ 3. Соединения Cr(II), Mo(II) и W(II)

8. Приведите электронные конфигурации комплексов $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

а) Определите, какие это комплексы – высоко- или низкоспиновые, пара- или диамагнитные.

б) Почему высокоспиновые октаэдрические комплексы (структурные единицы) хрома (II) имеют тетрагональное искажение (две из связей одной длины, четыре остальные – другой)? Опишите строение CrCl_2 ($d_{\text{CrCl}} = 0,239$ нм и $0,290$ нм).

9. В спектре комплекса $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ электронному переходу соответствует полоса поглощения с максимумом в 709 нм. Какова окраска аквакомплекса?

Опыт 2. Образование аквакомплексов хрома (II). В колбу поместите несколько гранул цинка, прилейте 2–3 мл подкисленного соляной кислотой разбавленного раствора хлорида хрома (II) и тонкий слой ацетона. Объясните изменение цвета раствора. Раствор быстро перелейте в пробирку, закройте пробкой и сохраните.

10. Известно, что окраска растворов соединений хрома (II) при стоянии на воздухе изменяется.

а) Чем это объясняется? В обоснование ответа приведите окислительные потенциалы соответствующих систем ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде) и уравнение реакции окисления Cr (II).

б) Почему подкисленный соляной кислотой раствор CrCl_2 используют для поглощения кислорода?

в) Почему окраска даже изолированных от воздуха растворов соединений хрома (II) при стоянии изменяется?

г) Как объяснить высокую восстановительную активность $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$?

Опыт 3. Восстановительные свойства соединений хрома (II). а) В пробирку налейте полученный ранее раствор соединения хрома (II). Объясните изменение цвета раствора при взбалтывании.

б) В пробирку с раствором щелочи добавьте раствор хлорида хрома (II). Смесь взболтайте. Составьте уравнение реакции.

11. При химическом анализе, например, с помощью ионов Ag^+ в дигалогенидах молибдена и вольфрама (MoCl_2 , MoBr_2 , MoI_2 и WCl_2 , WBr_2 , WI_2) в отличие от CrCl_2 обнаруживаются не все ионы галогена, отвечающие составу дигалогенида.

а) Опишите строение дигалогенидов Mo и W и объясните указанный экспериментальный факт.

б) К какому типу соединений относятся дигалогениды Mo и W ? Как объяснить различия структур дигалогенидов хрома и дигалогенидов молибдена и вольфрама?

§ 4. Соединения Cr(III) , Mo(III) и W(III)

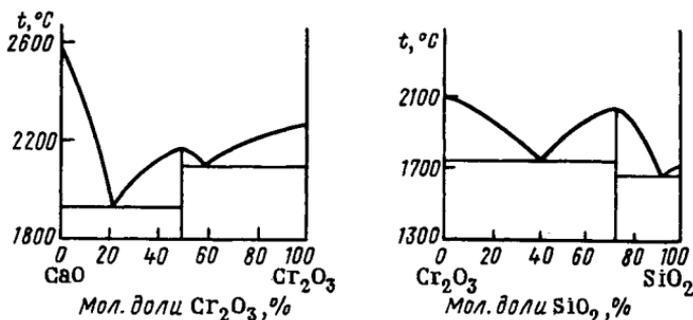
12. Вычислите энергию стабилизации кристаллическим полем лигандов (в единицах Δ) для высокоспинового иона Cr(III) в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении. Какая координация – тетраэдрическая или октаэдрическая – наиболее благоприятна для Cr(III) в его соединениях?

а) Объясните строение комплексов (структурных единиц) хрома (III) с позиций теории валентных связей.

б) Какие молекулярные орбитали занимают электроны октаэдрических комплексов Cr(III) ? Приведите электронную конфигурацию аква-, хлоро-, циано-, фторо-, гидроксо-, аммино-, бром- и тиоцианаток комплексов хрома (III).

в) Какие это комплексы – пара- или диамагнитные?

г) Составьте уравнения реакций получения указанных комплексов.



Р и с . 83. Диаграммы плавкости систем $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

13. Результаты исследования систем $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ приведены на рис. 83.

а) Какие соединения образуются в этих системах? Составьте уравнения реакций их получения и охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксида хрома (III).

б) Вычислите ΔG_{298}° реакций образования $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ из оксидов. Какое заключение о кислотно-основных свойствах Cr_2O_3 можно сделать на основании этих реакций?

14. а) В какой форме ионы Cr^{3+} существуют в кислом и щелочном растворах? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III).

б) Почему прокаленный Cr_2O_3 химически менее активен, чем свежеполученный $\text{Cr}(\text{OH})_3$?

15. Составьте уравнение реакции получения Cr_2O_3 термическим разложением $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов в протекании этого процесса и является ли он обратимым?

Опыт 4. Получение оксида хрома (III) и его свойства (тяга). а) Пробирку с измельченными кристаллами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ закрепите наклонно в штативе (отверстием в сторону от себя и других работающих). Верхний слой вещества нагревайте до начала реакции, а затем нагревание прекратите. Объясните самораскалывание массы, выделение газов и изменение окраски. Исследуйте отношение полученного Cr_2O_3 к кислотам и щелочи.

б) В тигле расплавьте $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и в расплав прибавьте немного Cr_2O_3 . Нагревание продолжайте до полного растворения оксида. Составьте уравнение реакции.

После охлаждения часть плава внесите в воду. Объясните окраску раствора.

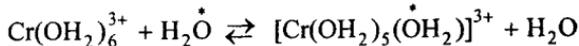
Опыт 5. Кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III). Получите гидроксид хрома (III) и экспериментально докажете его амфотерность.

16. Приведите формулы простейших оксохроматов (III) натрия, кальция, железа (II), магния, кобальта (II).

а) Какие из них относятся к солям, а какие – к смешанным оксидам?

б) Напишите уравнение реакции получения и гидролиза хромата (III) натрия.

17. Известно, что обмен лигандных молекул H_2O иона $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ на молекулы воды из раствора



происходит примерно в 2500 раз медленнее, чем аналогичный обмен для иона $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$.

а) Укажите, какой из этих аквакомплексов является инертным, какой – лабильным.

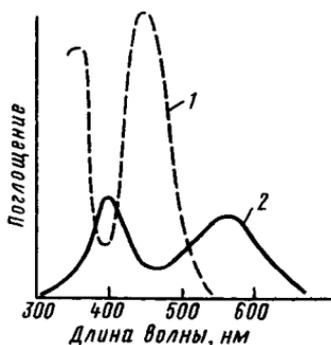
б) Объясните различие в реакционной способности комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{II})$.

18. На рис. 84 представлены спектры поглощения комплексных ионов $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

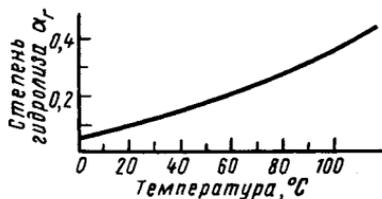
а) Определите их окраску, если длина волны, соответствующая максимуму поглощения, составляет 463 и 351 нм для гексаамминокомплекса; 574 и 407 нм – для гексааквакомплекса хрома (III).

б) Объясните смещение максимумов поглощения в спектре аквакомплекса в длинноволновую область по сравнению с амминокомплексом.

в) Почему при постепенной замене молекул NH_3 молекулами H_2O окраска комплексов хрома (III) изменяется (от желтой к фиолетовой)?



Р и с .84. Спектр поглощения ионов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (1) и $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (2)



Р и с . 85. Зависимость степени гидролиза $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ от температуры

г) Результаты рентгеноструктурного анализа квасцов говорят в пользу структуры $[\text{Э}^{\text{I}}(\text{OH}_2)_6][\text{Э}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6][\text{SO}_4]_2$ (Э^{I} – щелочной металл, Э^{III} – Cr, Al, Fe, V, Ti). Какую окраску должны иметь хромовые квасцы?

Опыт 6. Получение хромокалиевых квасцов (тяга). Хромокалиевые квасцы могут быть получены восстановлением дихромата (VI) калия этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Составьте уравнение реакции, имея в виду, что при этом спирт окисляется до альдегида.

В стакан вместимостью 50 мл к 25 мл 10%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте небольшими порциями при непрерывном помешивании и охлаждении раствора (снегом или током холодной воды) 10 мл концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84).

После этого прибавляйте по каплям при перемешивании этиловый спирт, пока раствор не приобретет темно-фиолетовую окраску. Следите за тем, чтобы температура не доходила до 40°C . Конец реакции устанавливают по прекращению образования уксусного альдегида (по запаху).

Раствор оставьте до следующего занятия. Выпавшие кристаллы следует отсосать на воронке и высушить между листами фильтровальной бумаги. Отметьте окраску и форму кристаллов. Докажите, что в состав полученных кристаллов входят ионы K^+ (по окрашиванию пламени), $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Опыт 7. Образование акваамминокомплексов хрома (III). К раствору CrCl_3 прилейте насыщенный раствор NH_4Cl и раствор аммиака. Объясните изменение окраски раствора.

19. Известны три изомера состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Один изомер фиолетового цвета, два других – зеленого цвета различных оттенков. При действии на растворы фиолетового, светло-зеленого и темно-зеленого изомеров раствором AgNO_3 в осадок выделяются соответственно 3, 2 и 1 моль AgCl в расчете на 1 моль соответствующих кристаллогидратов.

а) К какому типу изомерии относится данный пример? Укажите состав внутренней и внешней сфер изомеров.

б) Почему изомеры имеют разную окраску?

Опыт 8. Получение гидратных изомеров хрома (III). Влияние природы лиганда на окраску комплекса. Фиолетовый раствор гексааквахлорида хрома (III) нагревайте до изменения окраски. Отметьте постепенное восстановление цвета раствора при его охлаждении.

20. Экспериментальные данные о влиянии температуры на степень гидролиза CrCl_3 показаны на рис. 85. Составьте схему гидролиза CrCl_3 и объясните приведенные экспериментальные данные.

Опыт 9. Гидролиз соединений хрома (III). а) Приготовьте растворы CrCl_3 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Измерьте и объясните pH растворов при обычной температуре и при нагревании.

б) Экспериментально проверьте возможность получения Cr_2S_3 и $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ по обменным реакциям в растворе. Образующиеся при этом осадки испытайте кислотой и щелочью.

21. а) Какие соединения образуются в системе $\text{KCl}-\text{CrCl}_3$? Составьте уравнения реакций.

б) Какова кислотно-основная роль в этих процессах KCl и CrCl_3 ?

в) Опишите строение обнаруженных в системе $\text{KCl}-\text{CrCl}_3$ комплексов.

22. Согласно экспериментальным и расчетным данным энтальпии образования гексахлорохроматов (III) натрия, калия, рубидия и цезия из бинарных хлоридов равны 2,9 –46,0, –69,9, –76,99 кДж/моль соответственно. Как влияет природа щелочного металла на устойчивость одноптипных соединений и чем это обусловлено?

23. Объясните следующие экспериментальные данные. Расстояние между атомами Cr (0,310 нм) в ионе $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ на 0,07 нм больше, чем между атомами W (0,240 нм) в ионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$. Расстояние W – W в ионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ меньше, чем в металлическом вольфраме (0,274–0,282 нм). Согласно магнетохимическим исследованиям ион $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ парамагнитен (3 неспаренных электрона на атом Cr), а ион $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ – диамагнитен.

§ 5. Соединения Cr(VI), Mo(VI) и W(VI)

24. Приведите примеры соединений и отвечающих им анионных комплексов Cr(VI), Mo(VI) и W(VI).

а) Какова кислотно-основная природа двух- и трехэлементных соединений Э(VI)? В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

б) Оксохроматы(VI) изоструктурны оксосульфатам(VI). Приведите примеры малорастворимых оксохроматов(VI). В обоснование ответа приведите значения произведения растворимости этих солей (см. приложение 23).

25. Опишите строение CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и CrO_3 .

а) Какие условия способствуют полимеризации иона CrO_4^{2-} в растворе?

б) Какую окраску имеет ион CrO_4^{2-} , если в видимой части спектра (рис. 86) длины волн поглощаемого света иона CrO_4^{2-} лежат в области 400–420 нм?

в) Как изменяется окраска при димеризации (рис. 86) и полимеризации ионов CrO_4^{2-} ?

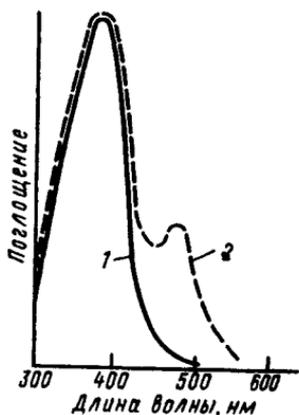


Рис. 86. Спектр поглощения хромата(VI) калия (1) и дихромата(VI) калия (2)

Опыт 10. Получение триоксида хрома (тяга). В пробирку с насыщенным раствором дихромата натрия или калия при охлаждении снегом или проточной холодной водой осторожно приливайте при непрерывном помешивании небольшими порциями концентрированную серную кислоту. Наблюдайте образование игольчатых кристаллов темно-красного цвета. Кристаллы отделите на воронке Шотта и с помощью шпателя поместите в склянку с притертой пробкой.

Опыт 11. Кислотно-основные свойства CrO_3 и CrO_2Cl_2 . а) На CrO_3 в отдельных пробирках подействуйте водой и щелочью.

б) В пробирку со щелочью внесите 2–3 капли CrO_2Cl_2 . Сравните окраску щелочных растворов CrO_3 и CrO_2Cl_2 . Составьте уравнения реакций.

Опыт 12. Смещение химического равновесия между хромат (VI)- и дихромат (VI)-ионами. а) К раствору K_2CrO_4 прилейте разбавленную серную кислоту, а к раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – щелочь. Составьте уравнения реакций, объясняющих изменение окраски.

б) К растворам хромата (VI) и дихромата (VI) калия в отдельных пробирках прилейте несколько капель раствора BaCl_2 . Отменить образование желтого осадка BaCrO_4 в обеих пробирках.

26. а) Приведите температуры плавления CrO_3 и объясните характер изменения их значений в ряду CrO_3 – MoO_3 – WO_3 .

б) Вычислите изменение энергии Гиббса термического разложения CrO_3 , MoO_3 , WO_3 при стандартных условиях. Как изменяются термическая устойчивость и окислительная активность в ряду CrO_3 – MoO_3 – WO_3 ?

Опыт 13. Сравнение термической устойчивости CrO_3 и MoO_3 , WO_3 (тяга). Кристаллы триоксида хрома при помощи шпателя поместите в сухую тугоплавкую пробирку и осторожно нагрейте. Докажите, какой выделяется газ.

Тигель с $\text{WO}_3(\text{MoO})_3$ нагрейте. Сравните и объясните поведение $\text{WO}_3(\text{MoO})_3$ и CrO_3 при нагревании.

Опыт 14. Сравнение окислительной активности триоксидов хрома и вольфрама (молибдена) (тяга). К кристаллам CrO_3 и $\text{WO}_3(\text{MoO})_3$, помещенным в сухие фарфоровые чашки, прилейте по несколько капель этилового спирта. В каком случае спирт воспламеняется?

27. а) Пользуясь значениями окислительных потенциалов соответствующих систем, оцените возможность протекания реакций: а) подкисленных растворов соединений хрома (VI) и серы (IV); б) при пропускании хлора через щелочной раствор соединения хрома (III). Составьте уравнения реакций.

б) Почему окислительные свойства оксохромат(VI)-ионов в кислой среде выражены сильнее, чем в щелочной и нейтральной?

Окисление же соединений хрома (III) относительно легко протекает в щелочной среде, а в кислой среде оно проходит под действием наиболее сильных окислителей.

Опыт 15. Окислительные свойства соединений хрома (VI). а) К раствору $K_2Cr_2O_7$, подкисленному разбавленной серной кислотой, прилейте раствор $NaNO_2$ или Na_2SO_3 . Смесь слегка нагрейте. Составьте уравнения реакций.

б) К раствору $K_2Cr_2O_7$ прилейте раствор $(NH_4)_2S$. Составьте уравнения реакции.

Опыт 16. Окисление соединений хрома (III) в оксохроматы (VI). а) Получите гидроксохромат (III) калия. К раствору прилейте бромную воду и слегка нагрейте. Объясните изменение окраски раствора.

б) В пробирку с дистиллированной водой прилейте 1 каплю раствора $Cr(NO_3)_3$ (но не хлорида), добавьте 5 капель разбавленной серной кислоты, 10 капель раствора $AgNO_3$ и с помощью шпателя внесите твердый персульфат аммония. Содержимое пробирки нагрейте. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что ионы серебра играют роль катализатора.

Опыт 17. Получение оксохромата (VI) калия из оксида хрома (III) (тяга, надеть защитные очки). На крышке фарфорового тигля расплавьте смесь KNO_3 и K_2CO_3 (в отношении 1:1). В расплав внесите несколько крупинок Cr_2O_3 и прокалите. Составьте уравнение реакции взаимодействия Cr_2O_3 , KNO_3 и K_2CO_3 .

28. Как объяснить увеличение коррозионной стойкости ряда металлов после обработки их поверхности раствором $K_2Cr_2O_7$?

Опыт 18. Пассивирование металлов в растворе дихромата (VI). Две алюминиевые пластины очистите наждачной бумагой и обезжирьте в спирте. Одну из пластинок опустите на 5 мин в 10%-ный раствор дихромата (VI) калия, раствор слейте и пластинку промойте.

Испытайте отношение обеих пластинок к разбавленной соляной кислоте. Объясните меньшую химическую активность алюминиевой пластинки, обработанной в растворе дихромата (VI) калия.

29. Какие свойства хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) позволяют использовать ее для удаления органических загрязнений? Почему в неорганической лаборатории она находит гораздо меньшее применение?

30. Опишите строение пероксокомплексов хрома состава $CrO(O_2)_2L$ (L – молекула эфира или OH^- -ион). Составьте уравнения реакций их образования и разложения водой.

Опыт 19. Образование оксопероксида хрома (VI) $CrO(O_2)_2$. Реакция открытия хрома (VI). К 1–2 мл раствора H_2O_2 прилейте несколько капель разбавленной серной кислоты, 2 мл эфира и сильно взболтайте. Затем прибавьте несколько капель раствора $K_2Cr_2O_7$ или K_2CrO_4 . Смесь осторожно перемешайте. Объясните окраску эфирного слоя, постепенное изменение окраски водной фазы и выделение газа.

31. Как изменяются кислотно-основные свойства одновалентных соединений с повышением степени окисления хрома в рядах $CrO - Cr_2O_3 - CrO_3$; $Cr(OH)_2 - Cr(OH)_3 - H_2CrO_4$; $CrF_2 - CrF_3 - CrF_6$? Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений реакций.

32. Объясните следующие наблюдения и напишите уравнения реакций.

При добавлении к раствору соединения Cr (III) щелочи выделяется серо-синий осадок, который действием избытка щелочи переводится в раствор зеленого цвета. Добавление к последнему брома при нагревании меняет его окраску на желтую.

Действие на желтый раствор разбавленной кислоты переводит окраску в оранжевую. Если затем прилить сероводородной воды, появляется желтый осадок, а раствор становится зеленого цвета. После фильтрования и добавления кислоты и гранул металлического цинка (без доступа воздуха) окраска раствора переходит в синюю. На воздухе же раствор постепенно снова приобретает зеленую окраску.

33. Объясните и проиллюстрируйте уравнениями реакций процессы, которые имеют место при получении $K_2Cr_2O_7$ в промышленности.

Хромистый железняк спекают с содой при 1000–1300 °C на воздухе. Возникает расплав желто-бурого цвета, в результате вы-

щелачивания которого образуется желтый раствор, а подкисление последнего меняет окраску раствора на оранжевую. При добавлении хлорида калия к охлаждаемому раствору выпадают оранжево-красные кристаллы.

34. Для получения металлического хрома используют оксид хрома (III). Последний получают по следующей схеме. Хромистый железняк спекают с содой в присутствии кислорода воздуха. Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде, переводят в дихромат натрия, а последний восстанавливают углем до оксида хрома (III). Составьте уравнение реакций, лежащих в основе описанных операций.

35. Металлический вольфрам получают восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом. Для получения WO_3 из вольфрамита проводят следующие операции: спекают вольфрамит с содой в присутствии кислорода воздуха с образованием вольфрамата натрия, оксида железа (III), Mn_3O_4 ; вольфрамат натрия отделяют от других продуктов растворением в воде и переводят в вольфрамовую кислоту, которую прокаливают до WO_3 . Составьте уравнения реакций, отвечающих описанным операциям.

36. Оксид молибдена (VI) в технике получают обжигом молибденита на воздухе. Составьте уравнение этого процесса.

Г л а в а 14

d-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте графики зависимости радиуса и энергии ионизации атомов от атомного номера элементов подгруппы марганца. Объясните ход кривых.

2. а) Какие степени окисления наиболее характерны для марганца, технеция и рения?

б) Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду $Mn(OH)_2 - Mn(OH)_4 - H_2MnO_4 - HMnO_4$?

в) В виде каких ионов существуют Mn (II), Mn (VI), Mn (VII) и Tc (VII), Re (VII) в водных растворах?

3. Пользуясь данными по ΔH и ΔS фазовых превращений (см. приложение 18), вычислите температуры плавления и кипения марганца, технеция и рения.

4. Постройте графики и объясните характер изменения теплоты атомизации (см. приложение 16), температуры плавления и кипения металлов в ряду Mn–Tc–Re в зависимости от порядкового номера элементов.

5. Приведите уравнения соответствующих полуреакций и отвечающие им стандартные окислительные потенциалы ϕ_{298}° в кислой среде для систем Mn^{2+}/Mn , TcO_4^-/Tc и ReO_4^-/Re .

а) Как изменяется химическая активность в ряду Mn–Tc–Re? Ответ проиллюстрируйте примерами реакций.

б) Как ведут себя рассматриваемые металлы по отношению к соляной, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотам? Приведите уравнения реакций.

в) Какой объем концентрированной HNO_3 (пл. 1,5) требуется для растворения 10 г рения?

Опыт 1. Отношение марганца и рения к разбавленным кислотам. Исследуйте и объясните поведение марганца и рения в соляной и разбавленной серной кислотах.

б. а) Какие из указанных на диаграмме рис. 82 простых веществ можно применить для восстановления Mn_3O_4 и TcO_2 до металлов?

б) Какими методами получают марганец в промышленности?

в) Приведите уравнения реакций, на которых основано получение ферромарганца восстановлением смеси пиролюзита и оксидов железа углем.

г) Каково практическое применение марганца и ферромарганца?

д) На какой реакции основано получение рения из NH_4ReO_4 и $KReO_4$?

Опыт 2. Получение марганца методом алюмотермии. Приготовьте Mn_3O_4 . Для этого 40 г тонкоизмельченного MnO_2 поместите в тигель и нагревайте при 800 °С в муфельной печи в течение часа. После охлаждения полученный Mn_3O_4 разотрите в порошок и тщательно перемешайте с 10 г порошка алюминия. Смесь по-

местите в шамотный тигель, покройте слоем 10 г зажигательной смеси. В смесь вставьте магниевую ленту. Тигель поставьте в вытяжной шкаф, магниевую ленту подожгите горячей лучинкой, закрепленной в длинную стеклянную трубку. Объясните энергичное течение реакции. По охлаждении металл отделите от шлака и сдайте лаборанту.

7. Какие процессы протекают на угольных электродах при электролизе раствора сульфата марганца (II)?

Опыт 3. Электрохимическое получение марганца. В электролизер с угольными электродами налейте электролит, содержащий 120 г $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 125 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1 л H_2O . Проведите электролиз в течение 30 мин при катодной плотности тока 4 А/дм². По окончании пропускания тока катод выньте из раствора, сполосните водой и осушите фильтровальной бумагой. Полученный марганец растворите в разбавленной соляной кислоте. Электрод промойте.

§ 2. Соединения Mn (II)

8. а) Какова электронная конфигурация иона Mn^{2+} и какое координационное число наиболее характерно для Mn (II) в соединениях? При обосновании ответа приведите схему распределения валентных электронов иона Mn^{2+} по *d*-орбиталям в поле октаэдрического окружения лигандов.

б) Какая структурная единица наиболее характерна для соединений Mn (II)? Опишите строение кристаллов MnO , MnS , MnF_2 и MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

в) Из каких структурных единиц построены кристаллы $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

9. Приведите электронные конфигурации октаэдрических аква-, фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II).

а) Какие из этих комплексов высоко-, а какие низкоспиновые?

б) Составьте уравнения реакций образования аквакомплексов марганца (II) при взаимодействии металлического марганца, оксида марганца (II) и карбоната марганца (II) с разбавленными кислотами.

* Зажигательная смесь состоит из порошков BaO_2 и Mg в массовом отношении 3:1. Смесь приготавливают, встряхивая в банке указанные порошки. Вещества ни в коем случае нельзя растирать в ступке.

в) Составьте уравнения реакций образования анионных фторо-, хлоро-, цианокомплексов марганца (II), исходя из раствора, содержащего ионы $Mn(OH_2)_6^{2+}$. Каково поведение указанных анионных комплексов при разбавлении раствора?

10. Каковы кислотно-основные свойства гидроксидов $3d$ -элементов в степени окисления +2? Какие комплексы – катионные аквакомплексы или анионные гидроксокомплексы – более характерны в водном растворе для $3d$ -элементов в степени окисления +2?

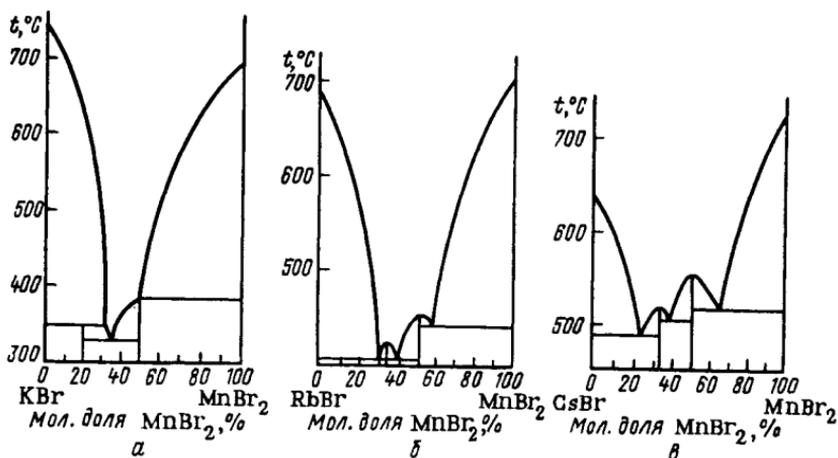
Опыт 4. **Получение и свойства гидроксида марганца (II).** Получите $Mn(OH)_2$ по обменной реакции. Отметьте его цвет. Разделите осадок на три части. Испытайте отношение осадка к кислотам и щелочам. Одну из частей осадка перемешайте стеклянной палочкой. Составьте уравнения протекающих реакций.

Опыт 5. **Получение кристаллогидрата $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$** (тяга). Рассчитайте необходимую массу исходных веществ для получения заданной массы $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ по обменной реакции между $MnCO_3$ и 30–35%-ной HNO_3 . В фарфоровой чашке или стакане к вычисленному объему 30–35%-ной азотной кислоты добавьте при перемешивании карбонат марганца (II). Карбонат марганца берут в избытке от расчетной массы. Последняя порция карбоната марганца (II) должна остаться нерастворенной. Раствор нитрата марганца (II) отфильтруйте от осадка, подкислите азотной кислотой до слабокислой реакции. Раствор выпаривайте на водяной бане (при 60–65 °С) до тех пор, пока проба жидкости при охлаждении не начнет кристаллизоваться. Раствор охладите. Отсосав выпавшие кристаллы на воронке Шотта, поместите их в склянку с притертой пробкой. Опишите внешний вид полученных кристаллов.

11. Как изменится рН среды при растворении солей Mn (II) в воде? Приведите примеры реакций гидролиза соединений марганца (II).

Опыт 6. **Гидролиз солей марганца (II).** Исследуйте реакцию среды растворимых солей Mn (II). Составьте уравнения реакций.

12. Результаты термического анализа систем дибромид марганца – бромид щелочного металла показаны на рис. 87.



Р и с . 87. Диаграммы плавкости систем $\text{KBr}-\text{MnBr}_2$ (а), $\text{RbBr}-\text{MnBr}_2$ (б) и $\text{CsBr}-\text{MnBr}_2$ (г)

а) Какие соединения образуются в этих системах и как изменяется их устойчивость с увеличением порядкового номера щелочного металла?

б) Как относятся кристаллы галогеноманганатов (II) к воде? Приведите уравнение реакции, протекающей при разбавлении раствора.

13. Весьма чувствительная реакция обнаружения соединений марганца (II) основана на окислении производных Mn (II) с образованием фиолетового иона MnO_4^- . Сравните значения окислительных потенциалов φ_{298}° для систем $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, Cl_2/Cl^- .

а) Можно ли для осуществления этого превращения применять в качестве окислителя персульфат аммония?

б) Можно ли использовать для создания кислой среды концентрированную соляную кислоту?

Опыт 7. Образование иона MnO_4^- (качественная реакция на ионы Mn^{2+}). Налейте в пробирку раствор персульфата аммония, подкисленный азотной кислотой, добавьте 2–3 капли раствора AgNO_3 и разбавленного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Содержимое пробирки нагрейте. Составьте уравнения реакций, имея в виду, что ионы Ag^+ играют роль катализатора.

§ 3. Соединения Mn(IV), Tc(IV) и Re(IV)

14. Составьте схему распределения валентных электронов иона Mn^{4+} по $3d$ -орбиталям в поле октаэдрической симметрии.

а) Почему для комплексообразователя с электронной конфигурацией $3d^5$ наиболее характерно координационное число 6?

б) Какая структурная единица характерна для соединений Mn(IV)? К какому структурному типу относятся кристаллы оксида марганца (IV)?

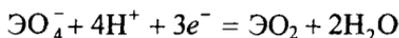
в) Приведите формулы гексафторо-, пентафторгидроксо-, гексаиодокомплексов марганца (IV).

15. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства диоксида марганца. Составьте уравнения реакций взаимодействия MnO_2 с $K_2S_2O_7$ и с CaO , а также $TcCl_4$ с KCl ; $ReBr_4$ с KBr .

16. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства оксида марганца (IV). Какие условия необходимы для перевода соединений Mn(IV) в производные Mn(II) и Mn(VI)? Приведите примеры реакций.

Опыт 8. Разложение диоксида марганца. К нескольким крупинкам MnO_2 прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку со смесью до выделения газа. Составьте уравнение наблюдаемой реакции.

17. Приведите значения φ_{298}° полуреакций типа



для марганца, технеция и рения. Для какого из указанных элементов наиболее характерно, а для какого наименее характерно превращение ЭO_2 в ЭO_4^- , т.е. переход Э(IV) в Э(VII)?

§ 4. Соединения Mn(VI), Tc(VI) и Re(VI)

18. Приведите примеры бинарных соединений Tc(VI) и Re(VI) и анионных комплексов Mn(VI), Tc(VI) и Re(VI).

а) Гексафториды TcF_6 (т. пл. $33,4^\circ\text{C}$, т. кип. $55,3^\circ\text{C}$) и ReF_6 (т. пл. $18,8^\circ\text{C}$, т. кип. $47,6^\circ\text{C}$) имеют низкие температуры плавления и кипения, легко сублимируются. Чем это объясняется?

б) Почему температура плавления ReO_3 (160°C) выше, чем температура плавления ReF_6 ?

19. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства двух- и трехэлементных соединений Э (VI). Составьте уравнения реакций взаимодействия ReO_3 с KOH , ReF_6 и ReOF_4 с KF .

20. Какие условия необходимы для получения оксоманганатов (VI), если исходить из соединений Mn(II) , Mn(IV) и Mn(VII) ? Приведите уравнения реакций.

21. Можно ожидать, что ион MnO_4^{2-} проявляет окислительные и восстановительные свойства, соответствующие понижению и повышению степени окисления марганца. Каковы условия перевода иона MnO_4^{2-} в Mn^{2+} , в MnO_2 и в MnO_4^- ? Приведите примеры реакций.

Опыт 9. **Получение тетраоксоманганата (VI) калия.** Сплавьте в пробирке щепотку KClO_3 с кусочком KOH и несколькими крупинками MnO_2 . Полученный сплав сохраните для последующих опытов. Составьте уравнение реакции.

Опыт 10. **Окислительные свойства иона MnO_4^{2-} .** а) К подкисленному серной кислотой раствору FeSO_4 прилейте по каплям раствор K_2MnO_4 .

б) К раствору K_2MnO_4 добавьте раствор Na_2SO_3 . Пробирку слегка нагрейте. Объясните происходящие изменения.

Опыт 11. **Восстановительные свойства иона MnO_4^{2-} .** К раствору K_2MnO_4 прилейте хлорную воду. Составьте уравнение реакции.

Опыт 12. **Диспропорционирование иона MnO_4^{2-} .** К раствору K_2MnO_4 прилейте несколько капель уксусной кислоты. Объясните изменение окраски раствора и выпадение осадка.

22. Каким типом окислительно-восстановительных процессов сопровождается гидролиз соединений Э (VI)? Приведите уравнения гидролиза ReF_6 и ReOF_4 .

§ 5. Соединения Mn(VII) , Tc(VII) и Re(VII)

23. Приведите примеры соединений и соответствующих им анионных комплексов марганца (VII), технеция (VII) и рения (VII).

а) Какое строение имеют Mn_2O_7 и MnO_3F и как это согласуется с их низкими температурами плавления (т. пл. Mn_2O_7 6 °С, т. пл. MnO_3F – 38 °С)?

б) Каковы кислотно-основные свойства бинарных соединений Э(VII)? Приведите уравнения реакций взаимодействия $Э_2O_7$ и $ЭO_3F$ с H_2O , Re_2S_7 с K_2S .

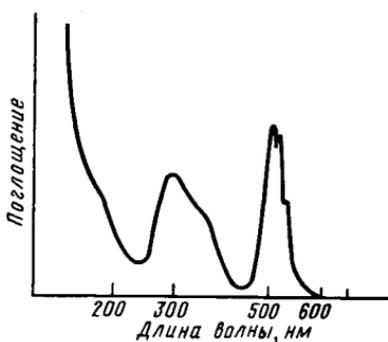


Рис. 88. Спектр поглощения иона MnO_4^-

24. На рис. 88 приведен спектр поглощения иона MnO_4^- . Какова длина волны максимума поглощения, каков цвет поглощаемого излучения и как это сказывается на окраске иона MnO_4^- ?

25. Предложите два способа получения $KMnO_4$ из MnO_2 , включающие следующие стадии превращения: $Mn(IV) \rightarrow Mn(VI) \rightarrow Mn(VII)$.

Опыт 13. Синтез тетраоксоманганата (VII) калия (тяга, надеть защитные очки). В железном тигле сплавьте на паяльной горелке смесь рассчитанных масс гидроксида калия и оксохлората (V) калия. Прекратив нагревание, при перемешивании расплава железной проволокой внесите небольшими порциями тонкоизмельченный диоксид марганца. (Диоксид марганца не должен содержать органических примесей, так как с хлоратом калия они образуют взрывчатую смесь.) Реакционную смесь нагрейте до температуры красного каления. Затем тигель охладите и поместите его в фарфоровую чашку с водой. Когда плав отстанет от стенок тигля, его следует растворить в воде. Кипятите раствор, пропуская ток диоксида углерода до тех пор, пока капля раствора не даст на фильтровальной бумаге малиновое окрашивание (без зеленого цвета, обусловленного K_2MnO_4).

Раствор охладите, профильтруйте через стеклянный фильтр, упарьте на водяной бане до начала кристаллизации и охладите. Кристаллы отсосите на воронке Шотта и высушите.

26. Известно, что KMnO_4 разлагается при $250\text{ }^\circ\text{C}$, KTcO_4 плавится при $540\text{ }^\circ\text{C}$, KReO_4 – при $550\text{ }^\circ\text{C}$; перегоняются эти соединения без разложения выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

а) Объясните изменение устойчивости в ряду KMnO_4 – KTcO_4 – KReO_4 .

б) Приведите уравнение реакции термического разложения тетраоксоманганата (VII) калия ($\Delta H < 0$). Будет ли эта реакция практически обратимой?

Опыт 14. Термический распад KMnO_4 . Пробирку с кристаллами KMnO_4 нагрейте в пламени газовой горелки. Определите, какой газ выделяется. Пробирку охладите и твердый продукт растворите в растворе щелочи. Раствор отделите от осадка декантацией или фильтрованием и прилейте к нему уксусной кислоты. Объясните изменение его окраски и выпадение осадка.

27. В отличие от достаточно устойчивого KMnO_4 (т. разл. $250\text{ }^\circ\text{C}$) HMnO_4 быстро разлагается уже выше $3\text{ }^\circ\text{C}$. Объясните эти экспериментальные факты.

28. а) По данным приложения 25 сравните значения стандартных окислительных потенциалов соответствующих полуреакций и покажите, будут ли протекать реакции при сливании: 1) подкисленного раствора KMnO_4 и раствора Na_2SO_3 ; 2) раствора KMnO_4 и раствора Na_2SO_3 ; 3) сильнощелочного раствора KMnO_4 и большого избытка раствора Na_2SO_3 .

б) Какая среда благоприятствует реакциям перехода MnO_4^- в $\text{Mn}(\text{OH})_2^{2+}$, MnO_4^- в MnO_2 , MnO_4^- в MnO_4^{2-} ?

в) В какой среде – кислой или щелочной – окислительные свойства MnO_4^- проявляются в наибольшей степени?

Опыт 15. Влияние среды на окислительные свойства иона MnO_4^- . К разбавленному раствору KMnO_4 в трех отдельных пробирках прилейте соответственно разбавленную кислоту, воду и концентрированный раствор щелочи. Отметьте окраску растворов. Затем в каждую из пробирок прилейте раствор Na_2SO_3 . Объясните происходящие изменения.

Опыт 16. Окисление ионами MnO_4^- производных Mn (II).
 К сильно разбавленному раствору KMnO_4 прилейте раствор MnSO_4 . Составьте уравнение реакции.

Опыт 17. Окислительные свойства оксида марганца (VII)
 (тяга, наполовину опустить стекло). На часовое стекло положите несколько кристаллов KMnO_4 , осторожно добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и перемешайте стеклянной палочкой. Небольшую массу смеси перенесите в фарфоровую чашку на кусочек ваты, слегка смоченной спиртом. Наблюдайте загорание спирта. *Ни в коем случае нельзя повторять опыт с уже использованной для переноса смеси KMnO_4 и H_2SO_4 стеклянной палочкой.*

29. Распределите валентные электроны по орбиталям тетраэдрических оксоанионов Mn (VII), Mn (VI), Mn (V).

а) Как изменяется доля π -связывания в ЭO_4^{n-} с увеличением степени окисления марганца?

б) Объясните характер изменения частот валентных колебаний $\tilde{\nu}$ связи Mn–O и параметра расщепления оксоанионов Δ :

	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_4^{3-}
$\tilde{\nu}$, см^{-1}	905	885	792
Δ , см^{-1}	26 000	19 000	11 000

30. Как изменяются кислотно-основные свойства однотипных соединений с повышением степени окисления марганца в рядах MnO – Mn_2O_3 – MnO_2 – MnO_3 – Mn_2O_7 ; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – H_2MnO_4 – HMnO_4 ? В обоснование ответа приведите экспериментальные данные.

31. Приведены некоторые данные о тетраэдрических оксоанионах марганца (VII), технеция (VII), рения (VII):

	MnO_4^-	TcO_4^-	ReO_4^-
$\Delta G_{f, \text{ЭO}_4^-}^\circ$, кДж/моль.....	–449,4	–630,2	–698,7
$\Delta H_{f, \text{ЭO}_4^-}^\circ$, кДж/моль.....	–542,7	–723,8	–791,6
$\Phi_{\text{ЭO}_4^-/\text{ЭO}_2}^\circ$, В.....	1,7	0,7	0,5

а) Почему $\Delta G_{\text{TcO}_4^-}^\circ$ и $\Delta G_{\text{ReO}_4^-}^\circ$, $\Delta H_{\text{TcO}_4^-}^\circ$ и $\Delta H_{\text{ReO}_4^-}^\circ$ близки по значению?

б) Как изменяется прочность связи Э–О в ряду $\text{MnO}_4^- - \text{TcO}_4^- - \text{ReO}_4^-$ и чем это объясняется?

в) Как изменяется в этом ряду окислительная активность ионов и чем это объясняется?

32. Обсудите характер изменения в ряду $\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$: 1) температуры плавления; 2) растворимости в воде; 3) кислотно-основных свойств; 4) окислительной активности. Объясните найденные закономерности.

33. Изотоп $^{99}_{43}\text{Tc}$ – один из продуктов деления урана в атомном реакторе. Технеций может быть отделен от остальных продуктов деления растворением в азотной кислоте и последующей обработкой раствора сероводородной водой до выделения осадка сульфида технеция (VII). Составьте уравнения реакций, отражающих описанные операции.

§ 6. Кластерные соединения Mn, Tc, Re

34. Химический анализ показывает, что карбонил марганца имеет состав $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Согласно измерению молекулярной массы молекула карбонила димерна. Соединение диамагнитно. В его инфракрасном спектре (рис. 89) обнаруживаются три полосы поглощения (с частотами 2068, 2039, 2006 см^{-1}), отвечающие валентным колебаниям концевых CO-групп. Поглощение (1785–1875 см^{-1}), характерное для мостиковых CO-групп, в спектре не обнаружено.

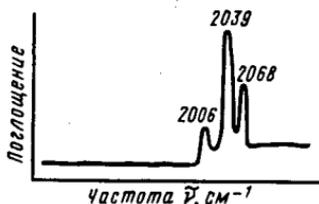


Рис. 89. ИК-спектр $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в газовой фазе в области валентных колебаний CO-группы

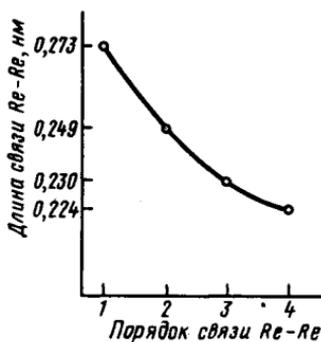


Рис. 90. Зависимость между порядком и длиной связи Re-Re

а) Объясните строение молекулы карбонила марганца на основе приведенных экспериментальных данных.

б) Какие орбитали атома марганца (0) ответственны за образование химических связей в молекуле карбонила?

в) Приведите примеры соединений Tc (0) и Re (0).

35. При восстановлении $KReO_4$ водородом под давлением в растворе HCl можно получить $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$.

а) Составьте уравнение описанной реакции.

б) Объясните строение иона $Re_2Cl_8^{2-}$, если известно, что он диамагнитен, а межъядерное расстояние Re–Re равно 0,224 нм. При ответе используйте данные рис. 90.

в) Какие орбитали атома рения (III) принимают участие в образовании химических связей в ионе $Re_2Cl_8^{2-}$?

36. Экспериментально показано, что молекула трихлорида рения представляет собой тример Re_3Cl_9 . Она диамагнитна. Межъядерное расстояние Re–Re равно 0,249 нм, что на 0,027 нм короче, чем в металлическом рении.

а) Каков порядок связи Re–Re в молекуле Re_3Cl_9 (рис. 90)?

б) Какие орбитали атома рения (III) ответственны за образование химических связей в этом кластере?

в) При действии RbCl на раствор Re_3Cl_9 в концентрированной соляной кислоте можно выделить диамагнитные соединения состава $Rb_3[Re_3Cl_{12}]$, $Rb_2[Re_3Cl_{11}]$ и $Rb[Re_3Cl_{10}]$. Межъядерное расстояние Re–Re в ионах $Re_3Cl_{12}^{3-}$, $Re_3Cl_{11}^{2-}$, $Re_3Cl_{10}^{-}$ составляет 0,249 нм. Объясните образование этих соединений и строение их кластерных анионных комплексов.

Г л а в а 15

d-ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ. ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

§ 1. Элементы и простые вещества

1. а) Проанализируйте (лучше графически) и объясните характер изменения атомного и ионных радиусов, энергии ионизации атомов в ряду Fe–Ru–Os в зависимости от порядкового номера элементов.

б) Какова общая закономерность изменения типичных степеней окисления элементов в подгруппах *d*-элементов? Какие степени окисления наиболее характерны для Fe, Ru, Os?

2. а) Объясните характер изменения энтальпии атомизации, температуры плавления и кипения в ряду Fe–Ru–Os.

3. Составьте термодинамический цикл перехода металла в состояние гидратированного иона в растворе.

а) На основании сопоставления энтальпий образования гидратированных ионов (ΔH_f°), атомизации металла ($\Delta H_{ат}^\circ$), ионизации атомов металла ($\Delta H_{ион}^\circ$) и гидратации ионов ($\Delta H_{гидр}^\circ$) сравните возможность перехода $M(к) \rightarrow M^{2+}(р)$ для железа, рутения и осмия.

б) Как изменяется значение электродного потенциала E^{2+}/E при переходе от железа к осмию и чем это объясняется?

Опыт 1. Взаимодействие железа, рутения и осмия с кислотами и щелочами. Исследуйте отношение железа, рутения и осмия к разбавленным кислотам и щелочам. Объясните резкое отличие химической активности железа от химической активности рутения и осмия.

4. Объясните изменение скорости растворения железа в серной кислоте в зависимости от ее концентрации (рис. 91). Какие причины вызывают пассивирование металлов?

Опыт 2. Пассивирование железа. Две железные пластинки очистите наждачной бумагой, протравите в концентрированной

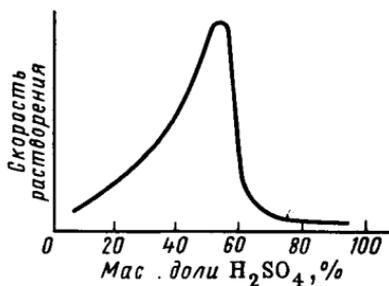
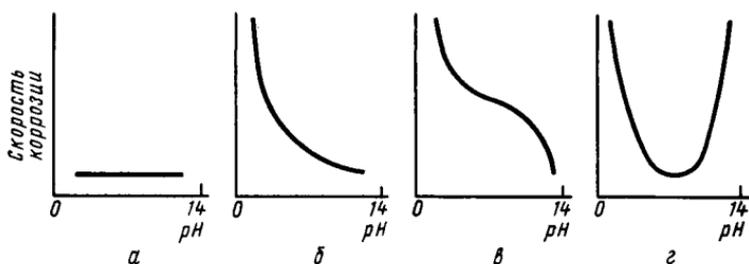


Рис. 91. Влияние концентрации серной кислоты на скорость растворения железа

соляной кислоте, промойте водой и осушите фильтровальной бумагой. Одну из пластинок погрузите в пробирку с концентрированной азотной или серной кислотой на 1–2 мин. Затем осторожно выньте пластинку и промойте водой. Обе пластинки погрузите в раствор сульфата меди (II). Объясните различное отношение железных пластинок к раствору $CuSO_4^{2-}$.



Р и с . 92. Типичные формы кривых зависимости скорости коррозии металлов от рН среды

5. На рис. 92 приведены типичные формы зависимости скорости коррозии металлов от рН среды водного раствора. К какой форме (а, б, в, г) относятся коррозионные разрушения железа, рунения, осмия?

6. Составьте схему коррозии оцинкованного и луженого железа. В обоснование ответа используйте значения электродных потенциалов $2\text{H}^+/\text{H}_2$, Zn^{2+}/Zn , Sn^{2+}/Sn , Fe^{2+}/Fe .

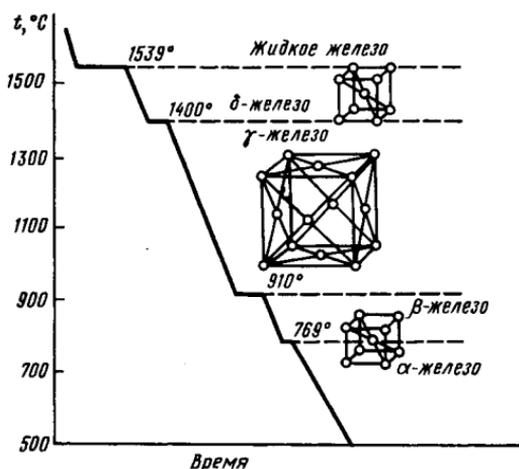
Опыт 3. Коррозия оцинкованного и луженого железа. Две железные проволоки очистите наждачной бумагой. К одной из них прикрепите тонкую пластинку олова, а к другой – цинка. Проволоки опустите в пробирки с водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты. В обе пробирки прилейте по две капли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Укажите, в какой пробирке синее окрашивание появляется раньше и чем это обусловлено?

7. На рис. 93 показана кривая охлаждения железа. Каким превращениям (фазовому, полиморфному) отвечают горизонтальные участки кривой. О чем свидетельствуют горизонтальные участки кривой?

8. Основываясь на температурной зависимости ΔG_f° оксидов железа и ΔG° окисления оксида углерода (II) (рис. 94), обоснуйте, при каком температурном интервале термодинамически наиболее вероятно восстановление оксидов железа оксидом углерода (II).

9. Какие химические реакции протекают при доменном процессе получения железа?

а) Вычислите ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° получения железа из оксида железа (III) при доменном процессе.



Р и с . 93. Кривая охлаждения железа

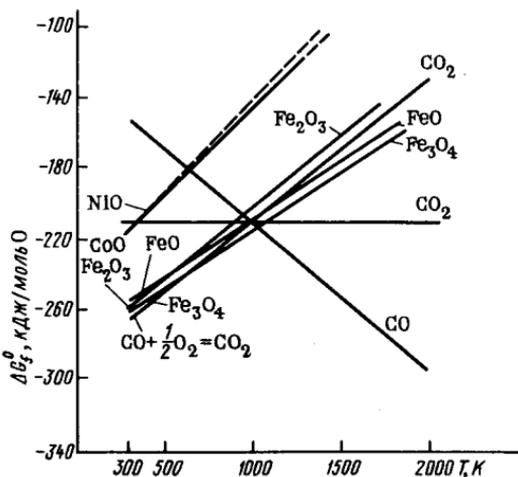
б) Как влияет повышение температуры на возможность процесса?

в) При выплавке чугуна для восстановления железа из оксидов используют в виде оксида углерода (II) менее $\frac{2}{3}$ расходуемого в доменном процессе угля (кокса). Какую функцию выполняет остальная часть угля?

г) Для уменьшения в стали содержания растворенного оксида железа (II) применяются «раскислители», например ферросилиций. Составьте уравнение восстановления оксида железа ферросилицием.

Опыт 4. Получение пирофорного железа и его свойства. Поместите в сухую пробирку сухой порошок оксалата железа (II) и, укрепив ее в наклонном положении, осторожно нагрейте в пламени горелки (при сильном нагревании может образоваться Fe_3O_4). Окончание реакции определяют по прекращению выделения газа и образованию черного порошка. Выделившиеся капельки воды на стенках пробирки удалите фильтровальной бумагой. Пробирку закройте пробкой и охладите. Полученный порошок высыпьте на асбестовую сетку. Объясните, что происходит с порошком железа.

Опыт 5. Электрохимическое получение железа. В электролизер с угольными электродами налейте электролит, содержащий 75 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 150 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 120 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 8 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 1 л воды. Проведите электролиз в течение 30 мин при катодной плотности тока 1 A/дм^2 .



Р и с . 94. Зависимость ΔG_f° некоторых оксидов от температуры (см. условные обозначения на рис. 24)

По окончании пропускания тока катод выньте из раствора, сполосните водой и осушите фильтровальной бумагой. Полученное железо растворите в соляной кислоте.

10. Известны следующие экспериментальные факты. С ванадием и хромом α -железо образует непрерывные твердые растворы. С калием и кальцием железо не взаимодействует. С титаном, алюминием оно образует соединения.

а) Объясните приведенные факты.

б) Приведите примеры сплавов на основе железа, отличающихся коррозионной стойкостью, жаропрочностью, повышенной твердостью.

11. Что собой представляют чугуны и сталь? В чем их различие?

Опыт 6. Различие содержания углерода в стали и чугуне.

В пробирку положите кусочек чугуна, в другую пробирку – стальные стружки примерно одинаковой массы. В пробирку прилейте по 2–4 мл разбавленной соляной кислоты и слегка нагрейте. Когда прекратится выделение газа, прилейте новую порцию кислоты и так продолжайте, пока не перестанет выделяться газ. Объясните, почему в одной из пробирок появилось больше хлопьевидных остатков.

Опыт 7. Закалка и отпуск стали. Лезвием бритвы попытайтесь нанести царапину на стекло. С помощью щипцов внесите лезвие в пламя горелки. Когда лезвие раскалится до состояния красного каления, опустите его в холодную воду. Проверьте, наносит ли лезвие после такой обработки царапину на стекло. *Осторожно (наденьте очки, чтобы не попали осколки лезвия в глаза)* попробуйте согнуть лезвие. Внесите лезвие снова в пламя горелки. Когда оно раскалится, выньте его из пламени. После остывания проверьте, сгибается ли лезвие и царапает ли оно стекло. Объясните, что происходит при закалке и отпуске стали.

§ 2. Соединения Fe(0), Ru(0), Os(0)

12. Карбонил железа состава $\text{Fe}(\text{CO})_5$ характеризуется низкими температурами плавления ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) и кипения ($103\text{ }^\circ\text{C}$), хорошо растворяется в органических растворителях. Его молекула диамагнитна.

а) Какие орбитали атома железа (0) участвуют в образовании химической связи в молекуле карбонила и какова пространственная конфигурация молекулы?

б) О какой кристаллической решетке (ионной, атомной, молекулярной) карбонила железа свидетельствуют его свойства?

в) Составьте уравнения реакций пентакарбонила железа с иодом, натрием (в жидком аммиаке). Как изменяется при этом степень окисления железа?

13. В ИК-спектре молекулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ обнаружены полосы поглощения при 2082 и 2019 см^{-1} , принадлежащие концевым СО-группам, и полоса 1829 см^{-1} , соответствующая мостиковым СО-группам.

а) Каково строение молекулы этого карбонила, если координационное число железа 6?

б) Почему частоты валентных колебаний и порядок связи C—O в координированной СО-группе меньше, чем в свободной молекуле СО?

§ 3. Соединения Fe(II)

14. Опишите строение кристаллов FeO , FeF_2 и FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

а) Чем объясняется резкое различие температур плавления FeF_2 ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) и FeCl_2 ($667\text{ }^\circ\text{C}$)?

б) Почему MnO и FeO , $MnCl_2$ и $FeCl_2$ образуют непрерывные твердые растворы, $FeCl_2$ и $CuCl_2$ образуют эвтектику, а KCl и $FeCl_2$ – соединение?

15. Приведите электронные конфигурации аква-, аммино-, фторо-, хлоро-, бромо-, цианокомплексов железа (II). Какие из этих комплексов являются высокоспиновыми, а какие – низкоспиновыми, диа- и парамагнитными?

16. Согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллы соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ имеют островную ионную решетку. Это соединение парамагнитно. Из каких ионов построены кристаллы соли Мора?

Опыт 8. **Синтез соли Мора.** Кристаллы $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$, взятые в массовом соотношении 2:1, растворите в минимальном объеме воды. [При $80^\circ C$ в 100 г H_2O растворяется 94,1 г $(NH_4)_2SO_4$ и 43,7 г $FeSO_4$.] Растворы, если нужно, отфильтруйте, нагрейте до $60-80^\circ C$, слейте в фарфоровую чашку, подкислите разбавленной серной кислотой, затем охладите, перемешивая стеклянной палочкой. Образовавшиеся кристаллы отделите на воронке Бюхнера, высушите при $50-60^\circ C$. С помощью качественных реакций проверьте полученные кристаллы на присутствие ионов NH_4^+ , Fe^{2+} и SO_4^{2-} .

17. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений $Fe(II)$.

а) Почему окраска многих соединений $Fe(II)$ (в особенности растворов) на воздухе постепенно изменяется; в частности, свежеполученный $Fe(OH)_2$ на воздухе зеленеет, а затем буреет? В обоснование ответа приведите значение φ_{298}^0 соответствующих полуреакций и составьте уравнение реакций окисления $Fe(OH)_2$ кислородом.

б) Что происходит при сливании подкисленных растворов: 1) $FeSO_4$ и $KMnO_4$; 2) $FeSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$? В обоснование ответа приведите окислительные потенциалы соответствующих полуреакций. Составьте уравнения реакций.

Опыт 9. **Восстановительные свойства соединений железа (II).** К раствору соединения железа (II), подкисленному разбав-

ленной серной кислотой, в отдельных пробирках прилейте растворы KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Составьте уравнения реакций.

Опыт 10. Гидроксид железа (II) и его свойства. Получите $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по обменной реакции, пользуясь растворами, не содержащими растворенного кислорода. (Для приготовления последних следует пользоваться свежeproкипяченной водой, а полученные растворы прокипятить. При этом необходимо надеть защитные очки, так как может произойти разбрызгивание раствора щелочи).

Часть осадка используйте для установления кислотно-основных свойств гидроксида. Другую часть осадка оставьте на воздухе. Составьте уравнения осуществленных реакций.

18. Образование какого типа сульфида железа – FeS или FeS_2 – наиболее вероятно при взаимодействии простых веществ в обычных условиях? В обоснование ответа приведите значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ этих сульфидов в расчете на 1 моль S.

Опыт 11. Получение сульфида железа (II) взаимодействием простых веществ (тяга). а) Порошки восстановленного железа и серного цвета в массовом отношении 6:4 тщательно перемешайте в фарфоровой ступке, растирая пестиком. Часть смеси поместите на кусочек асбеста и прикоснитесь к порошку раскаленной в пламени горелки стеклянной палочкой. Наблюдайте самораскаливание смеси. Полученный продукт исследуйте реакцией с соляной кислотой.

б) В тигель поместите эквивалентную смесь серы и железа и прибавьте несколько капель воды. Массу размешайте, чтобы она приняла тестообразную консистенцию. Наблюдайте вулканобразное протекание реакции (разогревание массы, раскаливание и выделение паров воды).

Опыт 12. Получение сульфида железа (II) в растворе. Экспериментально проверьте возможность образования сульфида железа (II) при взаимодействии раствора FeSO_4 с растворами: а) сульфида водорода и б) сульфида аммония. На осадок сульфида железа (II) подействуйте соляной кислотой. Составьте уравнения реакций.

19. Можно ли получить сульфид железа (II) при взаимодействии раствора соединений железа (II) с раствором сульфида водорода? При ответе используйте результат опыта 11, а.

20. В нитрогенильных комплексах частоты валентных колебаний связи N–N меньше, чем в свободной молекуле N₂:

	N ₂	[Ru(NH ₃) ₅ N ₂]Cl ₂	[Os(NH ₃) ₅ N ₂]Cl ₂
$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	2331	2102	2012

а) Объясните этот экспериментальный факт.

б) Используя теорию ВС, опишите пространственную конфигурацию приведенных комплексов. Примите во внимание, что они являются диамагнитными.

в) Как и почему изменяется реакционная способность молекулы N₂ за счет координации в качестве лиганда к атому *d*-элемента? Какова роль микроэлементов в биохимической фиксации атмосферного азота?

§ 4. Соединения Fe (III)

21. Какие координационные числа наиболее характерны для Fe (III)?

а) Опишите строение FeF₃, Fe₂O₃ и FeCl₃.

б) Объясните резкое различие температур плавления FeF₃ и FeCl₃.

22. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида железа (III).

а) В какой форме ионы Fe³⁺ существуют в кислом и сильнощелочном растворах?

б) Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие получение и кислотно-основные свойства гидроксида железа (III).

Опыт 13. Гидроксид железа (III). Получите гидроксид железа (III) по обменной реакции и исследуйте его кислотно-основные свойства. При выяснении кислотных свойств возьмите очень небольшую массу свежеполученного гидроксида и концентрированный раствор щелочи и продолжительное время нагревайте.

23. Вычислите ΔG_{298}° реакций образования Fe₂(SO₄)₃ и LiFeO₂ из бинарных оксидов в расчете на 1 моль Fe₂O₃.

а) Какие свойства – кислотные или основные – преобладают у Fe₂O₃ в этих реакциях?

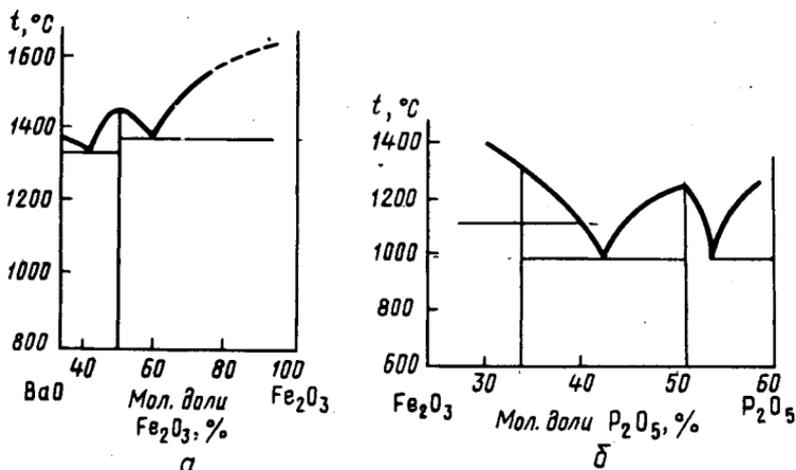


Рис. 95. Диаграммы плавкости систем $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (б)

б) По данным рис. 95 определите, какие соединения образуются в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (и $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$) и какую роль – кислотного или основного оксида – играет Fe_2O_3 ?

Опыт 14. Оксид железа (III) (тяга). Получите оксид железа Fe_2O_3 термическим разложением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого кристаллы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в фарфоровом тигле прокалите над пламенем горелки до прекращения выделения газов. Составьте уравнение реакции.

а) Часть осадка используйте для исследования его взаимодействия с разбавленной соляной кислотой и раствором щелочи. Наблюдения выразите уравнениями реакций.

б) В фарфоровом тигле расплавьте $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В расплав внесите крупинку Fe_2O_3 . Отметьте выделение газа и образование желтого плава. После охлаждения на плав подействуйте водой. Составьте уравнения реакций.

24. Составьте схему гидролиза по катиону Fe^{3+} .

а) Какие процессы происходят при нагревании раствора, при повышении и уменьшении pH среды?

б) Почему гидроксид железа (III) имеет переменный состав?

Опыт 15. Гидролиз солей железа (III). а) Кристаллы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворите в воде. Отметьте окраску раствора и измерьте его pH. Раствор разделите на три

пробирки. В первую прилейте разбавленной серной кислоты, во вторую – раствор щелочи, третью нагрейте. Составьте уравнения реакций.

б) К раствору соли железа (III) прилейте раствор соды. Составьте уравнения образования и гидролиза карбоната железа (III).

25. а) Приведите электронную конфигурацию аква-, амино-, фторо-, хлоро-, цианокомплексов железа (III).

б) Какие это комплексы – высоко- или низкоспиновые, пара- или диамагнитные?

в) Напишите уравнения реакций их образования.

26. Приведите общие константы устойчивости комплексов $\text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$, FeF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

а) Какой из этих комплексов обладает наибольшей устойчивостью и чем это объясняется?

б) Какова окраска $\text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$, если максимум поглощения в его спектре лежит в области 480–490 нм?

в) Будет ли сохраняться окраска раствора, содержащего ионы Fe^{3+} и NCS^- , если к нему прилить растворы NaF , KCN или Na_3PO_4 ? Правильность ответа проверьте, проделав следующие опыты.

Опыт 16. Сравнение устойчивости тиоцианатного, фторидного и цианидного комплексов железа (III). а) К раствору соли железа (III) прилейте несколько капель раствора тиоцианата калия или аммония. К полученному раствору добавьте фторид натрия. Составьте уравнения реакций.

б) К раствору гексацианоферрата (III) калия добавьте раствор тиоцианата калия или аммония. Объясните, почему окраска раствора не изменяется.

Опыт 17. Получение хлорокомплексов железа (III) (т я г а). К раствору хлорида железа (III) прилейте концентрированную соляную кислоту до изменения окраски. Затем раствор разбавьте водой. Составьте уравнения реакций.

27. К какому типу соединений (солям или смешанным цианидам) должны относиться гексацианоферраты (III) *d*-элементов и какова их растворимость?

Опыт 18. Использование красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ в химическом анализе. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . а) К свежеполученному раствору $FeSO_4$ прилейте в отдельных пробирках растворы $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Отметьте, в каком случае произошло изменение окраски. Составьте уравнения реакций.

б) К раствору соли железа (III) прилейте в отдельных пробирках растворы $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Отметьте, в каком случае наблюдается изменение окраски. Объясните опыт.

28. Возможно ли образование в растворах по обменным реакциям галогенидов железа (III)? В обоснование ответа сравните значения φ_{298}° соответствующих систем.

Опыт 19. Окислительные свойства соединений железа (III). Для выявления окислительных свойств производных железа (III) в кислой среде проведите соответствующие реакции, взяв в качестве восстановителей растворы KI и H_2S . Объясните происходящие изменения.

29. Сравните стандартные окислительные потенциалы систем Fe^{3+}/Fe^{2+} и $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

а) Как влияет на окислительно-восстановительные свойства комплексов $Fe(II)$ и $Fe(III)$ природа лигандов?

б) Какую роль – окислителя или восстановителя – должны играть эти системы относительно системы I_2/I^- ? В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

§ 5. Соединения $Fe(VI)$, $Ru(VI)$ и $Os(VI)$

30. Приведите примеры соединений, в которых железо, рутений и осмий имеют степень окисления +6.

а) Каковы условия превращения Fe , Fe_2O_3 , $FeCl_3$ в производные FeO_4^{2-} ?

Составьте уравнения реакций взаимодействия Fe_2O_3 с $KClO_3$ и KOH при сплавлении и взаимодействия $FeCl_3$ с Br_2 и щелочью.

б) Каковы окислительно-восстановительные свойства FeO_4^{2-} и как влияет pH на его устойчивость? Приведите значение φ_{298}° для

системы $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ и сравните со значением φ_{298}° наиболее сильных окислителей, например системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Составьте уравнения реакции взаимодействия K_2FeO_4 с HCl (конц.) и реакции взаимодействия K_2FeO_4 с H_2SO_4 (разб.).

31. В спектре FeO_4^{2-} обнаружены полосы поглощения при 510 и 787 нм. Какую окраску имеет этот ион?

32. Оксоферраты (VI) изоструктурны оксосульфатам (VI) и оксохроматам (VI) и образуют с ними твердые растворы. Какой вывод о растворимости BaFeO_4 и K_2FeO_4 можно сделать на основании этих данных?

§ 6. Соединения Ru (VIII) и Os (VIII)

33. Приведите примеры соединений и отвечающих им комплексов Ru (VIII) и Os (VIII).

34. а) Какова пространственная конфигурация молекул ЭO_4 , если $\angle\text{OЭO} = 109,5^\circ$?

б) Опишите электронную конфигурацию молекул ЭO_4 . Какова роль π -связывания в их стабилизации?

в) Почему RuO_4 и OsO_4 отличаются низкими температурами плавления и кипения, высокой летучестью?

35. Вычислите ΔG_{298}° реакций:



а) Какой вывод о сравнительной устойчивости степени окисления +8 у рутения и осмия можно сделать на основе этих данных?

б) Какой из оксидов – RuO_4 или OsO_4 – проявляет более сильные окислительные свойства?

36. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства тетраоксидов рутения и осмия.

37. Приведены значения энергии связи 3p-электрона атома железа с ядром (эВ) для ряда химических соединений:

Fe	Fe_2O_3	K_2FeO_4	FeS	FeS_2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
52,4	55,1	57,7	54,7	53,0	54,7	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$			$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		K_3FeF_6
54,4		56,6		56,3		57,7

$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe(CO)_5$
55,0	54,0	54,0

а) Расположите приведенные соединения в ряд по возрастанию значению энергии связи $3p$ -электрона Fe с ядром.

б) Отметьте степени окисления железа в этих соединениях. Как согласуется со значением степеней окисления железа положение его соединений в этом ряду?

в) Как объяснить, что эффективный заряд на атоме железа в его карбониле имеет положительное значение?

Глава 16

d -ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ. ПОДГРУППА КОБАЛЬТА

§ 1. Элементы и простые вещества

1. а) Проанализируйте (лучше графически) и объясните характер изменения атомного и ионных радиусов, энергии ионизации в зависимости от порядкового номера элемента подгруппы.

б) Какие степени окисления могут проявлять элементы и как изменяется характерная степень окисления в ряду Co–Rh–Ir?

2. а) Объясните характер изменения температуры плавления, энтальпии плавления и возгонки металлов в ряду Co–Rh–Ir.

б) Как изменяются электродные потенциалы E^{3+}/E при переходе от Co к Ir?

3. а) Какими способами получают кобальт?

б) Какие из приведенных на рис. 82 простых веществ могут восстановить Co_3O_4 до металла?

в) Какие процессы протекают на графитовых электродах при электролизе раствора сульфата кобальта (II)?

Опыт 1. Электрохимическое получение кобальта (тяга).
В электролизер с угольными электродами налейте электролит, содержащий 120 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 55 г $(NH_4)_2SO_4$ на 1 л H_2O . Электролиз ведите при катодной плотности тока 2 А/дм² в течение 30 мин. По окончании электролиза катод выньте из раствора, промойте дистиллированной водой и высушите между листами фильтровальной бумаги.

Испытайте отношение металла к действию серной, соляной и азотной кислот. Слой металла с электрода удалите растворением в разбавленной соляной кислоте. Электрод тщательно промойте.

§ 2. Соединения Co(0), Rh(0) и Ir(0)

4. Экспериментальные исследования карбонила кобальта состава $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ показывают, что это легкоплавкое вещество (т. пл. 51°C), в воде не растворяется, но хорошо растворимо в органических растворителях, разлагается при 60°C . Соединение диамагнитно. В ИК-спектре обнаружены частоты поглощения 2077, 2054 и 2034 см^{-1} , отвечающие концевым CO-группам, и частота 1859 см^{-1} , соответствующая мостиковым CO-группам. Координационное число Co в карбониле равно 6.

а) Какой вывод можно сделать на основании этих данных относительно строения октакарбонила кобальта?

б) Опишите условия получения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и области его применения.

в) Приведите примеры соединений родия (0) и иридия (0).

§ 3. Соединения Co (II)

5. а) Какие координационные числа наиболее характерны для Co (II)?

б) Охарактеризуйте магнитные свойства октаэдрических аква-, аммино-, фторо- и хлорокомплексов Co (II).

в) Опишите строение CoO , CoF_2 и $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCl_2 , $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Почему температуры плавления CoF_2 (1200°C) и CoCl_2 (740°C) резко отличаются?

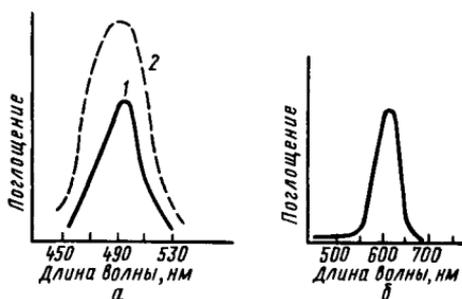


Рис. 96. Спектры поглощения ионов:

а – $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ (1) и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (2);

б – $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ в видимой области

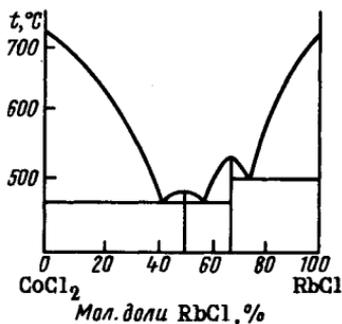


Рис. 97. Диаграмма плавкости системы $\text{RbCl}-\text{CoCl}_2$

6. а) Определите длину волны, отвечающую максимуму поглощения, и вероятную окраску аквакомплекса кобальта (II) (рис. 96).

б) Какую окраску имеют растворы, полученные при взаимодействии кобальта, оксида и гидроксида кобальта (II) с разбавленной кислотой? Приведите уравнения реакций.

Опыт 2. Влияние структуры на окраску соединения Co (II). Из соединений $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отберите кристаллогидраты, структурной единицей которых являются гексааквакомплексы Co (II).

Опыт 3. Синтез $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте, сколько потребуется исходных веществ для получения заданной массы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по обменной реакции $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 35–40%-ной HNO_3 .

В фарфоровую чашку или стакан к 30–40%-ной HNO_3 внесите небольшими порциями $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор отфильтруйте от избытка соли, подкислите азотной кислотой и упарьте на водяной бане при 45–50 °С до появления первых кристаллов*. Раствор охладите. Выпавшие кристаллы отсосите на стеклянном фильтре и высушите сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем в термостате при 30 °С.

7. Результаты термического исследования системы $\text{RbCl}-\text{CoCl}_2$ приведены на рис. 97.

а) Какие соединения образуются в этой системе и какова при этом кислотно-основная функция CoCl_2 ?

б) Охарактеризуйте строение и устойчивость анионных комплексов кобальта (II) на примере $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

в) По спектру поглощения (рис. 96, б) определите длину волны, отвечающую максимуму поглощения, и вероятную окраску тетраэдрического комплекса на примере $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

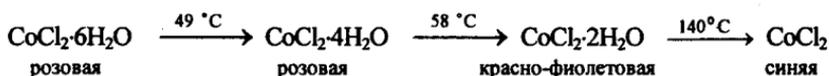
Опыт 4. Образование и распад тиоцианатного комплекса Co (II) (качественная реакция на ион Co^{2+}). К раствору дихлорида кобальта добавьте немного смеси амилового спирта и эфира, а затем несколько капель концентрированного раствора тиоцианата калия. Смесь хорошо перемешайте. Обратите внимание на окраску слоя органических веществ. Проверьте, что произойдет при разбавлении водой. Составьте уравнения реакций.

* Выше 55,5 °С $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавится в своей кристаллизационной воде и из раствора выделяется тригидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 5. Образование и распад тетрахлоорокомплекса кобальта (II). К концентрированному раствору дихлорида кобальта добавьте концентрированной соляной кислоты до изменения окраски, затем раствор разбавьте водой. Составьте уравнения реакций.

Опыт 6. Дегидратация $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В три пробирки налейте по несколько капель концентрированного раствора дихлорида кобальта. В первую внесите кристаллы CaCl_2 , во вторую прилейте спирт. Отметьте изменение окраски. Растворы разбавьте водой. Третью пробирку нагрейте, а затем охладите. Объясните изменение окраски раствора CoCl_2 при внесении CaCl_2 , спирта и при нагревании.

8. Нагревание кристаллов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопровождается изменением окраски:



а) Опишите структуру $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CoCl_2 .

б) Почему резко отличаются температуры плавления $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 86°C) и CoCl_2 (т. пл. 740°C)?

в) Как согласуется изменение окраски кристаллогидратов дихлорида кобальта с изменением их строения и значения Δ структурных единиц?

г) На чем основано использование CoCl_2 для определения влаги (гигрометр)?

Опыт 7. Термическое разложение $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. а) Кристаллы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поместите в сухую пробирку и осторожно нагрейте в пламени горелки (пробирку держите горизонтально). Объясните изменение окраски кристалла.

б) Стеклопалочкой, смоченной разбавленным раствором CoCl_2 , нанесите на бумагу какой-нибудь рисунок или надпись. Бумагу слегка нагрейте. Объясните появление окраски и ее постепенное исчезновение после прекращения нагревания.

Опыт 8. «Хлорокобальтовая бумага» и ее свойства. Несколько широких полосок крупнопористой фильтровальной бумаги пропитайте раствором $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 г соли в 5 мл воды). Полоски бумаги высушите в сушильном шкафу при 100°C и сохраните в эксикаторе.

На приготовленную хлорокобальтовую бумагу подействуйте парами воды. Затем осторожно подержите над пламенем горелки. Объясните свойства хлорокобальтовой бумаги.

9. Выясните термодинамическую вероятность окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $\text{Co}(\text{OH})_3$ кислородом.

Опыт 9. **Гидроксид кобальта (II)**. По обменной реакции получите $\text{Co}(\text{OH})_2$. Отметьте изменение окраски осадка при добавлении избытка щелочи и нагревании. Исследуйте кислотно-основные свойства гидроксида. Объясните, что происходит при перемешивании осадка гидроксида.

10. Сравните термодинамическую вероятность образования CoS по обменной реакции при использовании растворов H_2S и Na_2S .

Опыт 10. **Сульфид кобальта**. а) Испытайте отношение раствора соли кобальта (II) к растворам сульфида водорода и сульфида аммония. Объясните различные результаты опытов.

б) Осадок сульфида кобальта (II) испытайте по отношению к разбавленной соляной кислоте. Сделайте вывод о растворимости CoS в кислой среде.

§ 4. Соединения $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$ и $\text{Ir}(\text{III})$

11. Сравните электронную конфигурацию и магнитные свойства аммино-, фторо-, циано- и этилендиаминового комплексов кобальта (III). Как объяснить особую склонность $\text{Co}(\text{III})$ к образованию комплексных соединений?

12. Приведите общие константы устойчивости аминоккомплекса и этилендиаминокомплекса $\text{Co}(\text{III})$. В чем основная причина различия устойчивости этих комплексов?

13. Приведите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+} / \text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$.

а) Расположите лиганды в порядке увеличения стабилизации степени окисления кобальта +3.

б) Какой из приведенных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ проявляет в наибольшей степени окислительные свойства, какой – восстановительные?

в) Какие из приведенных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ окисляются кислородом воздуха? Что произойдет при действии на растворы CoCl_2 избытка соответственно NH_3 и KCN в присутствии кислорода? Составьте уравнения реакций.

г) Как изменится окраска раствора при переходе комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ в комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (рис. 98) и чем это объясняется?

Опыт 11. Сравнение восстановительной активности аммино- и аквакомплексов кобальта (II). В пробирке с раствором дихлорида кобальта растворите кристаллы хлорида аммония и затем прилейте избыток концентрированного раствора аммиака. Отметьте окраску раствора. Объясните, что происходит при взбалтывании раствора. (Для ускорения протекания реакции в пробирку следует добавить активированный уголь, играющий роль катализатора.) Изменяется ли окраска раствора, содержащего ионы $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, при стоянии на воздухе?

14. Объясните следующие наблюдения и составьте уравнения реакций. При приливании к раствору какого-либо соединения кобальта (II) раствора KCN происходит образование красного осадка. При действии на последний избытка раствора KCN образуется раствор бурого цвета. Окраска раствора постепенно при стоянии на воздухе и быстро при его взбалтывании светлеет и становится желтой.

При добавлении к образовавшемуся раствору раствора соли никеля (II) выпадает ярко-зеленый осадок, а при действии соли кобальта (II) – розово-красный осадок.

Опыт 12. Получение гидроксида $\text{Co}(\text{III})$ (тяга). В две пробирки прилейте раствор CoCl_2 , добавьте концентрированный

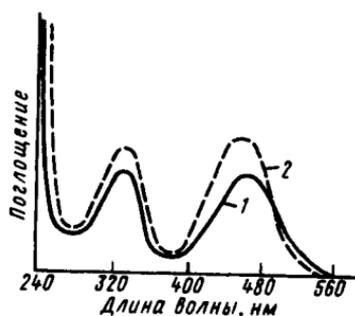


Рис. 98. Спектры поглощения ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (1) и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (2) в водном растворе

раствор щелочи и затем прилейте по несколько капель в одну пробирку концентрированного раствора H_2O_2 , в другую – бромной воды. Составьте уравнения реакций.

Раствор с полученных осадков слейте по возможности полнее и сохраните их для последующего опыта.

Опыт 13. Получение оксида Co_3O_4 (тяга). Кристаллы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные в опыте 3, прокалите при 600°C в фарфоровом тигле до прекращения выделения газов. Образовавшийся продукт используйте в следующем опыте. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится процесс получения CoCo_2O_4 ?

Опыт 14. Окислительные свойства кислородных соединений Co (III). а) На $\text{Co}(\text{OH})_3$ и Co_3O_4 в отдельных пробирках подействуйте разбавленной серной кислотой и затем концентрированным раствором NaNO_2 . Составьте уравнения реакций.

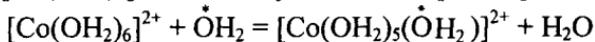
б) На $\text{Co}(\text{OH})_3$ и Co_3O_4 подействуйте концентрированной соляной кислотой. Составьте уравнения реакций.

15. При прокаливании мелкоизмельченного родия с хлоридом натрия в токе хлора образуются красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Объясните описанные явления и строение полученного соединения.

16. Приведите примеры комплексных соединений, которые по составу можно рассматривать как промежуточные между $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; между $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

17. Объясните следующие экспериментальные данные. Существуют изомеры состава $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ красно- и темно-фиолетового цвета. При действии раствором AgNO_3 на раствор темно-фиолетового изомера образуется белый осадок. При действии же на раствор красно-фиолетового изомера раствором AgNO_3 выделяется желтый осадок.

18. Экспериментально показано, что обмен лигандных молекул H_2O иона $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ на молекулы воды из раствора



происходит в 2000 раз быстрее, чем аналогичный обмен для иона $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

Объясните различия реакционной способности указанных комплексов.

§ 5. Соединения Ir (IV)

19. К какому структурному типу относятся координационные кристаллы IrO_2 ?

20. При взаимодействии мелкоизмельченного иридия с хлоридом натрия при 300–400 °С в токе хлора образуется производное Ir (IV), растворимое в воде. Объясните происходящие процессы.

§ 6. Соединения Rh (VI) и Ir (VI)

21. Почему гексафториды RhF_6 (т. пл. 70 °С) и IrF_6 (т. пл. 43,8 °С, т. кип. 53 °С) имеют низкие температуры плавления и кипения, легко возгоняются?

22. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства IrF_6 на примерах его взаимодействия с водой, NO и Cl_2 .

Глава 17

d-ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ. ПОДГРУППА НИКЕЛЯ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте график и объясните изменения атомного и ионного радиусов и энергии ионизации атомов в зависимости от порядкового номера элемента подгруппы никеля.

2. По данным приложения 18 вычислите температуры плавления Ni, Pd и Pt и объясните характер кривой $T_{\text{пл}} = f(Z)$.

а) Почему, несмотря на большую энергию атомизации, температура плавления никеля ниже, чем у палладия?

б) Для ряда Ni–Pd–Pt объясните характер изменения химической активности металлов. Какая из кривых рис. 92 описывает зависимость скорости коррозии никеля, палладия и платины от pH среды?

3. а) Какие процессы происходят у электродов при электролизе раствора сульфата никеля (II), если в качестве анода взята пластинка никеля?

б) Вычислите, какая масса никеля выделится на катоде при токе 3,85 А за 15 мин.

в) Какое значение имеет электролитическое выделение никеля в технике?

Опыт 1. Электролитическое получение никеля (никелирование). Соберите прибор для электролиза. В качестве катода используйте предварительно обезжиренную и протравленную в соляной кислоте медную пластинку, в качестве анода – никелевую пластинку. Электролиз проводите при комнатной температуре, плотности тока $0,3 \text{ А/дм}^2$, напряжении $3,5 \text{ В}$ и расстоянии между электродами $1,5 \text{ см}$. Используйте электролит для никелирования (в $100 \text{ мл H}_2\text{O}$ растворяют 5 г NiSO_4 и $1,5 \text{ г H}_3\text{BO}_3$).

§ 2. Соединения Ni(0), Pd(0) и Pt(0)

4. Состав карбонила никеля (0) $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Это бесцветное диамагнитное соединение, его момент диполя равен нулю. При обычных условиях $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – жидкость (т. пл. – $19,3^\circ \text{ C}$, т. кип. – 43° C).

а) Объясните состав, строение молекулы и перечисленные свойства $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

б) Какое практическое значение имеет тетракарбонил никеля?

в) Приведите примеры соединений Pd (0) и Pt (0).

§ 3. Соединения Ni(II), Pd(II) и Pt(II)

5. Исследование магнитной восприимчивости показывает, что комплексы Pd (II) и Pt (II) диамагнитны, а большинство комплексов Ni (II) парамагнитны. Комплексы (структурные единицы) Ni (II) преимущественно имеют октаэдрическое строение, а комплексы Pd (II) и Pt (II) – плоскочувдратное.

а) Как объяснить указанные экспериментальные факты?

б) Опишите строение NiO , NiF_2 , NiCl_2 и PdO , PtO , PdCl_2 , PtCl_2 , $\text{Pd}(\text{CN})_2$, $\text{Pt}(\text{CN})_2$.

6. На рис. 99 приведены спектры поглощения ряда комплексов Ni (II).

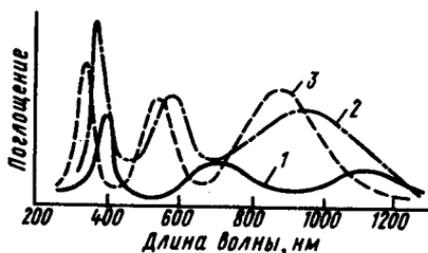


Рис. 99. Спектры поглощения ионов $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (1), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (2) и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (3) в водном растворе

а) Какова окраска этих комплексов? Как объяснить характер изменения окраски в ряду $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$?

б) Приведите уравнения реакций образования рассматриваемых комплексов.

в) Каким образом координированы молекулы

воды и какова окраска кристаллов $\text{NiF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

Опыт 2. Образование гексааквакомплексов никеля (II) (тяга). а) Кусочек металлического никеля поместите в пробирку с разбавленной азотной кислотой. Составьте уравнение реакции.

б) К оксиду никеля (II) прилейте разбавленную серную кислоту. Смесь нагрейте. Составьте уравнение реакции.

в) Сравните окраску полученных растворов с окраской кристаллогидратов $\text{Ni}(\text{II})$.

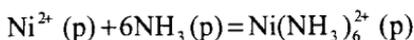
7. Согласно данным рентгеноструктурного анализа зеленые кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют островную структуру.

а) О присутствии каких структурных единиц свидетельствует окраска кристаллов?

б) На какие ионы диссоциирует соединение при растворении в воде?

Опыт 3. Получение $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте массу $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, необходимую для приготовления заданной массы препарата. Приготовьте из взятых навесок солей насыщенные при 30°C растворы. Растворы слейте и упарьте на водяной бане до появления кристаллического осадка. После охлаждения осадок отфильтруйте и просушите между листами фильтровальной бумаги. Часть полученных кристаллов растворите в воде. Сравните окраску раствора и кристаллов. Экспериментально установите, какие ионы находятся в растворе.

8. Установите направление реакции при 30°C



$$\Delta H_{303}^\circ = -79,5 \text{ кДж}, \Delta S_{303}^\circ = -92 \text{ Дж/К}$$

а) Приведите уравнения последовательных ступеней образования аквааминокомплексов $\text{Ni}(\text{II})$, исходя из $\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}(\text{p})$ и $\text{NH}_3(\text{p})$. Какая окраска должна быть у аквааминокомплексов $\text{Ni}(\text{II})$?

б) Как будет изменяться окраска при протекании рассматриваемой реакции?

Опыт 4. Получение акваамино- и аминокомплексов никеля (II). Влияние природы лигандов на окраску комплексов никеля (II). К раствору сульфата никеля (II) по каплям при-

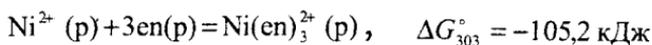
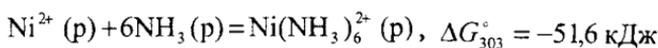
бавляйте концентрированный раствор аммиака. Объясните постепенное изменение окраски раствора при прибавлении аммиака. Часть раствора сохраните для последующего опыта. Другую часть раствора испытайте по отношению к раствору сульфида аммония и кислоте. Составьте уравнения реакций.

Опыт 5. Синтез $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (тяга). Рассчитайте массу дихлорида никеля, необходимую для получения заданной массы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Взятую навеску NiCl_2 растворите в возможно малом объеме воды. К раствору прилейте концентрированный водный раствор аммиака до растворения выпавшего осадка. Раствор отфильтруйте. К фильтрату прибавьте смесь равных объемов концентрированных растворов аммиака и хлорида аммония. (Для полного осаждения $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ на каждые 4 г исходного NiCl_2 требуется около 10 мл этого раствора.)

Выпавший осадок промойте декантацией 2–3 раза аммиачным раствором хлорида аммония, затем последовательно концентрированным раствором аммиака, спиртовым раствором аммиака и, наконец, спиртом.

Продукт $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ при нагревании разлагается, поэтому сушить его следует осторожно, при температуре не выше 40 °С, и хранить в хорошо закупоренной банке.

9. Изменения энергии Гиббса для реакций образования аммиакатного и этилендиаминового комплексов никеля (II) при 30°С составляют:



а) Обоснуйте возможность протекания реакции замещения молекул аммиака в гексаамминокомплексе Ni (II) на молекулы этилендиамина.

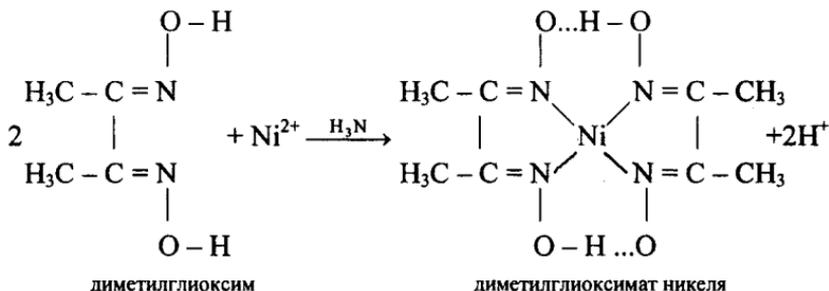
б) Вычислите изменение энтропии этой реакции, если изменение энтальпии равно $\Delta H_{303}^\circ = -25,1 \text{ кДж / моль Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

в) Сравните значения констант устойчивости аммиакатного и этилендиаминового комплексов Ni (II).

г) Как будет изменяться окраска раствора при протекании рассматриваемой реакции (см. рис. 99)?

Опыт 6. Сравнение устойчивости $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$. К раствору аммиаката никеля (II) прилейте этилендиамин. Объясните наблюдаемое.

10. Одной из наиболее чувствительных качественных реакций на ионы Ni^{2+} является реакция Чугаева – реакция образования диметилглиоксимата никеля:



Какова дентатность лиганда в этом соединении? К какому классу комплексных соединений оно относится?

Опыт 7. Получение диметилглиоксимата никеля (II). Поместите в пробирку каплю раствора какой-либо соли никеля (II), прибавьте 3–6 капель раствора аммиака и 2–3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Составьте уравнения осуществленных реакций.

11. Сравните окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{Э}(\text{OH})_3/\text{Э}(\text{OH})_2$ и значения ΔG_{298}° реакций окисления $\text{Э}(\text{OH})_2$ кислородом до $\text{Э}(\text{OH})_3$ ($\text{Э} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$).

а) Как изменяется способность окисляться в ряду $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Co}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_2$?

б) Будет ли $\text{Ni}(\text{OH})_2$ окисляться на воздухе?

Опыт 8. Гидроксид никеля (II). Получите гидроксид никеля (II). Исследуйте его кислотно-основные свойства, отношение к аммиачной воде и кислороду воздуха. На основании опытов, проведенных ранее, сравните поведение гидроксидов никеля (II), кобальта (II) и железа (II) при стоянии на воздухе.

12. Напишите переходный ряд соединений от $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ к $\text{K}_2[\text{ЭCl}_4]$, где $\text{Э} = \text{Pd}(\text{II})$ или $\text{Pt}(\text{II})$.

а) На какие ионы распадаются эти соединения в растворе и как изменяется в этом ряду их молярная электрическая проводимость?

б) Какое из приведенных соединений может существовать в виде геометрических (*цис*- и *транс*-) изомеров?

в) Выразите уравнениями реакций следующие экспериментальные наблюдения. Хлорид палладия (II), нерастворимый в воде, легко растворяется в концентрированной соляной кислоте. При действии на полученный коричневый раствор насыщенным раствором хлорида калия и последующем упаривании выделяется темно-желтый осадок.

г) Объясните следующие экспериментальные факты. При добавлении к раствору $K_2[PtCl_4]$ раствора H_3N и при действии на раствор $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ соляной кислотой выпадают осадки одинакового состава, но различной окраски. Первый осадок оранжево-желтого цвета, а второй – светло-желтого.

§ 4. Соединения Pd (IV) и Pt (IV)

13. а) Какова электронная конфигурация ионов Э^{4+} и какое координационное число характерно для Pd (IV) и Pt (IV)?

б) Приведите примеры комплексов Pd (IV) и Pt (IV). Каков характер их магнитной восприимчивости? В обоснование ответа приведите электронные конфигурации комплексов.

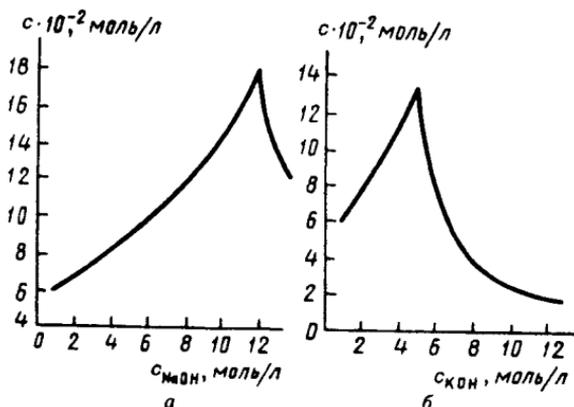
14. Энергии электронных переходов в ионе $PtCl_6^{2-}$ составляют 339 и 262 кДж/моль.

а) Рассчитайте длину волны поглощенного света и определите вероятную окраску иона.

б) Почему при нагревании платины с царской водкой образуется раствор желтого цвета?

15. Экспериментально показано, что электрическая проводимость миллимолярных растворов ряда соединений Pt (IV) имеет следующие значения:

	$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	$PtCl_4 \cdot 5NH_3$	$PtCl_4 \cdot 4NH_3$	$PtCl_4 \cdot 3NH_3$
σ , См·см ² /моль.	523	404	224	97
	$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	$KCl \cdot PtCl_4 \cdot NH_3$	$2KCl \cdot PtCl_4$	
σ , См·см ² /моль...	0	109	256	



Р и с . 100. Изотермы растворимости $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в растворе щелочей

При действии раствора AgNO_3 на растворы трех последних соединений ионы Cl^- не обнаруживаются, в случае растворов четырех первых соединений выпадают осадки AgCl , отвечающие присутствию в растворах четырех, трех, двух и одного молей ионов Cl^- на 1 моль соединений соответственно.

а) Каково координационное строение приведенных соединений?

б) Для каких соединений возможна *цис-транс*-изомерия? Какое число изомеров возможно при составе $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$?

16. Объясните следующие экспериментальные факты. Смесь платиновой черни и хлорида натрия нагревают при 500°C в токе хлора. Продукт реакции – желтый порошок – растворяют в воде; при этом образуется желтый раствор. При добавлении к раствору соли калия или аммония образуются желтые осадки.

17. Для процесса



в зависимости от природы центрального атома Э (Pd, Pt) и лиганда X приведены значения φ_{298}^0 (В):

X	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-
Pd	1,60	1,29	0,99	0,48
Pt	1,10	0,74	0,64	0,39

Для какого из элементов – палладия или платины – более характерна степень окисления +4?

18. С помощью уравнений реакций опишите следующие наблюдения. На сплав Pd–Pt действовали азотной кислотой. Образовавшийся раствор отфильтровали, а нерастворившийся осадок растворили в царской водке.

19. Что можно сказать о кислотно-основных свойствах оксидов Pd (II) и Pt (IV) на основании данных рис. 100, на котором показано влияние концентрации щелочи на растворимость в щелочном растворе оксида палладия (II) и оксида платины (IV). В каком случае кислотные свойства проявляются сильнее?

Глава 18

d-ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

1. Постройте графики зависимости атомного и ионного радиусов, энергии ионизации (E_1 , E_2 , E_3) элементов подгруппы меди от их порядкового номера.

а) Объясните ход кривых.

б) Какие степени окисления проявляют Cu, Ag и Au?

2. а) Как объяснить большое различие в энергиях диссоциации двухатомных молекул *s*- и *d*-элементов I группы?

б) Почему температуры плавления, теплоты плавления и возгонки *d*- и *s*-металлов I группы резко различны?

3. Приведите электродные потенциалы и сравните химическую активность металлов в ряду Cu–Ag–Au в водных средах.

4. Какие процессы будут протекать при помещении цинковой или железной пластинки в раствор соединений меди (II), а медной пластинки – в раствор соединения серебра (I)?

Опыт 1. **Получение меди и серебра химическим восстановлением из раствора.** а) В фарфоровую чашку с насыщенным раствором CuSO_4 постепенно, небольшими порциями, внесите рассчитанную массу цинковой пыли. Чашку со смесью поставьте на водяную баню и нагрейте до 80 °С. Когда цинк покроется медью, раствор слейте, выделившийся осадок обработайте 5%-ным раствором соляной кислоты, промойте водой путем декантации, перенесите на фильтр, еще раз промойте водой и просушите между листами фильтровальной бумаги.

б) Погрузите в раствор нитрата меди (II) предварительно очищенную наждачной бумагой и промытую водой железную пластинку. Через 1–2 мин выньте пластинку.

в) Медную пластинку обработайте разбавленной азотной кислотой, промойте водой. На пластинку нанесите несколько капель раствора AgNO_3 . Составьте уравнение реакции.

5. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора сульфата меди (II)?

Опыт 2. Получение меди при электролизе растворов соединений (электролитическая очистка меди). Для проведения опыта используйте электролит на основе CuSO_4 . В качестве катода возьмите железную пластинку, а в качестве анода – черновую медь. Пластинку меди предварительно протравите в азотной кислоте. По окончании опыта электроды промойте и высушите. Катод оставьте на воздухе. Объясните изменение внешнего вида осадка электролитической меди.

6. Составьте цикл Борна – Габера для расчета энергии кристаллической решетки AgCl и RbCl .

а) Почему химическая активность простых веществ *d*- и *s*-элементов I группы резко различна?

б) По значениям $\Delta G_{f,298}^\circ$ соответствующих соединений сравните химическую активность меди, серебра и золота по отношению к хлору и кислороду.

в) Чем объясняется: 1) потемнение серебряных предметов на воздухе; 2) появление зеленого налета на медных изделиях, например на разменных монетах?

Опыт 3. Окисление меди кислородом воздуха. а) Нагрейте медную проволоку.

б) В пламя газовой горелки высыпьте порошок меди (тяга). Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

Опыт 4. Окисление меди серой (тяга). Пробирку с кусочками серы укрепите в зажиме штатива над чашкой с песком и осторожно нагревайте, пока сера не расплавится. Когда расплав закипит, в пары серы внесите при помощи металлических щипцов предварительно нагретую медную фольгу или тонкую медную проволочку. Составьте уравнение реакции.

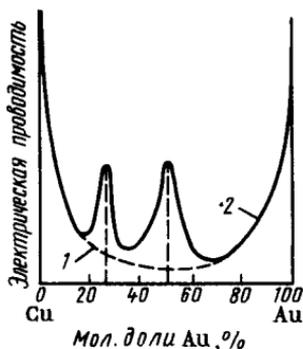


Рис. 101. Электрическая проводимость сплавов меди с золотом: закаленный сплав (1), отожженный сплав (2)

Опыт 5. Окисление меди хлором (тяга). В стеклянный цилиндр с хлором внесите медную фольгу. Объясните разогревание и сгорание меди.

7. На рис. 101 графически показана зависимость электрической проводимости сплавов меди и золота от состава. Кривые отражают результаты исследования сплавов, приготовленных двумя способами: закалкой (т.е. при резком охлаждении от температуры плавления до комнатной) и отжигом (т.е. когда затвердевший сплав длительное время выдерживается

при высокой температуре и только после этого охлаждается). Как видно из рис. 101, при содержании от 20 до 70% (мол. долей) золота электрическая проводимость сплавов существенно зависит от способа приготовления. Для закаленных сплавов кривая имеет один плавный минимум, для отожженных — два четких максимума.

а) Чем объяснить столь резкое различие в свойствах закаленных и отожженных сплавов?

б) Какие соединения образуются в системе Cu–Au?

§ 2. Соединения Cu (II)

8. Экспериментально установлено, что для Cu (II) октаэдрические комплексы (структурные единицы) CuL_6 тетрагонально искажены (две связи Cu–L имеют большую длину, чем каждая из четырех остальных). Например, в комплексе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ d_{Cu-OH_2} составляют 0,337 и 0,259 нм.

а) Какая взаимосвязь существует между электронной конфигурацией комплекса и его пространственной структурой? При каких электронных конфигурациях октаэдрические комплексы 3d-элементов имеют правильное строение и при каких — искаженное?

б) Приведите уравнения последовательного замещения молекул воды в аквакомплексе Cu (II) на молекулы аммиака. Почему введение пятой и шестой молекулы аммиака в акваамминокомплекс затруднено?

9. а) Приведите примеры процессов, при которых образуются аквакомплексы Cu(II) .

б) Почему растворение в воде CuSO_4 сопровождается выделением теплоты, а растворение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – поглощением?

Опыт 6. **Образование аквакомплексов меди (II).** Объясните появление окраски раствора, образующегося при взаимодействии меди с разбавленной азотной кислотой или оксида меди (II) с разбавленной азотной, серной или соляной кислотами.

Опыт 7. **Гидратация сульфата меди (II).** К порошку CuSO_4 в стакане прилейте несколько капель воды. Объясните наблюдаемое изменение окраски. В стакан прилейте воду до растворения соли. Полученный раствор используйте в опытах 9, 10, 11.

10. Опишите координационное окружение Cu(II) в кристаллах CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

а) Почему эти соединения имеют разную окраску?

б) Какова окраска их разбавленных водных растворов?

в) Почему при превращении $\text{Cu(OH}_2)_6^{2+}$ в $[\text{Cu(NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ и в CuCl_4^{2-} окраска изменяется по-разному?

Опыт 8. **Гидратация $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.** Кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворите в воде. Объясните изменение окраски.

Опыт 9. **Образование тетрахлокоупрат (II)-комплекса и его устойчивость.** Медный купорос растворите в нагретой до 90°C воде. Затем добавьте в раствор кристаллы хлорида натрия до изменения окраски. Одну часть раствора разбавьте водой, другую используйте в опыте 15.

Опыт 10. **Образование аквааминокомплексов меди (II).** К сильно разбавленному раствору CuSO_4 по каплям прилейте раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка. Объясните изменение окраски.

Опыт 11. **Получение этилендиаминового комплекса меди (II).** К сильно разбавленному раствору сульфата меди (II) прилейте по каплям раствор этилендиамина. Сравните окраску аммиачного и этилендиаминового комплексов меди (II). Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

Опыт 12. **Свойства гидроксида меди (II).** Получите гидроксид меди (II). Исследуйте его отношение к нагреванию, растворам кислот, аммиака и концентрированному раствору щелочи при нагревании. Составьте уравнения реакций.

Опыт 13. Синтез $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте массу сульфата меди (II) и объем 20%-ного раствора аммиака (пл. $0,9 \text{ г/см}^3$), необходимые для получения данного количества аммиаката. Для получения препарата надо взять удвоенный объем раствора аммиака по сравнению с расчетным. Приготовьте насыщенный при 20°C раствор CuSO_4 (в $100 \text{ г H}_2\text{O}$ при 20°C растворяется 18 г CuSO_4) и нагрейте его до кипения. При энергичном перемешивании стеклянной палочкой постепенно прибавляйте к нему раствор аммиака до полного растворения выпавшего осадка.

Для осаждения кристаллов аммиаката меди в раствор медленно приливайте по каплям без перемешивания этиловый спирт. Его объем следует взять равным объему раствора аммиака, использованного для реакции. Раствор охладите. Полученные кристаллы отделите на воронке Бюхнера, промойте небольшим объемом спирта или эфира и поместите в сухую пробирку.

Экспериментально докажите, что в состав полученных кристаллов входят ионы SO_4^{2-} и аммиакатный комплекс.

§ 3. Соединения Cu(I) , Ag(I) , Au(I)

11. Как изменяется устойчивость степени окисления $+1$ в ряду $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$, если энергия перехода электрона $d^{10} - d^9s^1$ составляет (кДж/моль): Cu ($3d^{10} \rightarrow 3d^94s^1$) $262,5$; Ag ($4d^{10} \rightarrow 4d^95s^1$) $469,9$; Au ($5d^{10} \rightarrow 5d^96s^1$) $180,5$.

12. Приведите общие константы устойчивости ионов ЭCl_2^- , ЭBr_2^- и ЭI_2^- . Как объяснить различие устойчивости галогеноккомплексов данного комплексообразователя?

13. Сравните произведения растворимости галогенидов ЭHal данного d -элемента. Как объяснить различия в растворимости галогенидов?

Опыт 14. Сравнение растворимости галогенидов серебра (I). Получите хлорид, бромид и иодид серебра. Осадки промойте водой и отделите декантацией, а затем перенесите на фильтровальную бумагу и оставьте на воздухе. На часть осадка хлорида серебра подействуйте раствором иодида калия. Составьте уравнения наблюдаемых процессов.

14. Приведите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}^{2+}/\text{CuBr}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ и отвечающие им уравнения полуреакций.

а) Как влияет природа лиганда на стабилизацию степени окисления меди +1?

б) Будут ли протекать окислительно-восстановительные процессы при добавлении к подкисленным растворам солей $\text{Cu}(\text{II})$ растворов KCl , RbBr и KI ?

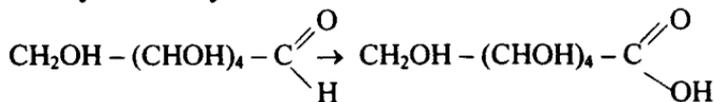
в) Составьте уравнение реакции, происходящей при смешивании растворов CuSO_4 и KCN .

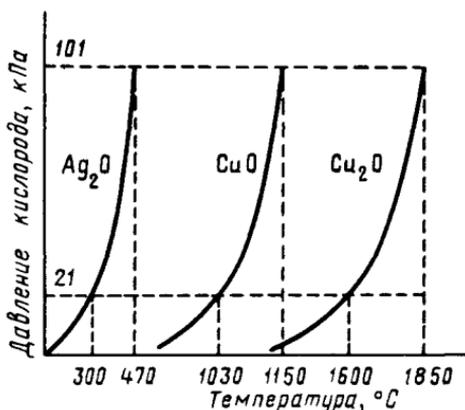
Опыт 15. Получение хлорида и хлорокомплексов меди (I). В пробирку с раствором, полученным в опыте 9, внесите медные стружки и несколько мл концентрированной соляной кислоты. Нагревайте пробирку до тех пор, пока окраска раствора не станет грязно-желтой, а несколько капель его, прилитых к воде, не перестанут давать голубую окраску. Раствор разбавьте водой до образования белого осадка. Осадок отделите декантацией, промойте водой и сохраните в стакане под слоем дистиллированной воды во избежание окисления хлорида меди. Часть осадка оставьте на воздухе. Объясните изменение его окраски. Другую часть осадка обработайте концентрированной соляной кислотой до растворения. Несколько капель полученного раствора влейте в дистиллированную воду. Составьте уравнения наблюдаемых процессов.

Опыт 16. Получение иодида меди (I). Окислительные свойства иона Cu^{2+} . К раствору соединения меди (II) прилейте раствор иодида калия. Для обнаружения цвета осадка добавьте несколько капель раствора тиосульфата натрия. Составьте уравнения реакций.

15. Охарактеризуйте устойчивость и кислотно-основные свойства ЭОН и Э₂O.

Опыт 17. Получение и распад гидроксида меди (I). К раствору сульфата меди (II) прилейте избыток раствора щелочи и глюкозы. Смесь хорошо перемешайте и затем нагрейте. Объясните образование желто-оранжевого осадка и его последующее превращение при более сильном нагревании в красный осадок. Составьте уравнения реакций, имея в виду, что глюкоза превращается к глюконовою кислоту:





Р и с. 102. Температурная зависимость давления кислорода при диссоциации Ag_2O , CuO и Cu_2O

16. Составьте уравнения термической диссоциации Ag_2O , Cu_2O , CuO и выражение для константы равновесия K_p этих процессов.

а) По экспериментальным данным (рис. 102) укажите, какова температура, выше которой происходит полный распад оксидов в воздухе ($p_{\text{O}_2} = 21 \text{ кПа}$) и в кислороде ($p_{\text{O}_2} = 101 \text{ кПа}$).

б) Какой из рассматриваемых оксидов наиболее устойчив, какой наименее устойчив?

17. Объясните следующие наблюдения. При действии H_2S на растворы, содержащие соответственно ионы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, выпадает черный осадок. Действие KI вызывает выделение желтого осадка только из первого раствора. При добавлении же NaCl образование осадков не происходит. Чем объяснить различие в устойчивости комплексов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$?

18. Какие свойства тиосульфата натрия (гипосульфита) определяют его применение в фотографии?

Опыт 18. **Получение тиосульфатного комплекса серебра (I).** Исследуйте отношение галогенидов серебра к избытку раствора тиосульфата натрия. Составьте уравнения реакций.

19. а) Какой вывод о термической устойчивости ЭNaI и $\text{Э}_2\text{O}$ можно сделать на основании $\Delta G_{f,298}^\circ$ этих соединений?

б) Какое практическое значение имеет малая устойчивость соединений серебра? В чем заключается сущность фотохимического разложения соединений?

Опыт 19. **Фотохимическое разложение соединений серебра.** Ранее полученные галогениды серебра выставьте на свет. Объясните потемнение солей.

Опыт 20. Восстановление соединений серебра (I). Качественная реакция на ионы Ag^+ . Получение серебряного зеркала. В тщательно обезжиренную пробирку налейте раствор AgNO_3 и добавляйте по каплям 2 М раствор аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли, пока выпавший осадок не растворится. (Следует избегать избытка NH_3 .) Затем к раствору прилейте 10%-ный раствор глюкозы в объеме, равном содержимому пробирки. Смесь хорошо перемешайте. Пробирку опустите в стакан с водой, нагретой до кипения. Объясните появление блестящего слоя серебра на внутренней поверхности пробирки.

Содержимое пробирки вылейте в банку для серебряных остатков. По окончании опыта слой серебра растворите в разбавленной азотной кислоте. Раствор также слейте в банку для серебряных остатков. Составьте уравнения реакций.

20. Объясните следующие экспериментальные данные. Если в раствор цианида натрия поместить крупинки золота и через раствор пропускать воздух, наблюдается растворение золота. При внесении в полученный раствор цинка золото выпадает в осадок. Почему золото легко окисляется в присутствии ионов CN^- , в то время как такой сильный окислитель металлов, как HNO_3 , на золото не действует? Какое практическое значение имеет реакция растворения золота в растворе цианида натрия?

21. а) Рассчитайте φ° реакций диспропорционирования Cu^+ и Au^+ , если известны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем Cu^+/Cu , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Au^+/Au , $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$.

б) Какой вывод о сравнительной устойчивости степеней окисления Cu и Au можно сделать на основании данных расчета?

§ 4. Соединения Au (III), Au (V)

22. Исследования показывают, что комплексы золота (III) диамагнитны и имеют плоско-квадратное строение.

а) Объясните эти экспериментальные факты.

б) Сравните строение хлорокомплексов Au (III) и Pt (II).

в) Опишите строение AuCl_3 и AuBr_3 .

23. Каковы кислотно-основные свойства бинарных соединений золота (III)? Напишите уравнения реакции гидролиза AuCl_3 , взаи-

модействия Au_2O_3 и $\text{Au}(\text{OH})_3$ с кислотами и щелочами, взаимодействия тригалогенидов золота с галогенидами щелочных металлов.

24. Объясните следующие экспериментальные наблюдения. При действии на золото фторидом криптона (II) образуется кристаллическое вещество красно-коричневого цвета. Это вещество взаимодействует с фторидом щелочного металла, является очень сильным окислителем. В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

Глава 19

d-ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

§ 1. Элементы и простые вещества

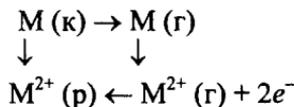
1. Проанализируйте (лучше графически) и объясните характер изменения атомных и ионных радиусов и трех первых энергий ионизации в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$.

2. Сравните энтальпии образования газообразных цинка, кадмия, ртути и объясните характер изменения в ряду металлов $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ температур плавления и кипения.

3. Постройте графики зависимости от порядкового номера энтропии, температуры и энтальпии плавления простых веществ d-элементов 4, 5 и 6-го периодов. Как влияет строение атомов на характер изменения рассматриваемых свойств простых веществ?

4. Приведите стандартные электродные потенциалы систем M^{2+}/M для цинка, кадмия и ртути.

а) Как согласуется характер изменения φ° в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ с характером изменения в этом ряду энергетических эффектов отдельных стадий цикла:



б) Как изменяется химическая активность в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ относительно водных растворов кислот и щелочей? Приведите уравнения реакций взаимодействия металлов с разбавленной и концентрированной серной и азотной кислотами. Как влияет активность металла на состав продуктов восстановления этих кислот?

в) Скорость растворения металлов в кислотах и щелочах зависит от примесей, которые в них содержатся. Объясните экспериментальные данные, приведенные на рис. 103.

Опыт 1. Сравнение химической активности цинка и кадмия. Получение кадмия химическим восстановлением из растворов его соединений. В пробирку с раствором CdSO_4 опустите пластинку металлического цинка. Составьте уравнение реакции. Через час извлеките непрореагировавший цинк, выделившийся металл отфильтруйте, промойте горячей водой, просушите на воздухе.

Опыт 2. Получение ртути химическим восстановлением соединений (тяга). Приготовьте смесь 0,5 г порошкообразного железа с рассчитанной по уравнению реакции массой киновари. Поместите смесь в сухую узкую пробирку. Закройте отверстие стеклянной ватой и осторожно нагрейте в пламени газовой горелки.

5. а) Как изменяется активность в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ по отношению к кислороду и сере? В обоснование ответа приведите значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ соответствующих соединений.

Опыт 3. Образование сульфидов взаимодействием простых веществ (тяга)*. Не наклоняйтесь над смесью серы и цинка. Нельзя проводить опыт в пробирке. Цинковую пыль и серный цвет, взятые в массовом соотношении 2:1, тщательно перемешайте. Смесь поместите на кусочек асбеста и прикоснитесь к ней горячей стеклянной палочкой. Объясните яркую вспышку и образование белого дыма. Разотрите в ступке ртуть и серный цвет. Составьте уравнения реакций.

Почему после удаления капель пролитой ртути места, где она могла задержаться, следует посыпать серным цветом?

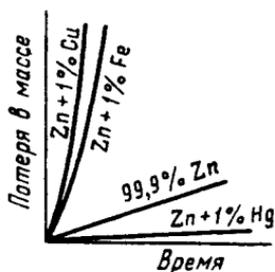


Рис. 103. Влияние примесей на скорость растворения цинка в разбавленной серной кислоте

* Ртуть и ее соединения очень ядовиты. При работе с ней следует соблюдать специальные меры предосторожности. Опыты со ртутью проводятся группами из 3–4 студентов совместно с преподавателем или лаборантом. Все ртутные остатки сливают в специальную склянку.

6. Что представляют собой амальгамы металлов?

Опыт 4. Получение амальгамы металлов (т я г а). В фарфоровую ступку поместите небольшой кусочек станиоля (олова), прилейте несколько капель ртути и растирайте пестиком до тех пор, пока не получится однородная масса. Чем объяснить, что пролитую ртуть собирают медной пластинкой или листочками станиоля?

§ 2. Соединения Zn(II), Cd(II) и Hg(II)

7. Опишите строение кристаллов ZnO и CdO. К каким структурным типам они относятся?

8. Приведите значения $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ оксидов цинка, кадмия и ртути (II). Как различаются по термической устойчивости эти оксиды?

Опыт 5. Сравнение термической устойчивости оксидов (т я г а). а) Пробирку с оксидом ртути (II) закройте стеклянной ватой и нагрейте. Объясните образование ртути.

б) Щепотку оксида цинка (II), помещенного на крышку фарфорового тигля, нагрейте в пламени горелки докрасна.

в) Аналогичный опыт проведите с оксидом кадмия (II). Сравните поведение при нагревании ZnO и CdO с поведением HgO.

9. Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия оксидов цинка, кадмия и ртути (II) соответственно с диоксидом углерода, ионами H^{+} в растворе. Каков характер изменения кислотно-основных свойств в ряду ZnO—CdO—HgO?

Опыт 6. Кислотно-основные свойства оксидов. Исследуйте отношение ZnO, CdO и HgO к воде, разбавленной азотной кислоте, концентрированному раствору щелочи. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах оксидов.

10. Вычислите ΔG_{298}° термического разложения кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

а) Какой из нитратов менее устойчив и чем это объясняется?

б) Почему термический распад $Hg(NO_3)_2$ обычно приводит к образованию ртути, а не ее оксида?

в) Какими способами получают оксиды цинка, кадмия и ртути (II)?

Опыт 7. Получение оксида цинка окислением металла (тяга). Фарфоровый тигель с 2–3 гранулами цинка нагрейте в пламени горелки. Оксид сохраните для последующего опыта.

Опыт 8. Получение оксида кадмия термическим разложением соединений (тяга). Несколько кристаллов нитрата или карбоната кадмия прокалите в фарфоровом тигле в пламени горелки до прекращения выделения газа.

11. Опишите строение и пространственную конфигурацию аква-, амино-, гидроксо-, галогено-, цианокомплексов $Zn(II)$, $Cd(II)$ и $Hg(II)$. Напишите уравнения реакций их получения.

а) Как изменяется устойчивость хлоро-, бром- и иодокомплексов в ряду $Zn(II)$ – $Cd(II)$ – $Hg(II)$ (см. приложение 20)?

б) Будет ли осадок HgI_2 растворяться в избытке раствора KI ? В обоснование ответа используйте значения общей константы устойчивости комплекса и произведения растворимости HgI_2 .

Опыт 9. Получение тетрагидраргирата (нодомеркурата) калия. Испытайте отношение раствора хлорида ртути (II) к недостатку и избытку раствора иодида калия. Составьте уравнения реакций.

Опыт 10. Синтез тетрахлоороцинката аммония. В 30 мл воды растворите при нагревании 70 г безводного хлорида цинка и 30 г хлорида аммония. Раствор охладите. Образующийся кристаллический осадок отделите на стеклянной воронке с пористой пластинкой. Сравните форму кристаллов полученного и исходных веществ. Часть полученных кристаллов растворите в воде. Проверьте наличие в растворе ионов NH_4^+ , Zn^{2+} и Cl^- . Сравните устойчивость ионов HgI_4^{2-} и $ZnCl_4^{2-}$.

12. а) Какие из веществ – K_2HgI_4 , Ag_2HgI_4 , $K_2Hg(NCS)_4$, $ZnHg(NCS)_4$, $CoHg(NCS)_4$ – являются солями (островная решетка), какие – смешанными соединениями (координационная решетка)?

б) Какие из этих соединений растворимы в воде?

Опыт 11. Образование смешанных тиоцианатов. Исходя из концентрированного раствора хлорида ртути (II) и раствора тиоцианата калия, получите раствор $K_2[Hg(NCS)_4]$. К одной части полученного раствора прилейте раствор соли цинка (II), а к другой –

раствор соли кобальта (II). Объясните образование окрашенных осадков. (Если осадки не выпадают, потрите стенки пробирки стеклянной палочкой.)

13. При действии цианида калия на аммиакат кадмия образуется комплексный цианид. Какое заключение об относительной устойчивости аммино- и цианокомплексов кадмия (II) можно сделать на основании этого факта? Сравните значения общих констант устойчивости этих комплексов.

14. а) Вычислите ΔG_{298}° реакций взаимодействия $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ с ионами H^+ и OH^- в растворе. Сравните кислотно-основные свойства гидроксидов.

б) Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие амфотерность амида цинка.

в) Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка с аква- и аммоноокислотами, с аква- и аммонощелочами.

Опыт 12. **Получение и установление химической природы гидроксидов цинка и кадмия.** Получите гидроксиды цинка (II) и кадмия (II) и экспериментально проверьте их кислотно-основные свойства. Какие условия необходимы для образования гидроксокадматкомплексов?

Опыт 13. **Влияние pH на устойчивость гидроксоцинкат-комплексов.** Через раствор гидроксоцинката натрия пропустите ток диоксида углерода. Объясните образование осадка.

15. Гидроксиды $Zn(II)$, $Cd(II)$ и $Hg(II)$ разлагаются на оксид и воду при следующих температурах: $Zn(OH)_2$ $\overline{125}$ °C, $Cd(OH)_2$ $\overline{130}$ °C, $Hg(OH)_2$ – комнатная температура. Объясните следующий опыт.

Опыт 14. **Получение и распад гидроксида ртути (II).** Исследуйте взаимодействие раствора $HgCl_2$ с раствором щелочи. Экспериментально установите кислотно-основную природу полученного осадка.

16. Которая из кривых рис. 92 описывает зависимость скорости коррозии цинка от pH среды? Чем объясняется увеличение скорости растворения металла при pH 13–14 и при pH 3–4?

Опыт 15. Взаимодействие цинка с раствором щелочи. К порошку цинка прилейте раствор гидроксида натрия и осторожно нагрейте. Составьте уравнение реакции.

17. Сравните φ_{298}° систем $2\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$, $\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}$, $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$. Что произойдет при добавлении к раствору HgCl_2 раствора SnCl_2 ? Составьте уравнения реакций последовательного восстановления HgCl_2 . Вывод сопоставьте с наблюдениями опыта.

Опыт 16. Окислительные свойства соединений ртути (II). К раствору HgCl_2 (сулемы) прилейте немного раствора хлорида олова (II). Объясните образование белого осадка и его почернение при действии избытка раствора SnCl_2 .

§ 3. Соединения Hg (I)

18. а) Какие орбитали атомов участвуют в образовании химической связи в Hg_2^{2+} и Cd_2^{2+} ?

б) Какой из ионов – Hg_2^{2+} или Cd_2^{2+} – устойчивее и почему?

19. Приведите уравнение диспропорционирования иона Hg_2^{2+} .

а) В каком направлении должно сместиться равновесие реакции при добавлении к раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ сульфид-ионов, хлорид-ионов и иодид-ионов?

б) Какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляют соединения Hg_2^{2+} ?

Ответы используйте при объяснении опытов 17 и 18.

Опыт 17. Диспропорционирование соединений ртути (I). К раствору нитрата ртути (I) в отдельных пробирках прилейте растворы сульфида аммония, иодида калия и хлорида натрия. Составьте уравнения наблюдаемых процессов.

20. По значениям стандартных электродных потенциалов систем Cu^{2+}/Cu и $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ определите, что произойдет при помещении медной пластинки в раствор соединения ртути (I).

Опыт 18. Окислительные свойства соединений Hg_2^{2+} . На зачищенную поверхность медной пластинки нанесите каплю раствора нитрата ртути (I). Отметьте изменения, происходящие на поверхности меди под каплей. Через одну–две минуты смочите каплю водой, рассмотрите пятно, затем протрите его кусочком ваты или фильтровальной бумаги. Отметьте цвет осадка.

Глава 20

f-ЭЛЕМЕНТЫ

1. Постройте график зависимости атомных радиусов лантаноидов (и для сравнения Ba, La и Hf) от их атомного номера по данным приложения 5. Исходя из строения атомов (электронных конфигураций), объясните характер этой зависимости.

2. а) Какие степени окисления проявляют лантаноиды?

б) Почему европий находится в природе в минералах на основе кальция, но почти никогда не встречается вместе с другими лантаноидами?

3. Проследите (лучше графически), как изменяются энергия атомизации, температура плавления, температура кипения простых веществ 4f-элементов (а также Ba, La и Hf) с ростом их порядкового номера. Объясните ход кривых.

4. Объясните, как изменяется химическая (восстановительная) активность в ряду Ce–Lu. В обоснование ответа приведите значения φ_{298}° и примеры реакций.

5. Почему наименьшей энергией атомизации характеризуются тригалогениды европия и иттербия, а максимальной – тригалогениды лантана, гадолиния и лютеция (см. [1], рис. 254)?

6. На рис. 104 левая ветвь кривых характеризует растворимость $\text{Э}(\text{OH})_3$, а правая – продукт взаимодействия гидроксида со щелочью. Как изменяется растворимость в ряду гидроксидов $\text{Dy}(\text{OH})_3$ – $\text{Er}(\text{OH})_3$ – $\text{Yb}(\text{OH})_3$ – $\text{Lu}(\text{OH})_3$ и чем это объясняется? Составьте уравнения реакций, предполагая образование $\text{Na}_4[\text{Э}(\text{OH})_7]$.

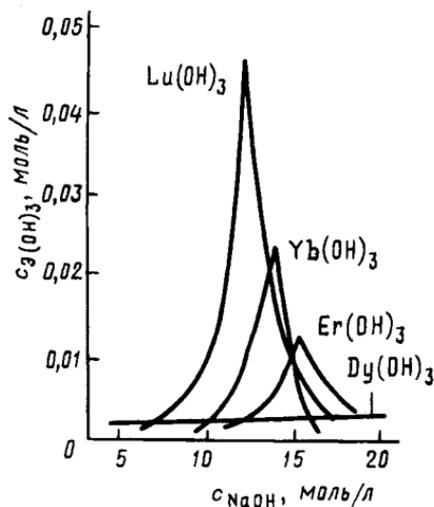


Рис. 104. Растворимость гидроксидов ряда 4f-элементов в растворе гидроксида натрия

7. При нагревании оксидов лантаноидов (III) с оксидами, карбонатами, нитратами лития и натрия при 400–1000 °С образуются соединения типа LiЭО_2 и NaЭО_2 . Составьте уравнения происходящих реакций. О каких свойствах $\text{Э}_2\text{O}_3$ – основных или кислотных – свидетельствуют эти реакции?

8. Приведите факты, свидетельствующие о том, что оксиды и гидроксиды лантаноидов (III) по проявлению основных свойств уступают лишь оксидам и гидроксидам щелочных и щелочно-земельных металлов.

9. Почему для актиноидов характерно большее разнообразие степеней окисления, чем для лантаноидов? Как изменяется высшая степень окисления в ряду Th–Lr?

10. Приведите примеры соединений актиноидов в степенях окисления +2, +3, +4, +5, +6, +7.

11. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов урана с повышением его степени окисления? Ответ иллюстрируйте примерами реакций.

12. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций в химии актиноидов.

13. При радиоактивном распаде урана-234 образуются торий-230 и гелий-4. Составьте уравнение этого ядерного превращения.

14. Приведите примеры ядерных реакций синтеза элементов 101–107.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 4-е изд., испр. — М.: Высшая школа, 2002.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия.— М.: Наука, 1971.
3. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук.— М.: Мир, 1983.
4. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии.— М.: Высшая школа, 1997.
5. Гольбрайх З.Е. Практикум по неорганической химии. 3-е изд., испр. и доп.— М.: Высшая школа, 1986.
6. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия.— М.: Химия, 1976.
7. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии.— М.: Мир, 1982. Т. I, II.
8. Зайцев О.С. Общая химия. Строение веществ и химические реакции.— М.: Химия, 1990.
9. Кембел Дж. Современная общая химия.— М.: Мир, 1975.

10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии.– М.: Мир, 1979.
11. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.– М.: Высшая школа, 1985.
12. Лидин Р.А., Малочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по неорганической химии.– М.: Высшая школа, 1990.
13. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П. Неорганическая химия в вопросах.– М.: Химия, 1991.
14. Некрасов Б.В. Основы общей химии.– М.: Химия, 1973.
15. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь.– М.: Мир, 1973.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.– Л.: Химия, 1978.
17. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии.– М.: Высшая школа, 1990.
18. Угай Я.А. Общая химия.– М.: Высшая школа, 1984.
19. Угай Я.А. Неорганическая химия.– М.: Высшая школа, 1989.
20. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия.– М.: Высшая школа, 1997.
21. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.– М.: Химия, 1987.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Раздел I. Периодический закон. Строение атома

Глава 1. Электронная оболочка атома

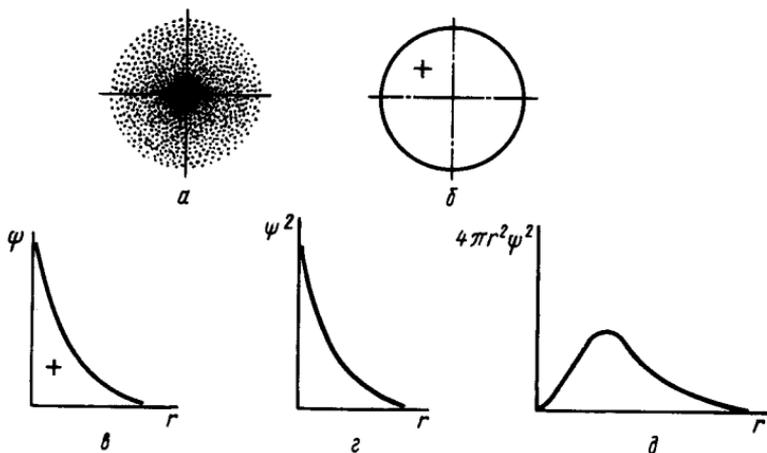
2. Энергия кванта излучения E пропорциональна частоте излучения ν : $E = h\nu$ (h – постоянная Планка); $\nu = c/\lambda$ (c – скорость света). Согласно приложению 2: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c = 3,0 \cdot 10^{10}$ см/с. Тогда

$$\nu = \frac{3,0 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{500 \text{ нм}} = \frac{3,0 \cdot 10^{10} \text{ см} / \text{с}}{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 0,60 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1},$$

$$E = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 0,60 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 4,0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 4,0 \cdot 10^{-22} \text{ кДж}.$$

Согласно приложению 3: 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, тогда

$$E = \frac{4,0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = 2,5 \text{ эВ}.$$



Р и с . 105. Способы описания 1s-состояния электрона атома водорода:
 a – электронное облако; b – граничная поверхность (с указанием знака волновой функции);
 v – радиальная волновая функция; z – радиальное распределение плотности вероятности;
 d – радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме

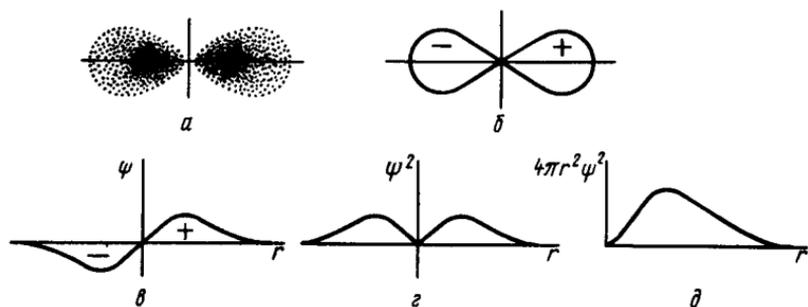


Рис. 106. Способы описания $2p$ -состояния электрона атома водорода: a – электронное облако; b – граничная поверхность (с указанием знака волновой функции); v – радиальная волновая функция; z – радиальное распределение плотности вероятности; d – радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме

Чтобы найти энергию 1 моль фотонов, энергию одного фотона нужно умножить на постоянную Авогадро (см. приложение 2):

$$E = 4,0 \cdot 10^{-22} \frac{\text{кДж}}{\text{фотон}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{фотон}}{\text{моль}} = 2,4 \cdot 10^2 \text{кДж / моль.}$$

3. $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{эВ} = -\frac{1312,1}{n^2} \text{кДж / моль}$; $E_1 = -1312,1$; $E_2 = -328,0$; $E_3 = -145,6$; $E_4 = -82,0$; $E_5 = -52,3 \text{кДж/моль}$. Энергия ионизации $E_{\text{и}}$ представляет собой энергию, необходимую для удаления из атома электрона (т.е. перевод его в состояние E_{∞}). Для водорода $E_{\text{и}} = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-1312,1 \text{кДж/моль}) = 1312,1 \text{кДж/моль}$.

4. 2; 1; 4.

5. 486 нм; 122 нм; 656 нм. Окраску спектральных линий можно определить по приложению 15.

6. См. задания 3 и 5.

7. См. приложение 15. Решение, как в упр. 2. $E = 3,4 \cdot 10^{-19} \text{Дж} = 2,1 \text{эВ}$.

8. См., например [1], табл. 14.

9. $1 \text{Дж} = 1 \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$, тогда $\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} / (m\nu)$.

11. Рис. 105.

12. Рис. 106.

Раздел II. Химическая связь

Глава 3. Теория молекулярных орбиталей

2. а) Основное состояние молекулярного иона H_2^+ отвечает пребыванию электрона на самом низком энергетическом уровне (σ_g) с минимумом энергии при равновесном межъядерном расстоянии. Глубина этого минимума отвечает

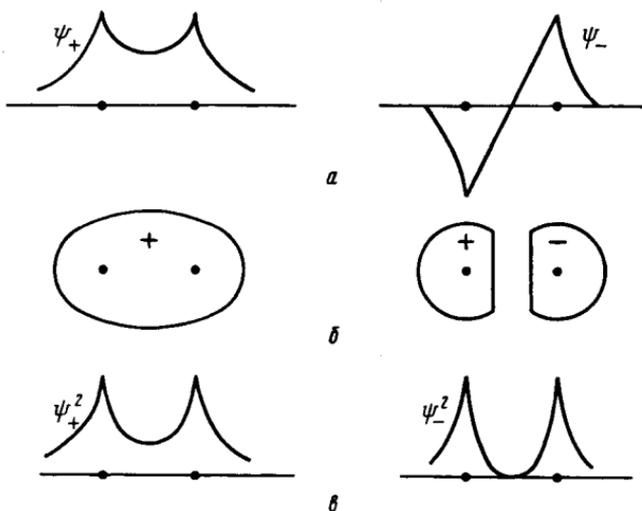


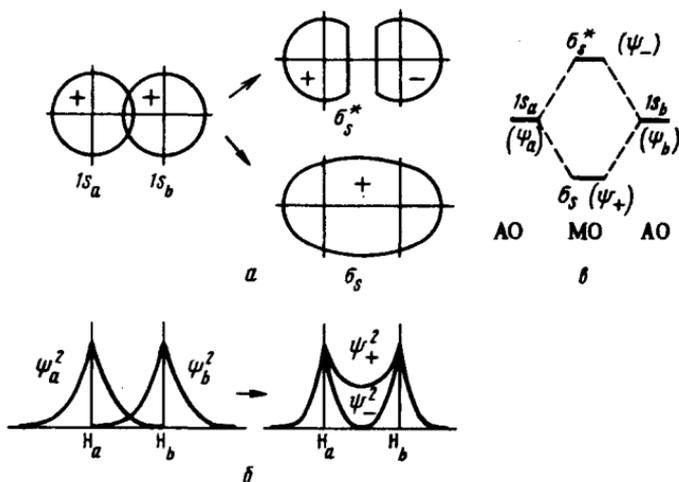
Рис. 107. Волновые функции (а), граничные поверхности (б) с обозначением знака волновой функции $\sigma_{\text{н}}^{\text{св}}$ и $\sigma_{\text{с}}^*$ -орбиталей и плотность вероятности (в) вдоль межъядерной оси молекулярного иона водорода H_2^+

энергии диссоциации молекулярного иона H_2^+ . Следующий уровень ($\sigma_{\text{с}}^*$) минимума не имеет, и, следовательно, молекулярный ион H_2^+ в этом состоянии образоваться не может. В соответствии с этим говорят, что орбиталь $\sigma_{\text{с}}$ является *связывающей* (между атомами возникает химическая связь), а орбиталь $\sigma_{\text{с}}^*$ – *разрыхляющей* (химическая связь не возникает).

б) Рис. 107, а. в) Рис. 108, б. г) Рис. 111, в. д) $\sigma_{\text{с}}^1$. е) При сближении атомов связи могут образоваться только в том случае, когда полная энергия системы (электронов и ядер) понижается. Это возможно, если электроны большую часть времени находятся в пространстве между двух (или нескольких) ядер.

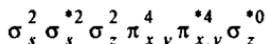
3. б) Рис. 108.

6. Число и форму молекулярных орбиталей двухатомных молекул, исходя из атомных орбиталей, можно определить следующим образом: 1) нарисовать схему расположения ядер атомов молекулы относительно друг друга в системе прямоугольных осей координат; 2) отобрать атомные орбитали, которые по энергетическим условиям подходят для образования достаточно устойчивых молекулярных орбиталей. Если $E_{2p} \gg E_{2s}$, то энергетически устойчивы орбитали, возникающие при следующих комбинациях атомных орбиталей: $2s-2s$ и $2p-2p$. Вследствие незначительного перекрывания комбинацией $1s-1s$ можно пренебречь; 3) отобрать комбинации атомных орбиталей, которые по условиям симметрии дают молекулярные орбитали. По характеру взаимного перекрывания



Р и с . 108. Граничные поверхности (с обозначением знака волновой функции) (а), кривые плотности вероятности нахождения электрона вдоль межъядерной оси (б) и энергетическая диаграмма орбиталей (в) атома Н и иона H_2^+

атомных орбиталей определить тип образуемых молекулярных орбиталей. В рассматриваемом примере (атомные ядра расположены по оси z) сочетание $2s-2s$ приводит к образованию молекулярных σ_x - и σ_x^* -орбиталей, сочетание $2p_z-2p_z$ — к образованию молекулярных σ_z - и σ_z^* -орбиталей, сочетание $2p_x-2p_x$ и $2p_y-2p_y$ — к образованию молекулярных π_{x-} , π_{y-} , и π_{x-}^* , π_{y-}^* -орбиталей. Общее число молекулярных орбиталей при этих сочетаниях равно числу исходных атомных орбиталей; 4) составить приближенную диаграмму энергетических уровней (орбиталей); 5) распределить электроны по молекулярным орбиталям в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда, начиная с энергетически наиболее низкой орбитали; 6) записать электронную конфигурацию молекулы. Для молекулы F_2 она имеет вид



7. См. [1], объяснение рис. 28.

12. а) Валентными у атома фтора являются $2s$ - и $2p$ -орбитали. Вследствие резкого различия в энергии $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали фтора участием $2s$ -орбитали фтора в образовании связи можно пренебречь и рассматривать ее как несвязывающую орбиталь, локализованную на атоме фтора (рис. 109). б) Комбинация $1s$ -орбитали водорода и $2p_z$ -орбитали фтора приводит к σ_x - σ_x^* -орбиталям. Сочетание $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей фтора с $1s$ -орбиталью водорода дает нулевое перекрывание, поэтому $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали фтора в молекуле HF играют

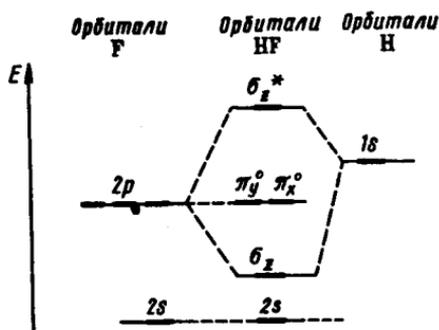


Рис. 109. Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы HF

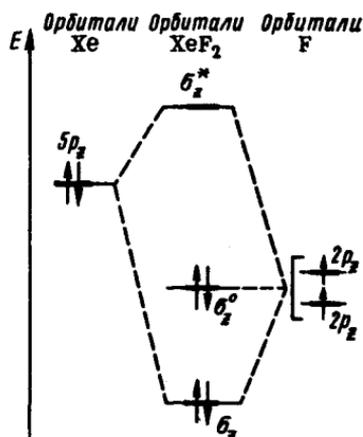


Рис. 110. Фрагмент энергетической диаграммы орбиталей линейной трехатомной молекулы XeF₂

роль несвязывающих молекулярных орбиталей. Электронная конфигурация молекулы HF: $2s^2\sigma_x^2\pi_{y,x}^4$. Связывающие электроны большую часть времени находятся у атома фтора, поэтому молекула HF полярна.

13. См. [1], рис. 37.

14. См. [1], рис. 41.

15. См. [1], рис. 44.

16. б) Рис. 110. Из четырех валентных электронов два располагаются на связывающей орбитали, два других – на несвязывающей. Этим объясняется устойчивость молекулы.

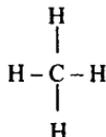
Глава 4. Теория валентных связей

1. Химическая связь может осуществляться при помощи одного (H_2^+) или двух электронов (H_2), охватывать два (H_2^+ , H_2) и большее число атомов (CH_4 , BeH_2 , XeF_2). Это говорит о том, что классическое представление о валентности как числе двухцентровых двухэлектронных связей не может быть всеохватывающим. Если атом окружен n атомами, это не означает, что он образует n двухцентровых связей.

Для характеристики способности атомов объединяться в химические соединения чаще используются два понятия: степень (состояние) окисления и координационное число элемента. Между числовыми значениями степени окисления и координационного числа в общем случае прямой взаимосвязи нет.

Модель двухцентровых двухэлектронных связей использует представление о том, что электронная пара локализована между двумя атомами молекулы. Так, в

молекуле CH_4 электронная плотность равномерно распределена относительно всех четырех атомов водорода, и каждый из них находится в равноценных условиях. Поэтому можно считать, что из восьми электронов молекулы на каждый из атомов водорода приходится по одной электронной паре, т.е. каждый из атомов водорода связан с атомом углерода отдельной независимой парой электронов, а атом углерода четырьмя парами. В молекуле четыре равноценные связи $\text{C}-\text{H}$, что схематически изображают структурной формулой:



При таком подходе искусственно вычлняются части из целой молекулы и условность его очевидна. Тем не менее достоинство этого подхода в его простоте и наглядности. Представлением о локализованных связях широко пользуются для объяснения пространственной конфигурации молекул (комплексов).

Двухцентровая двухэлектронная связь может возникать как за счет непарных электронов двух атомов, так и по донорно-акцепторному механизму – за счет электронной пары одного атома и свободной орбитали другого.

б) В молекуле BeH_2 [$\sigma_x^2 \sigma_z^2$] химическая связь осуществляется за счет двух электронных пар, принадлежащих трехцентровым σ_x - и σ_z -орбиталям. Иными словами, каждая из двух электронных пар принадлежит в равной степени обоим атомам водорода.

Поэтому можно считать, что в молекуле BeH_2 водород образует одну σ -связь, а бериллий – две.

Согласно распределению электронов по орбиталям молекул CH_4 , NH_4^+ , BH_4 [$\sigma_s^2 \sigma_p^6$] можно считать, что углерод, азот и бор в указанных молекулах образует четыре двухэлектронные двухцентровые связи.

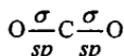
Под степенью окисления понимают положительное или отрицательное число, которое приписывают элементу в соединении. Числовое значение степени окисления элементов в бинарных ионных соединениях (NaCl , CaF_2) равно заряду иона. При использовании степеней окисления полезно придерживаться следующих правил.

1. Сумма степеней окисления атомов в любой частице численно равна ее электрическому заряду. Следовательно, степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю.

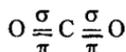
2. В соединениях с другими элементами фтор всегда проявляет степень окисления -1 , кислород – обычно -2 (за исключением некоторых соединений $^{+2}\text{OF}_2$, $^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ и др.), водород $+1$ и реже -1 (^{-1}KH , $^{-1}\text{CaH}_2$).

3. Максимальная положительная степень окисления элемента обычно равна номеру его группы в периодической системе. Максимальная отрицательная степень окисления элемента равна максимальной положительной степени окисления минус восемь.

Степень окисления углерода в CO_2 равна +4. Следовательно, все четыре валентных электрона ц.а. используются на образование связей; число несвязывающих электронных пар равно нулю. Координационному числу ц.а. 2 соответствуют две σ -связывающие электронные пары, т.е. молекула CO_2 имеет линейную форму (см. приложение 13). Согласно модели гибридизации в образовании двух σ -связей принимают участие одна s - и одна p -орбитали ц.а., имеет место sp -гибридизация валентных орбиталей углерода:

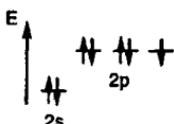
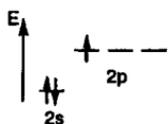
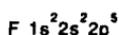
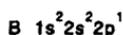


Неиспользованные в σ -связывании два электрона углерода и по одному электрону от двух атомов кислорода участвуют в образовании π -связей. Строение молекулы CO_2 можно выразить следующей структурной формулой:



Подобная структура согласуется со свойствами молекулы CO_2 .

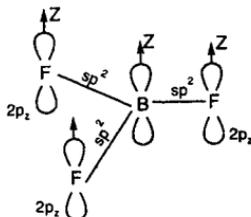
6. Из электронных конфигураций атомов бора и фтора



следует, что при степени окисления +3

все валентные электроны бора (ц.а.) используются на образование связей; несвязывающих электронов нет. В молекуле BF_3 (к.ч. бора 3) три связывающие электронные пары расположены вокруг атома бора в вершинах плоского треугольника, что отвечает sp^2 -гибридизации орбиталей бора (см. приложение 13). Молекула BF_3 имеет треугольную форму.

После образования трех σ -связей у атома бора остается свободная валентная $2p$ -орбиталь, а у атома фтора – неиспользованные $2p$ -электронные пары:

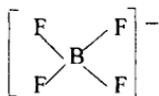


Следовательно, между атомом бора и тремя атомами фтора возможно образование одной делокализованной π -связи по донорно-акцепторному механизму. Это соответствует повышению на одну треть средней кратности связи B-F



и сокращению межъядерного расстояния.

В ионе BF_4^- атом бора имеет четыре σ -связывающие электронные пары, расположенные тетраэдрически. Таким образом, ион BF_4^- имеет форму тетраэдра с атомом бора в центре, что отвечает sp^3 -гибридизации валентных орбиталей бора:



Поскольку на образование σ -связей атом бора использовал все свои валентные орбитали, в ионе BF_4^- π -связи отсутствуют. Кратность связи BF в ионе BF_4^- равна единице, и поэтому связь длиннее, чем в треугольной молекуле BF_3 .

7. См. приложение 13. Тригонально-пирамидальная молекула NCl_3 и T-образная молекула BrCl_3 полярны, а треугольная молекула BCl_3 неполярна.

8. См. приложение 13.

9. См. приложение 13.

Раздел III. Агрегатное состояние. Растворы

Глава 6. Газовое состояние. Газовые растворы

2. Согласно закону Бойля–Мариотта при постоянной температуре давление данной массы газа обратно пропорционально его объему:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \text{ или } pV = \text{const.}$$

Обозначив искомое давление через p_2 , можно записать: $p_2:40 \text{ кПа} = 5 \text{ л}:2 \text{ л}$; откуда $p_2 = 100 \text{ кПа}$.

3. 506,5 кПа.

4. Согласно закону Гей-Люссака при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ или } \frac{V}{T} = \text{const.}$$

Обозначим искомый объем через V_2 и соответствующую ему температуру через T_2 . По условию задачи $V_1 = 1200 \text{ мл}$, $T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ К}$, $T_2 = 273 + 102 = 375 \text{ К}$. $V_2:1200 \text{ мл} = 375 \text{ К}:300 \text{ К}$, тогда $V_2 = 1500 \text{ мл}$.

5. 4,68 л.

6. Зависимость между объемом газа, давлением и температурой выражает уравнение, объединяющее законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}.$$

Согласно условию задачи $V_0 = 453$ мл, $p_0 = 101,325$ кПа, $T_0 = 273$ К; $p = 202,650$ кПа, $T_0 = 273 + 100 = 373$ К. Тогда

$$V = \frac{101,325 \text{ кПа} \cdot 453 \text{ мл} \cdot 373 \text{ К}}{202,650 \text{ кПа} \cdot 273 \text{ К}} = 309,467 \text{ мл}.$$

7. Решение этой задачи основано на использовании закона Авогадро и уравнения, объединяющего законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака. Согласно закону Авогадро в равных объемах газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул. Иными словами, одно и то же число молекул газов занимает одинаковый объем при одинаковых условиях. Так, 1 моль газа содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул и его объем (молярный объем) при нормальных условиях составляет 22,4 л.

Найдем объем газа при нормальных условиях по уравнению

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \quad V_0 = \frac{pVT_0}{Tp_0};$$

$$V_0 = \frac{2,00 \text{ мл} \cdot 1,00 \text{ Па} \cdot 273,15 \text{ К}}{1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 193,15 \text{ К}} = 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ мл}.$$

В объеме 22,4 л (н.у.) содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, а в найденном объеме – x :
 $22,40 \text{ л} : 2,79 \cdot 10^{-8} \text{ л} = 6,02 \cdot 10^{23} : x$, $x = 7,50 \cdot 10^{14}$.

8. 32.

9. Согласно закону парциальных давлений общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь. Общее давление воздуха 101,325 кПа. Парциальное давление

$$p_{N_2} = 101,325 \cdot 0,78 = 0,790 \text{ кПа}, \quad p_{O_2} = 101,325 \cdot 0,21 = 0,213 \text{ кПа}.$$

10. Если газ собран над жидкостью, то следует иметь в виду, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси и парциального давления пара жидкости.

Согласно приложению 26 парциальное давление водяных паров (давление насыщенного пара воды) при 20 °С составляет $p_{H_2O} = 2,337$ кПа. Парциальное давление кислорода: $p_{O_2} = 102,3 \text{ кПа} - 2,3 \text{ кПа} = 100,0 \text{ кПа}$. Используя уравнение

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}, \text{ находим } V_0 = \frac{100,0 \text{ кПа} \cdot 200 \text{ мл} \cdot 273 \text{ К}}{293 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}} = 183,9 \text{ мл}.$$

11. 30.

12. В ряду He–Ne–Ar–Kr–Xe–Rn притяжение между тяжелыми атомами возрастает главным образом по той причине, что внешние электроны в них удерживаются менее прочно, и это делает возможным появление больших мгновенных микродиполей, т.е. усиление межмолекулярного дисперсионного взаимодействия.

13. В ряду CH_4 – SnH_4 и HCl – HI увеличиваются размеры молекул и их масса, возрастает способность к образованию больших микродиполей, что приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и тем самым к повышению температуры кипения. «Аномальный» ход кривой в случае галогеноводородов объясняется проявлением водородной связи между молекулами HF , которая прочнее межмолекулярного вандерваальсова взаимодействия.

Глава 7. Жидкое состояние и жидкие растворы

3. Молекулы воды ассоциированы за счет водородной связи.

5. Состав раствора выражают с помощью как безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины – концентрации. Наиболее употребительны следующие способы выражения содержания растворенного вещества в растворе.

1. Массовая доля – отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Например, водный раствор хлорида натрия с массовой долей NaCl 20% – это такой раствор, в 100 единицах массы которого содержится 20 единиц массы хлорида натрия и 80 единиц массы воды.

2. Молярная доля – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств веществ, составляющих раствор. Допустим, раствор содержит ν_1 моль растворителя и ν_2 растворенного вещества. Тогда молярная доля растворенного вещества $N_2 = \nu_2/(\nu_1+\nu_2)$, а молярная доля растворителя $N_1 = \nu_1/(\nu_1+\nu_2)$.

3. Молярная концентрация – отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Так, 2M H_2SO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль серной кислоты, т.е. $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ моль/л.

4. Молярная концентрация эквивалентов – отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Так, $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л означает раствор, в 1 л которого содержится 2 эквивалентные массы серной кислоты.

6. Согласно приложению 27 плотность 20%-ного раствора NaOH равна 1,225. Масса 2 л раствора равна:

$$m = Vd = 2000 \text{ см}^3 \cdot 1,225 \text{ г/см}^3 = 2450 \text{ г.}$$

Составим пропорцию: 100 г : 20 г = 2450 г : x, x = 490 г.

7. Согласно приложению 27 68%-ная азотная кислота имеет плотность 1,4 г/см³. Массу HNO_3 (нитрата водорода) в 200 мл 68%-ного раствора находим из пропорции

$$100 \text{ г} : 68 \text{ г} = (200 \cdot 1,4) \text{ г} : x, x = 190,4 \text{ г.}$$

Эта же масса HNO_3 составит 10% массы разбавленного раствора. Массу 10%-ного раствора HNO_3 находим из пропорции

$$100 \text{ г} : 10 \text{ г} = x : 190,4 \text{ г}; x = 1904 \text{ г}.$$

Для разбавления исходного раствора кислоты необходимо воды $1904 \text{ г} - 280 \text{ г} = 1624 \text{ г}$, или 1624 мл .

8. Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 г . В 1 л раствора с $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/л}$ содержится $24,5 \text{ г}$, а в 2 л раствора – $49 \text{ г H}_2\text{SO}_4$. Масса 96%-ного раствора серной кислоты, в котором содержится 49 г сульфата водорода: $100 \text{ г} : 96 \text{ г} = x : 49 \text{ г}; x = 51,04 \text{ г}$. Плотность 96%-ного раствора серной кислоты $1,840 \text{ г/см}^3$ (см. приложение 27). Тогда объем 96%-ного раствора H_2SO_4 массой $51,04 \text{ г}$ составляет:

$$V = \frac{51,04 \text{ г}}{1,840 \text{ г/см}^3} = 27,74 \text{ см}^3.$$

9. $3,6 \text{ M}; c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,6 \text{ моль/л}$.

11. $7,41\%$.

Глава 8. Кристаллическое состояние. Твердые растворы

4. Энергия кристаллической решетки оценивается количеством энергии, которое необходимо для разрушения решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние. Понятно, что наибольшую энергию решетки имеют ионные и атомные кристаллы (с ионной и ковалентной связью), наименьшую – кристаллы с молекулярной решеткой (межмолекулярные связи).

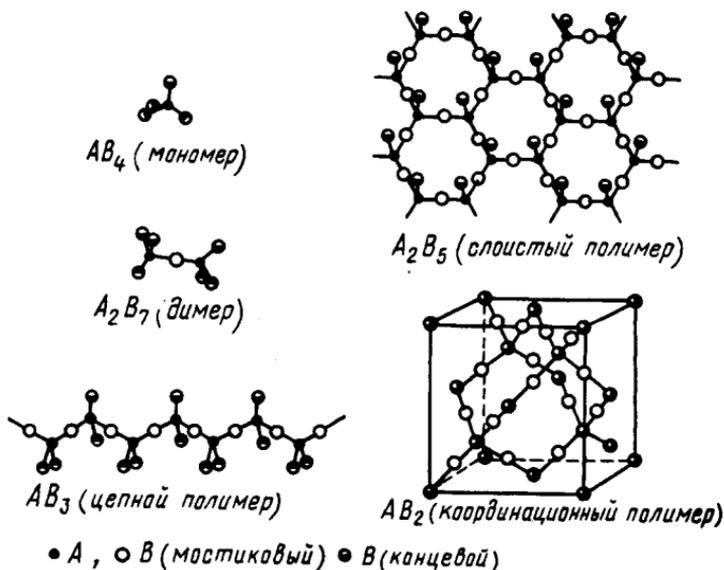
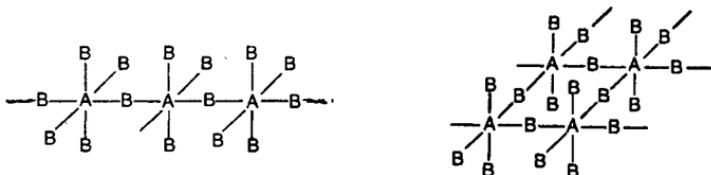


Рис. 111. Стехиометрический состав соединений A_nB_m , построенных из тетраэдрических структурных единиц AB_4 , в зависимости от числа образуемых ими связей А–В–А

5. Рис. 111: 1) A_2B_7 ; 2) AB_3 ; 3) A_2B_5 ; 4) AB_2 .

6. а) См. задание 5, рис. 111: $A_2B_7-Cl_2O_7$ (молекулярная островная решетка); AB_3-SO_3 (цепная решетка); $A_2B_5-P_2O_5$ (слоистая решетка); AB_2-SiO_2 (координационная решетка).

7. 1) AB_3 (цепной полимер); 2) AB_4 (слоистый полимер)

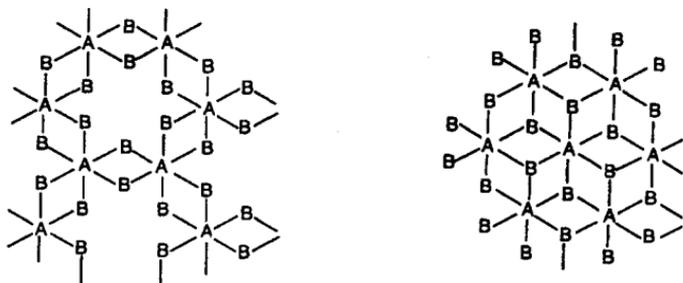


3) См. [1], рис. 69, B: AB_3 (координационный полимер).

8. а) См. задание 7. AB_6-TeF_6 (молекулярная островная решетка); AB_5-SbF_5 (цепная решетка); AB_4-SnF_4 (слоистая решетка); AB_3-InF_3 (координационная решетка).

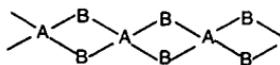
9. 1) Рутила ([1], рис. 69, B); 2) вюрцита ([1], рис. 198, б); 3) кристобалита ([1], рис. 69, B); 4) хлорида натрия ([1], рис. 69, A); 5) корунда ([1], рис. 69, Г); 6) триоксида рения ([1], рис. 69, B).

10. 1) AB_3-AlCl_3 , $Al(OH)_3$ 2) AB_2-MgCl_2 , $Mg(OH)_2$



11. а) См. задания 9 и 10. Решетка AlF_3 – координационная; решетка $AlCl_3$ – слоистая.

б) Кристаллическая решетка цепная, состоит из цепей:



в) В отличие от $BeCl_2$ и SiS_2 кристаллическая решетка BeF_2 и SiO_2 координационная (структурный тип кристобалита).

12. а) Вследствие близости структуры и ионных (атомных) радиусов.

б) Вследствие заметного различия ионных (атомных) радиусов.

13. См. [1], рис. 79–83.

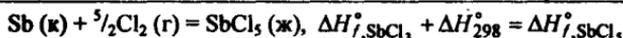
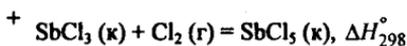
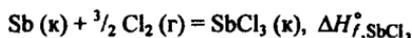
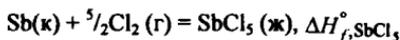
Раздел IV. Введение в теорию химических процессов

Глава 9. Энергетика химических и фазовых превращений

1. При химическом превращении происходит разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Разрыв связей – процесс эндотермический, образование связей – экзотермический. Если прочность связей в продуктах реакции больше, чем в исходных веществах, то реакция оказывается экзотермической. И наоборот. в) Изменение внутренней энергии системы $U (V = \text{const})$ или изменение энтальпии $H (p = \text{const})$.

г) В расплаве частицы (молекулы, атомы) связаны друг с другом, а при парообразовании эта связь полностью разрушается, что требует значительной энергии.

2. Рис. 112



$$\Delta H_{f, \text{SbCl}_5}^\circ + \Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{f, \text{SbCl}_5}^\circ,$$



$$\Delta H_{f, 298}^\circ, \text{кДж/моль} \quad 2(-391,2) \quad 2(-435,9) \quad 0$$

$$\Delta H_{298}^\circ = (2\Delta H_{f, \text{KCl}}^\circ + 3\Delta H_{f, \text{O}_2}^\circ) - 2\Delta H_{f, \text{KClO}_3}^\circ,$$

$$\Delta H_{298}^\circ = [2 \text{ моль}(-435,9 \text{ кДж/моль}) + 0] - 2 \text{ моль}(-391,2 \text{ кДж/моль}) = -89,4 \text{ кДж.}$$

2) -854,0 кДж; 3) -41,2 кДж; 4) 172,5 кДж; 5) см. приложение 16.

4. См. приложение 16.

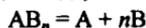
7. См. приложение 16.

8. См [1], рис. 111.

11. а) 1) 1394 кДж/моль; 2) См. приложение 12.

12. В случае молекул, содержащих две (или более) одинаковые связи, различают энергию разрыва одной из этих связей и среднюю энергию этих связей. Так, энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 , т.е. тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$, составляет 428,9 кДж/моль. Средняя же энергия связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 равна $\frac{1}{4}$ ее энергии атомизации, т.е. $\frac{1}{4}$ теплового эффекта реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + \text{H} + \text{H} + \text{H} + \text{H}$, и составляет 415 кДж/моль. Средняя энергия связи в молекуле SiH_4 составляет 326,5 кДж/моль.

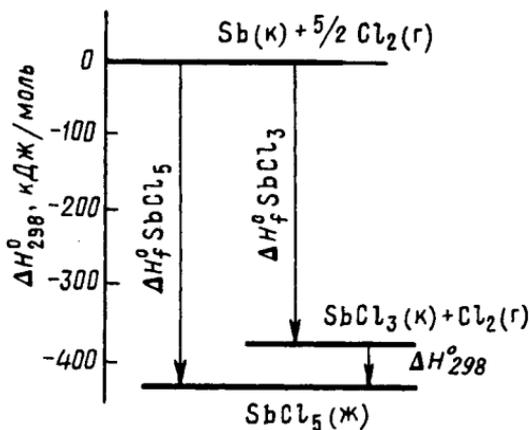
Среднюю энергию связи вычисляют, исходя из теплоты атомизации, т.е. теплового эффекта реакции разложения данного вещества на свободные атомы. Для реакции, записываемой в общем виде,



теплота атомизации AB_n ($\Delta H_{\text{ат. AB}_n}$) равна разности между суммой теплот

образования атомов ($\Delta H_{f, \text{A}}$ и $\Delta H_{f, \text{B}}$) и теплотой образования AB_n ($\Delta H_{f, \text{AB}_n}$):

$$\Delta H_{\text{ат. AB}_n} = (\Delta H_{f, \text{A}} + n\Delta H_{f, \text{B}}) - \Delta H_{f, \text{AB}_n}.$$



Р и с . 112. Энтальпийная диаграмма образования SbCl_3 и SbCl_5

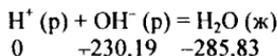
Зная теплоту атомизации, нетрудно подсчитать среднюю энергию связи ($E_{\text{A-B}}$) по формуле

$$E_{\text{AB}} = \frac{\Delta H_{\text{ат.,AB}_n}^{\circ}}{n}$$

13. 220,47 кДж/моль, так как $E_{\text{OII}} = \frac{(2\Delta H_{f,\text{H}}^{\circ} + \Delta H_{f,\text{O}}^{\circ}) - \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{2}$,

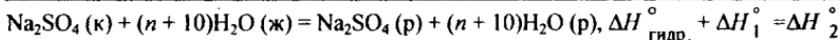
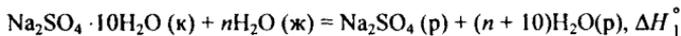
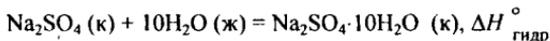
14. См. [1], рис. 112.

16. Реакцию нейтрализации при взаимодействии сильного основания (щелочи) и сильной кислоты можно представить уравнением (под формулами веществ приведены их $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ в кДж/моль)



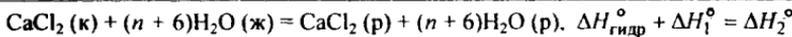
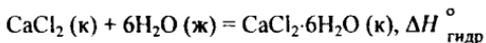
Тепловой эффект этой реакции составляет $-55,6$ кДж/моль H_2O .

17. Процесс растворения безводной соли можно представить в виде двух стадий: гидратации соли и растворения кристаллогидрата:



$$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} = -2,9 \text{ кДж} - 78,7 \text{ кДж} = -81,6 \text{ кДж}$$

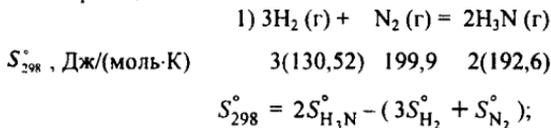
18. См. задание 17



По экспериментальным данным теплота растворения 10 г CaCl_2 в 200 мл воды: $Q = mc\Delta t$, где m – масса раствора, c – удельная теплоемкость раствора, Δt – изменение температуры. $Q = 0,210 \text{ кг} \cdot 4,18 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 7,7 \text{ К} = -6,76 \text{ кДж}$ или $\Delta H_2^\circ = -6,76 \text{ кДж}$. Вычислим ΔH_2° в кДж/моль. Молярная масса CaCl_2 равна 111 г/моль, изменение энтальпии при растворении 10 г CaCl_2 составляет $-6,76 \text{ кДж}$. Тогда $\Delta H_2^\circ = -6,76 \text{ кДж} \cdot 111 \text{ г/моль} / 10 \text{ г} = -75,04 \text{ кДж/моль}$. Теплота гидратации CaCl_2 : $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = -75,04 \text{ кДж/моль} - 19,08 \text{ кДж/моль} = -94,12 \text{ кДж/моль}$.

Глава 10. Направление химической реакции

2. б) Запишем значения S_{298}° под формулами исходных веществ и продуктов в уравнении реакции



$$S_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot 192,6 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) - [3 \text{ моль} \cdot 130,5 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + 1 \text{ моль} \times 199,9 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] = -206,2 \text{ Дж/К}.$$

2) 175,7; 3) 2,9; 4) $-5,0$; 5) 528,8; 6) 89,3 Дж/К. в) Реакции 2,5, 6 протекают со значительным увеличением объема (вследствие образования газа), поэтому $\Delta S^\circ > 0$; реакция 1 сопровождается уменьшением объема (вместо 4 моль исходных газов образуется 2 моль газообразного продукта, т.е. $\Delta S^\circ < 0$); в реакции 4 исходные вещества и продукты являются кристаллическими, поэтому энтропия изменяется мало, $\Delta S^\circ \approx 0$.

4. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$; $\Delta G_{298}^\circ = -57300 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot (-72,9 \text{ Дж/К}) = -35600 \text{ Дж} = -35,66 \text{ кДж}$. б) Энтальпийный.

5. $\Delta G_{298}^\circ = 91,5 \text{ кДж}$; $\Delta G_{1273}^\circ = -38,8 \text{ кДж}$. б) Энтропийный.

7. а) Высокая температура. в) Низкая температура способствует образованию Ag_2O , высокая – разложению.

8. 176,31 кДж; 283,6 Дж/К; 91,7 кДж.

9. б) 1) $-65,32$; 2) $-216,22$; 3) $-130,22$; 4) $-183,42 \text{ кДж}$. в) Увеличение отрицательного значения ΔG_{298}° в ряду реакций свидетельствует об усилении основного характера оксида щелочно-земельного металла: $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$.

Глава 11. Химическое равновесие

2. Согласно рис. 12 $[\text{HI}] = 0,5$; $[\text{H}_2] = 0,15$; $[\text{I}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Тогда

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0,5 \text{ моль/л})^2}{0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ моль/л}} = 33,33.$$

5. $\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K$; $\Delta G_{298}^{\circ} = -28,63 \text{ кДж}$; $R = 8,31 \text{ Дж/(К·моль)}$ (см. приложение 2); $T = 298 \text{ К}$; $\ln K = 2,303 \lg K$ (см. приложение 3).

$$K_p \cong 1 \cdot 10^5.$$

6. в) Примите во внимание, что реакция $3\text{H}_2 (\text{г}) + \text{N}_2 (\text{г}) = 2\text{H}_3\text{N} (\text{г})$ сопровождается выделением энергии и уменьшением объема.

14. При плавлении, кипении имеет место равновесие, т.е. $\Delta G = 0$, тогда $\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}}$; $\Delta H_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} \cdot \Delta S_{\text{кип}}$.

$$23. K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; \lg K_{\text{в}} = \lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-]; \text{p}K_{\text{в}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

$$24. \text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \lg [\text{H}^+] = -4,3; [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

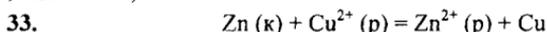
$$25. \text{p}[\text{OH}] = 14 - 9,40 = 4,60; \lg [\text{OH}^-] = -4,60; [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

27. 1) Молярная масса Ag_2SO_4 равна 312 г/моль, тогда 8 г/л: 312 г/моль = $2,56 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2) $5,1 \cdot 10^{-2}$; 3) $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

28. $\text{PP} = [\text{K}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n$. Для бинарного электролита ($m = n$) растворимость, выраженная в моль/л, равна $\sqrt{\text{PP}}$. Это же число, выраженное в моль/л, представляет собой концентрацию каждого из ионов. Согласно приложению 23 $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. 1) В растворе $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2) $M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$; тогда $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 233 \text{ г/моль} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$.

29. а) См. задание 28. $\text{AgCl} - 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$; $\text{AgBr} - 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$, $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$; $\text{AgI} - 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$, $2,14 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$.

31. Характер зависимости растворимости веществ от изменения температуры определяется принципом Ле Шателье. Растворение Na_2SO_4 сопровождается выделением теплоты, а растворение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – поглощением теплоты (см. гл. 9, задание 17).

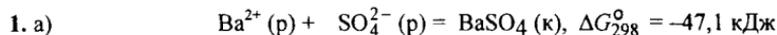


$$\Delta G_{f, 298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0,0 \quad 65,61 \quad -147,26 \quad 0,0$$

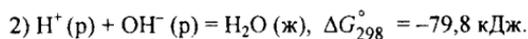
$$\Delta G_{298}^{\circ} = -212,87 \text{ кДж}; \quad -\Delta G^{\circ} = RT \ln K; \lg K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,3RT} \quad K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \cong 10^{37}.$$

Это величина очень большая (равновесие смещено сильно вправо), следовательно, процесс протекает практически необратимо.

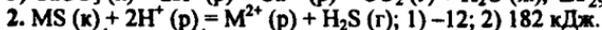
Глава 12. Реакции без изменения степени окисления элементов



$$\Delta G_f^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad -561,0 \quad -744,9 \quad -1353,0$$



$$3) \Delta G_{298}^{\circ} \sim 0.$$



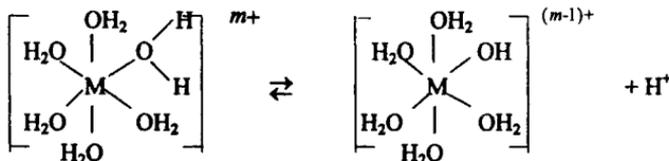
$$5. 1,3 \cdot 10^{-8}; 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

$$8. 0,0031 \text{ М.}$$

$$9. 167,6 \text{ мл.}$$

11. Гидролиз соединений, распадающихся в водных растворах на ионы, можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия катионов и анионов с их гидратной оболочкой.

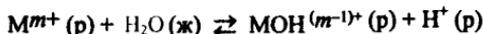
Гидролиз по катиону можно представить в виде схемы кислотной ионизации аквакомплекса:



Здесь одна из молекул H_2O аквакомплекса за счет взаимодействия с катионом



поляризуется и превращается в OH^{-} -группу, а отторгнутый ион H^{+} обуславливает кислую среду раствора. Равновесию



отвечает константа

$$K = \frac{[\text{MOH}^{(m-1)+}][\text{H}^{+}]}{[\text{M}^{m+}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку концентрация воды при гидролизе изменяется мало, ее можно считать величиной постоянной, тогда

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{MOH}^{(m-1)+}][\text{H}^{+}]}{[\text{M}^{m+}]} \quad \text{или} \quad K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{MOH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^{(m-1)+}][\text{H}^{+}]}{[\text{MOH}_2]_n^{m+}}$$

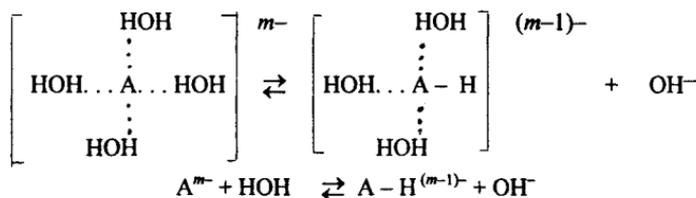
где $K_{\text{гидр}}$ – константа гидролиза по катиону. Если учесть, что $[\text{H}^{+}] = K_a/[\text{OH}^{-}]$, то получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{MOH}^{(m-1)+} K_a]}{[\text{M}^{m+}][\text{OH}^{-}]} = \frac{K_a}{K_b}$$

Таким образом, гидролиз по катиону протекает в тем большей степени, чем слабее отвечающее ему основание (прочнее $\text{M}-\text{OH}$), т.е. меньше значение константы ионизации основания K_b .

Очевидно, что чем меньше размер катиона и больше его заряд, тем сильнее его поляризующее действие (выше акцепторная способность) и тем интенсивнее гидролиз.

12. Гидролиз по аниону можно представить как результат поляризационного взаимодействия аниона и связанных с ним водородной связью молекул воды:



При этом водородная связь А...Н-ОН превращается в ковалентную А-Н и от молекулы воды отщепляется ОН^- -ион, т.е. возникает щелочная среда. Выражение для константы равновесия реакции

$$\text{А}^{m-} + \text{НОН} \rightleftharpoons \text{НА}^{(m-1)-} + \text{ОН}^-, \quad K = \frac{[\text{НА}^{(m-1)-}][\text{ОН}^-]}{[\text{А}^{m-}][\text{Н}_2\text{О}]},$$

а для константы гидролиза по аниону

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{Н}_2\text{О}] = \frac{[\text{НА}^{(m-1)-}][\text{ОН}^-]}{[\text{А}^{m-}]}$$

Если учесть, что $[\text{ОН}^-] = K_b[\text{Н}^+]$, то получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{НА}^{(m-1)-}]K_b}{[\text{А}^{m-}][\text{Н}^+]} = \frac{K_b}{K_a}$$

Таким образом, гидролиз по аниону протекает в тем большей степени, чем слабее соответствующая аниону кислота (прочнее связи Н-А), т.е. меньше значение константы ионизации кислоты K_a . Очевидно, что чем больше отрицательный заряд и меньше размер аниона, тем он легче отрывает протон от молекулы воды.

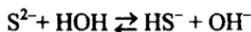
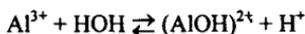
15. Суммарный эффект гидролиза растворенного соединения определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов. Общей константе гидролиза (по катиону и аниону) отвечает выражение

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_b}{K_a K_b}$$

16. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса – ионизации молекул воды, что приводит к усилению гидролиза.

17. См. [1], табл. 24.

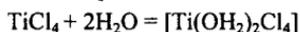
18. 1) 105,6 кДж/моль; 2) -135,5 кДж/моль Al^{3+} (р). б) В случае, если в гидролитическое взаимодействие с водой вступает как катион, так и анион, например



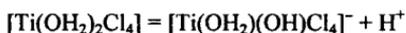
образующиеся при этом ионы H^+ и OH^- нейтрализуются. Это способствует протеканию последующих стадий гидролиза вплоть до выпадения осадка нерастворимого гидроксида металла и образования слабой кислоты.

19. Гидролиз соединений с преимущественно ковалентной связью существенно отличается от гидролиза ионных и ионно-ковалентных соединений. Так, большинство таких соединений в воде на ионы практически не распадается, а претерпевает необратимое гидролитическое разложение. Механизм гидролиза подобных соединений весьма разнообразен и для многих случаев изучен недостаточно.

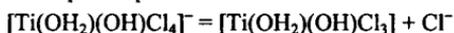
Для гидролиза тетраэдрических молекул типа $TiCl_4$, $SnCl_4$ предложен следующий механизм. Комплексообразование (гидратация) за счет координационного насыщения центрального атома



гидролиз аквакомплекса



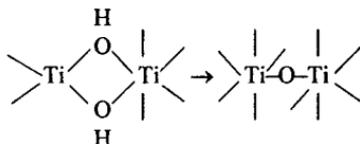
диссоциация – переход в раствор иона Cl^-



комплексообразование



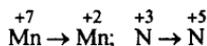
и т.д. В результате полимеризации комплексов возникают многоядерные гидроксо- и оксопроизводные с мостиковыми связями типа



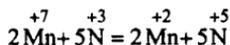
В результате полного гидролиза образуется гидратированный оксид $TiO_2 \cdot nH_2O$ переменного состава.

Глава 13. Реакции с изменением степени окисления элементов

2. В реакции 4 изменяют степень окисления химические элементы марганец и азот:



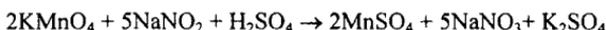
Переход $Mn(VII) \rightarrow Mn(II)$ отвечает уменьшению степени окисления на 5 единиц, а переход $N(III) \rightarrow N(V)$ – увеличению степени окисления на 2 единицы. Следовательно, $KMnO_4$ – окислитель, $NaNO_2$ – восстановитель. Равенство сумм уменьшения степени окисления элемента-окислителя и увеличения степени окисления элемента-восстановителя достигается, когда на 2 моль атомов $Mn(II)$ приходится 5 моль атомов $N(III)$:



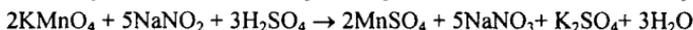
Таким образом, основные коэффициенты уравнения при окислителе и восстановителе 2 и 5. Найденные коэффициенты подставим в уравнение реакции



Остальные коэффициенты находят при подсчете баланса других элементов (пока без Н и О), в данном случае К, Na:

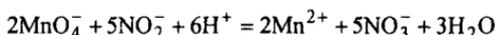


Далее по балансу молей атомов водорода определяют число молей молекул воды:

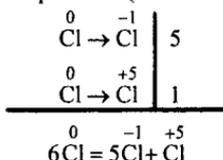


Для проверки правильности подбора коэффициентов подсчитывают баланс кислорода.

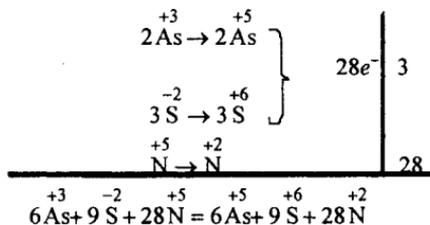
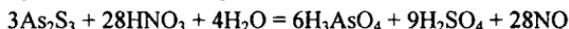
Поскольку рассматриваемая реакция протекает в водном растворе, ее можно представить в виде ионного уравнения:



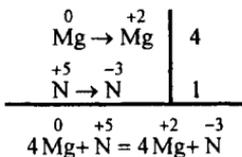
Реакция 7 – диспропорционирования (самоокисления–самовосстановления)



В тех случаях, когда в реакции (12) меняют свою степень окисления более двух элементов, устанавливают общее число электронов, теряемых восстановителем, и общее число электронов, приобретаемых окислителями, а в остальном поступают обычным образом:



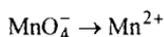
Во многих реакциях (13) одно из участвующих в ней соединений кроме выполнения окислительной и восстановительной функции расходуется также на связывание продуктов реакции (степени окисления элементов не изменяются). Например, при восстановлении очень разбавленной азотной кислоты порошком магния



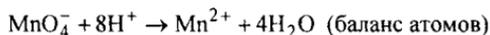
лишь один моль из десяти, взятых для реакции, идет на окисление четырех молей магния, а остальные девять тратятся на связывание образующихся в результате реакции ионов магния и аммония.

3. Соединение, в котором элемент, изменяющий степень окисления, проявляет высшую степень окисления, может играть роль только окислителя; соединение, в котором изменяющий степень окисления элемент имеет низшую степень окисления, может играть роль только восстановителя. Если же этот элемент в соединении находится в промежуточной степени окисления, то при взаимодействии с восстановителем соединение может играть роль окислителя, а при взаимодействии с окислителем – роль восстановителя. Такое соединение способно к диспропорционированию.

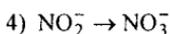
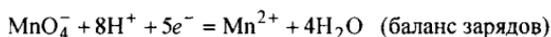
4. 3) Можно воспользоваться следующим порядком составления уравнения полуреакции:



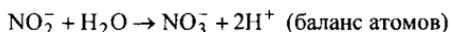
В уравнении полуреакции превращения MnO_4^- в Mn^{2+} для баланса атомов необходимо добавить 8 моль ионов H^+ , чтобы связать атомы кислорода в воду:



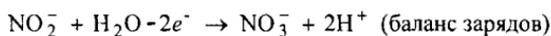
Для баланса зарядов, кроме того, в левой части уравнения нужно добавить 5 моль электронов:



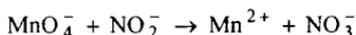
Для баланса атомов при переходе NO_2^- в NO_3^- в левую часть уравнения нужно добавить 1 моль H_2O , а в правую – 2 моль H^+ :



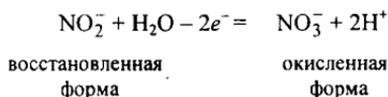
Для баланса зарядов в левую часть уравнения нужно добавить 2 моль электронов:



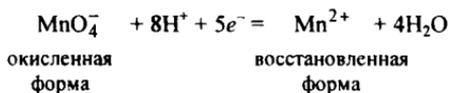
5. Ионно-электронный метод применяется для составления уравнений ионных окислительно-восстановительных процессов. Этот метод основан на составлении уравнений полуреакций восстановления иона (молекулы)-окислителя и окисления иона (молекулы)-восстановителя с последующим суммированием их в общее уравнение. В реакции 1



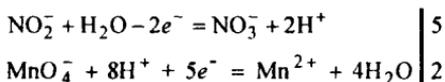
ион NO_2^- окисляется в ион NO_3^- , а ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} . Уравнение полуреакции окисления иона-восстановителя (см. задание 4):



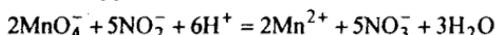
Уравнение полуреакции восстановления иона-окислителя (см. задание 4):



При выводе общего уравнения надо уравнения полуреакций умножить на такие коэффициенты, чтобы числа молей приобретенных и потерянных электронов сравнялись:



Проверка правильности составленного уравнения производится по балансу атомов и зарядов в общем уравнении:



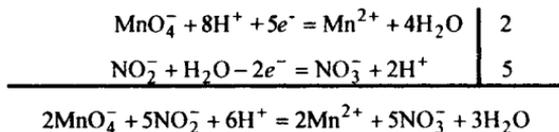
6. Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции можно поступить следующим образом. Составить ионную схему реакции, руководствуясь общими правилами составления ионных уравнений, т.е. записать сильные электролиты в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки – в недиссоциированном виде. Не изменяющиеся в результате реакции ионы в ионную схему не включаются. Для реакции



ионная схема



Составить уравнения полуреакций восстановления окислителя и окисления восстановителя и их суммировать, как это было показано в ответах на задание 4 и 5:

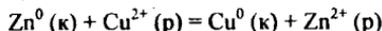


Написать уравнение реакции в виде формул неионизированных веществ. Поскольку в качестве исходных веществ взяты KMnO_4 и NaNO_2 , а среда – H_2SO_4 , уравнение будет:



8. $\Delta H_{298}^\circ = -38,6$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 637,2$ Дж/(К·моль); $\Delta G_{298}^\circ = -226,5$ кДж/моль ($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$).

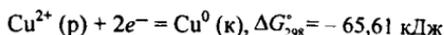
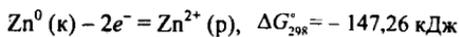
10. Для реакции, записанной в ионном виде



$$\Delta G_{f,298}^\circ, \text{кДж/моль} \quad 0 \quad 65,61 \quad 0 \quad -147,26$$

при стандартных условиях $\Delta G_{f,298}^\circ = -147,26 - 65,61 = -212,87$ кДж.

Следовательно, в стандартных условиях реакция протекает слева направо, т.е. цинк окисляется, а ионы меди восстанавливаются. Это можно представить в виде двух полуреакций окисления–восстановления:



Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, используют электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы $\varphi(\text{В})$

$$-\Delta G^\circ = nF\varphi^\circ; \quad -\Delta G^\circ (\text{Дж}) = 96485n\varphi^\circ,$$

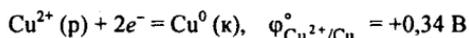
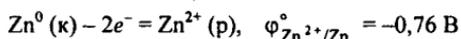
где F – постоянная Фарадея, n – число молей передаваемых в процессе электронов.

Для реакции, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях:

$$-\Delta G^\circ = nF\varphi^\circ,$$

где φ° – электродвижущая сила. Подобно тому как величину ΔG° реакции можно вычислить путем алгебраического суммирования значений ΔG_f° реагентов, так и величину φ° можно вычислить по разности стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов φ° полуреакций окисления – восстановления.

Согласно приложению 25 значения φ° полуреакций составляют:



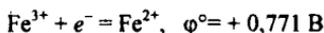
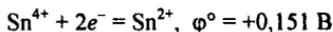
(Эти же значения получаются из соотношения $-\Delta G^\circ = nF\varphi^\circ$.)

Электродвижущая сила процесса

$$\varphi^\circ = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ; \quad \varphi^\circ = 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В}$$

Поскольку электродвижущая сила имеет положительное значение, процесс протекает слева направо. При этом система Cu^{2+}/Cu с большим потенциалом играет роль окислителя, а система Zn^{2+}/Zn с меньшим потенциалом – восстановителя.

13. Согласно приложению 25 стандартные потенциалы полуреакций составляют:



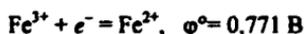
Для схемы $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$ их разность (ЭДС) имеет отрицательное значение: $\varphi^\circ = 0,151 - 0,771 = -0,620 \text{ В}$. Следовательно, предложенная схема реакции неосуществима. Возможна лишь обратная реакция – восстановление ионов Fe^{3+} ионами Sn^{2+} :



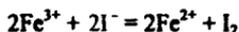
для которой $\varphi^{\circ} = 0,771 - 0,151 = 0,620$ В.



Согласно приложению 25 стандартные потенциалы полуреакций равны:



Стандартный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ больше, чем системы $\text{I}_2/2\text{I}^{-}$. $\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}} = 0,235$ В. Это означает, что ионы Fe^{3+} проявляют окислительную функцию по отношению к ионам I^{-} , и реакция пойдет по уравнению

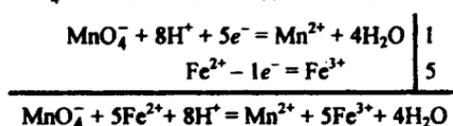


Стандартный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ меньше окислительного потенциала системы $\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}$:

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}} = -0,294 \text{ В.}$$

Следовательно, окислительно-восстановительная реакция при сливании растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaBr не происходит.

15. Стандартный потенциал системы $\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e^{-} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^{\circ} = 1,507$ В больше, чем системы $\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}$, $\varphi^{\circ} = 0,771$ В. Следовательно, при контакте первая система выступает в качестве окислителя, вторая – в качестве восстановителя, первая полуреакция протекает слева направо, вторая – справа налево. Иными словами, при сливании подкисленных растворов KMnO_4 и FeSO_4 ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , а ионы MnO_4^{-} восстанавливаются до ионов Mn^{2+} :



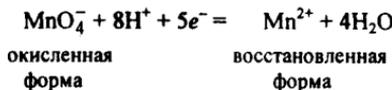
18. Согласно уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}^x}{a_{\text{восст}}^y} \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}^x}{a_{\text{восст}}^y}$$

$\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ В, тогда

$$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,1}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,848 \text{ В.}$$

19. а) Для системы



уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

(активность воды H_2O принимают равной единице), следовательно,

$$1) \varphi^\circ = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg[1] = 1,51 \text{ В}; \quad 2) \varphi^\circ = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg[1 \cdot 10^{-2}]^8 = 1,32 \text{ В.}$$

в) Значения pH отвечают точкам пересечения линий на рис. 26.

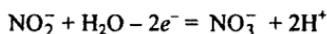
20. а) 1) На катоде: $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$; на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

2) На катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; на аноде $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$. б) $-\Delta G^\circ = 96485n\varphi^\circ$; $\varphi^\circ = 3,22 \text{ В}$.

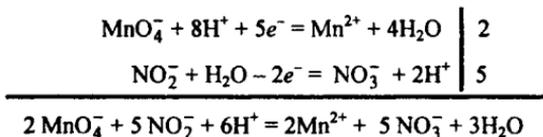
22. Согласно приложения 25 из двух полуреакций



первая должна выступать в роли окислителя, а вторая – восстановителя, т.е. протекать в обратном направлении:



Сумма этих полуреакций дает окислительно-восстановительный процесс:



который характеризуется разностью потенциалов $\varphi_{298}^\circ = \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ = 1,51 - 0,84 = 0,67 \text{ В}$. Изменение энергии Гиббса при этой реакции

$$\Delta G_{298}^\circ = -nF\varphi_{298}^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,67 = -129,3 \text{ кДж/моль NO}_2^-$$

Таким образом, реакция протекает самопроизвольно. О глубине ее протекания можно судить по константе равновесия K :

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= -RT \ln K, \quad \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}, \quad \lg K = \frac{\ln K}{2,3} = \\ &= \frac{129,3 \text{ кДж/моль}}{2,3 \cdot 8,3 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298\text{К}} = 22,7; \quad K = 5,01 \cdot 10^{22}. \end{aligned}$$

Значение K свидетельствует о том, что реакция идет практически до конца.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 1. s- и p-Элементы периодической системы Д.И. Менделеева

Глава 1. Общие закономерности

2. б) См. [1], ч. II, раздел II, гл. 1.

5. См. [1], табл. 30.

Глава 2. p-Элементы VII группы

1. За счет экранирования ядра внутренними электронами эффективный заряд ядра, а следовательно, и энергия ионизации атома хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) заметно меньше, чем фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$).

Вследствие взаимного отталкивания валентные электроны меньшего по размерам атома фтора ($r_{\text{орб}} = 0,036$ нм) ослабляют притяжение к ядру добавочного электрона ($\ominus + e^- = \ominus^-$) значительно, чем валентные электроны большего по размерам атома хлора ($r_{\text{орб}} = 0,072$ нм). Поэтому сродство к электрону у фтора меньше, чем у хлора.

В ряду Cl—Br—I с увеличением размеров орбиталей эффект отталкивания валентных электронов ослабевает и основное влияние на значения энергии ионизации и сродства к электрону оказывает эффект экранирования ядра внутренними электронами.

2. См. ч. I, гл. 9, задание 9.

4. б) Меньшую энергию связи в молекуле F_2 по сравнению с молекулой Cl_2 можно объяснить тем, что в молекуле F_2 взаимное отталкивание валентных электронов проявляется в большей степени, чем в молекуле Cl_2 (см. ответ к заданию 1). В молекулах Br_2 и I_2 эффект отталкивания валентных электронов ослаблен. В ряду Cl_2 — Br_2 — I_2 энергия связи уменьшается в соответствии с уменьшением плотности перекрывания связывающих электронных облаков.

Согласно другой точке зрения большая энергия связи в молекуле Cl_2 по сравнению с молекулой I_2 обусловлена наличием π -связывания за счет участия $3d$ -орбиталей. В последнее время справедливость такого объяснения подвергается сомнению.

6. Расчет ΔH_{298}° реакции

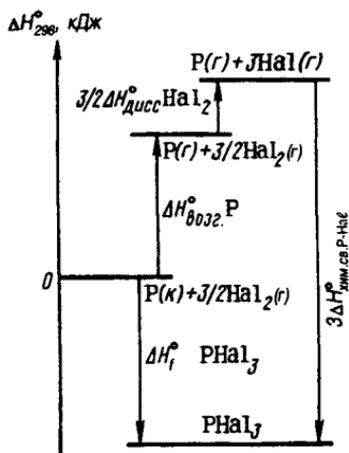


можно привести на основе термохимического цикла, изображенного на рис. 113.

Энергия связи в молекуле F_2 слабая, в то время как химическая связь в соединениях фтора отличается высокой прочностью. Кроме того, энергия активации большинства реакций с участием фтора незначительная.

7. а) См. приложение 15. б) См. ответ к заданию 8.

8. Фиолетовая окраска паров иода обусловлена электронным переходом $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ в молекуле иода.



Р и с. 113. Энтальпийная диаграмма для расчета энтальпии образования $PNaI_3$

По значению энтальпии образования межмолекулярного комплекса можно считать, что взаимодействие иода с растворителем максимально в случае триэтиламина ($C_2H_5)_3N$. Максимум в спектре поглощения раствора иода смещается в сторону коротких длин волн и окраска иода в этом случае изменяется на желтую.

10. $-43,54$ кДж/моль HF; $-6,3$ кДж/моль HCl; -71 кДж/моль HBr; $-72,7$ кДж/моль HI.

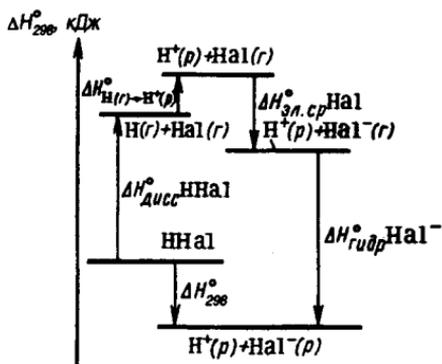
Рис. 114. В ряду HF–HCl–HBr–HI по мере уменьшения энергии связи H–Hal сила кислот возрастает. Низкая сила фтороводородной кислоты в основном обусловлена высокой прочностью связи H–F.

11. $12,8$ кДж/моль AgF; $-55,6$ кДж/моль AgCl; $-67,3$ кДж/моль AgBr; $-91,9$ кДж/моль AgI; $-53,1$ кДж/моль CaF₂; $+65,9$ кДж/моль CaCl₂; $+111,1$ кДж/моль CaBr₂; $+127,4$ кДж/моль CaI₂. Более отрицательным значениям ΔG соответствует более низкое значение ПР, т.е. меньшая растворимость.

12. $230,6$ кДж/моль HF; $52,6$ кДж/моль HCl; $+9,0$ кДж/моль HBr; $-44,0$ кДж/моль HI.

При растворении иода в растворителях, молекулы которых (В) проявляют электронно-донорные свойства, возникают межмолекулярные комплексы $I_2 \cdot B$ за счет свободной σ^* -орбитали молекулы иода и электронной пары молекулы донора (n_B -орбиталь). Это приводит к образованию связывающей и разрыхляющей σ_k -орбитали комплекса. Энергетическое различие между π_k^* и σ_k^* -орбиталями оказывается несколько большим, чем между $\pi_{I_2}^*$ и $\sigma_{I_2}^*$ -орбиталями. Тем самым электронный переход $\pi_k^* - \sigma_k^*$ соответствует меньшей длине волны, т.е. смещению полосы поглощения и изменению окраски раствора.

Координационно насыщенная молекула CCl_4 не вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с молекулой I_2 и окраска иода в CCl_4 остается фиолетовой.

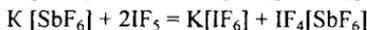


Р и с. 114. Энтальпийная диаграмма для расчета теплоты ионизации $HHal$ в растворе

15. См. [1], рис. 145, 146.

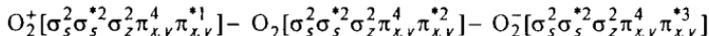
22. а) См. ч. I, гл. 3, задание 16.

23. $\text{K}[\text{SbF}_6] + 2\text{BrF}_3 = \text{K}[\text{BrF}_4] + \text{BrF}_2[\text{SbF}_6]$



Глава 3. р-Элементы VI группы

1. а) В ряду



увеличивается число разрыхляющих электронов. Поэтому в том же ряду уменьшается порядок связи (2,5–2–1,5), увеличивается межъядерное расстояние и уменьшается энергия диссоциации (см. приложение 12).

б) Энергия ионизации молекулы кислорода меньше, чем атома кислорода, так как при ионизации молекулы O_2 удаление электрона происходит с разрыхляющей орбитали.

2. –118,1 кДж/моль KClO_3 ; 264,8 кДж/моль Na_2SO_4 .

3. Увеличение энергии связи 1 s-электрона с атомным ядром свидетельствует об уменьшении отрицательного заряда на атоме O и увеличении положительного заряда на атоме Э.

4. в) В ряду рассматриваемых реакций отрицательное значение ΔG_{298}° увеличивается, что свидетельствует об усилении в ряду Al_2O_3 – SiO_2 – P_2O_5 – SO_3 – Cl_2O_7 кислотных свойств.

5. в) Образование «гидратов газов» обусловлено способностью молекул газов занимать свободные полости в кристаллической решетке льда. В зависимости от размеров молекул X «гостя» средний состав гидратов может отвечать формулам X·5,75 H_2O (округленно X·6 H_2O), X·7,75 H_2O (X·8 H_2O).

6. Комплексообразованием. Смещение электронной плотности молекулы H_2O (донора электронной пары) к комплексообразователю (акцептору) приводит к уменьшению электронной плотности в связи O–H. В системе CuSO_4 – H_2O о комплексообразовании свидетельствует выделение теплоты и изменение окраски.

7. а) Длина связи в ионе O_2^- равна 0,132–0,135 нм, а в ионе O_2^{2-} – 0,149 нм. Следовательно, BaO_2 – пероксид, а KO_2 – надпероксид, O_2F_2 можно рассматривать как ковалентное производное O_2^{2+} , $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ – как производное иона O_2^+ , а $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ – как ковалентное производное O_2^{2-} .

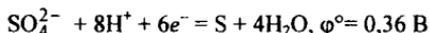
9. б) Вследствие большого положительного значения ΔG_f° озона образование O_3 из O_2 возможно лишь при особых условиях, например при тихом электрическом разряде (в озонаторе) или при поглощении ультрафиолетового излучения.

11. а) См. ч. II, гл. 2, задание 4, б. Способность серы (кислорода, селена) образовывать гомоцепи обусловлена наличием в атоме двух непарных электронов (двух «свободных» валентностей). Особая высокая склонность серы образовывать многоатомные цепочки объясняется высокой энергией связи S–S.

б) Наиболее устойчивы кольцеобразные молекулы S₈.

в) Кристаллы ромбической и моноклинной серы построены из молекул S₈. Пластическая сера образована зигзагообразными цепями.

15. Окисление серы азотной кислотой можно представить в виде полуреакций



Первая полуреакция имеет более высокое значение φ° , поэтому HNO₃ выступает в качестве окислителя, а S – восстановителя.

17. См. ч. I, гл. 12, задание 18.

18. а) Водородная связь между молекулами H₂S с малополярными связями менее характерна, чем между молекулами H₂O с сильно полярными связями.

22. а) Молекулы полярны, так как при центральном атоме имеется несвязывающая электронная пара, а в молекуле SOCl₂ к тому же периферические атомы различны.

26. в) Молекула SF₆ координационно насыщена. Гидролиз SF₆ практически не происходит из-за малой скорости реакции и прочности связи S–F.

31. Характер зависимости от порядкового номера атомного радиуса, энергии ионизации и сродства к электрону *p*-элементов VI группы аналогичен изменению этих констант в ряду F – Cl – Br – I (см. ч. II, гл. 2, задание 1).

32. а) В ряду кислород–теллур усложняется состав молекул и температура плавления возрастает. Полоний имеет металлическую решетку, его температура плавления ниже, чем у теллура. в) См. ч. I, гл. 1, задание 2; $\lambda = 663,7 \text{ нм}$. Электрическая проводимость селена при освещении возрастает вследствие поглощения видимой части электромагнитного спектра ($\lambda = 663,7 \text{ нм}$, красная область).

33. б) См. ч. II, гл. 2, задание 10.

35. Теплоту сублимации (возгонки) можно вычислить исходя из ΔH_f° твердых и газообразных веществ:

$$\Delta H_{\text{возг}}^\circ = \Delta H_{f, \text{ЭО}_2(\text{г})}^\circ - \Delta H_{f, \text{ЭО}_2(\text{к})}^\circ$$

В ряду SO₂–SeO₂–TeO₂ теплота возгонки возрастает, так как SO₂ в твердом состоянии имеет молекулярную решетку, SeO₂ – цепную, TeO₂ – координационную.

38. См. [1], объяснение к рис. 143.

Глава 4. *p*-Элементы V группы

1. а) Превращение N₂ в N₂⁺ и N₂⁻ отвечает соответственно удалению электрона со связывающей орбитали и появлению электрона на разрыхляющей орбитали, а следовательно, и уменьшению порядка связи, увеличению между-

дерного расстояния и уменьшению энергии диссоциации. б) При ионизации молекулы N_2 электрон удаляется со связывающей орбитали. Поэтому для отрыва электрона от молекулы N_2 требуется больше энергии, чем от атома N.

2. а) NaN_3 (к) = Na (ж) + $3/2 N_2$ (г); $\Delta H_{298}^\circ = -18,82$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 287,2$ Дж/(К·моль); NH_4NO_2 (р); $\Delta H_{298}^\circ = -334,26$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 86,4$ Дж/(К·моль).

б) Процессы практически необратимы, так как $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.

3. а) Непосредственным взаимодействием простых веществ можно получить лишь NO ($\Delta H > 0$, но $\Delta S > 0$). Для реакций образования других оксидов азота из простых веществ $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$. б) Высокая температура, когда достигается отрицательное значение ΔG .

5. См. приложение 16. $\Delta S_{298}^\circ = -103,13$ Дж/(К·моль).

7. Валентные электроны молекулы аммиака располагаются на орбиталях трех энергетических уровнях – двух связывающих и одном почти несвязывающем (см. [1], рис. 157).

9. 1а) $\Delta H_{298}^\circ = 184,11$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 308,5$ Дж/(К·моль); $\Delta G_{298}^\circ = 92,18$ кДж/моль; $\Delta G_{573}^\circ = -7,34$ кДж/моль. 1б) $\Delta H_{298}^\circ = -36,64$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 446,34$ Дж/(К·моль); $\Delta G_{298}^\circ = -169,64$ кДж/моль; $\Delta G_{573}^\circ = -292,39$ кДж/моль.

2в) Если анион проявляет окислительные свойства (NO_3^- , NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$), то аммонийные соли разлагаются необратимо по механизму окисления–восстановления. Если же анион окислительные свойства не проявляет (Cl^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), то происходит обратимый процесс термической диссоциации на аммиак и соответствующее водородное соединение или кислотный оксид.

10. См. ч. II, гл. 3, задание 6.

12. Вследствие более высокого сродства к протону аммиак является более сильным основанием (донором электронной пары) и вызывает ионизацию кислот в большей степени, чем вода.

13. а) Второй процесс ($\Delta G_{298}^\circ = -434,94$ кДж /моль O_2) термодинамически вероятнее первого ($\Delta G_{298}^\circ = -191,7$ кДж/моль O_2). б) Использованием платиnorodиевого катализатора.

16. а) Отталкиванием несвязывающих электронных пар в гомоцепях из атомов азота.

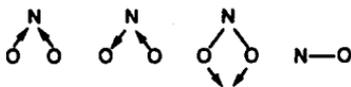
17. б) 19443 кДж/кг N_2H_4 . в) Гидразин – жидкость с довольно высокой температурой кипения; термодинамически неустойчив и может разлагаться со взрывом; при его сгорании выделяется много энергии, а продукты горения имеют молекулы небольших размеров. Гидразин – слабое основание, что уменьшает опасность коррозии.

18. а) Превращение NO в NO^+ отвечает потере электрона с π -орбитали. Поэтому у иона NO^+ порядок связи выше, энергия диссоциации и частота валентного колебания связи больше, межъядерное расстояние меньше, чем у NO.

б) Предпочтительнее тенденция к потере π^* -электрона. в) В NOCl и $\text{NO}[\text{BF}_4]$ значения $\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ близки к значениям $\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ в свободных молекуле NO и ионе NO^+ соответственно.

19. См. ч. I, гл. 9, задание 8.

22. а) В угловой молекуле возможны три типа колебания связей, а в двухатомной молекуле – один:



25. а) $\text{Zn} + 2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$.

б) $\text{NOCl} + \text{AgNO}_3 (\kappa) = \text{AgCl} + \text{N}_2\text{O}_4$.

в) Димеризацией NO_2 при низких температурах.

26. NO_2^+ ($\tilde{\nu} = 1400, 538, 2375 \text{ см}^{-1}$) и NO_3^- ($\tilde{\nu} = 1050, 824, 1413, 722 \text{ см}^{-1}$).

27. а) Усилением контрполяризирующего действия (ослабление π -связывания в ионе NO_3^-) иона (атома) внешней сферы соединения. в) Обычно используют термическое разложение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

29. а) π -Электроны более полно делокализованы в симметричном азид-ионе.

б) См. задание 27а.

30. а) Валентные электроны атома фосфора находятся на значительно большем расстоянии от ядра ($r_{3p} = 0,092 \text{ нм}$, чем азота ($r_{2p} = 0,041 \text{ нм}$). Энергия ионизации фосфора примерно на 4 эВ меньше, чем азота. В то же время у фосфора взаимное отталкивание электронов, находящихся на одной орбитали (вследствие большего размера орбиталей), меньше, чем у азота. В результате сродство к электрону у атома фосфора примерно на 0,7 эВ больше, чем у атома азота. б) Различия в свойствах одноптиных соединений фосфора и азота объясняются различием в эффективных размерах валентных s - и p -орбиталей атомов. Согласно другой точке зрения отличия свойств одноптиных соединений фосфора и азота объясняются наличием у фосфора вакантных d -орбиталей.

31. Имея три неспаренных $3p$ -электрона, атомы фосфора объединяются друг с другом посредством пирамидально расположенных связей. При этом атомы могут объединяться в молекулу P_4 или бесконечный слой P_{200} .

32. а) $\Delta G_{298}^\circ = 2805,4 \text{ кДж (1), 2233,3 \text{ кДж (2); } \Delta G_{1773}^\circ = -78,2 \text{ кДж (1), -688,8 \text{ кДж (2). б) Поскольку } \Delta S > 0, \text{ повышение температуры способствует протеканию процесса. в) Участие в реакции кислотного оксида } \text{SiO}_2 \text{ приводит к связыванию основного оксида CaO в устойчивую соль } \text{CaSiO}_3, \text{ уменьшению эндотермичности процесса, снижению температуры протекания процесса. } p_{\text{P}_4} = 0,1 \text{ МПа достигается при } T = \Delta H/\Delta S = 1733 \text{ К (без } \text{SiO}_2) \text{ и } 1442 \text{ К (с участием } \text{SiO}_2).$

34. б) Различие в $d_{\text{ЭН}}$, $E_{\text{ЭН}}$, μ объясняется большими размерами орбиталей и меньшим значением ЭО атома Р по сравнению с атомом N. Различие $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ в основном обусловлено разной прочностью межмолекулярной водородной связи.

в) $\Delta G_{f, \text{H}_3\text{P}}^\circ > 0$. Фосфин образуется при гидролизе фосфидов или диспропор-

ционированием фосфора в щелочной среде. г) Вследствие большой диффузности неподеленной электронной пары электронодонорная активность молекулы PH_3 значительно меньше, чем молекулы NH_3 . В отличие от NH_3 способность молекул PH_3 играть роль лиганда практически не проявляется. Переход от пирамидальной молекулы $\text{H}_3\text{Э}$ к тетраэдрическому иону ЭН_4^+ в случае PH_3 ($\angle \text{HPH} = 93,5^\circ$) сопряжен с большим изменением валентного угла и требует большей затраты энергии, чем в случае NH_3 ($\angle \text{HNN} = 107,3^\circ$). Устойчивость водородных соединений фосфора значительно ниже, а восстановительная активность выше, чем у аналогичных соединений азота.

35. а) Тригонально-пирамидальная структурная единица PX_3 с электронной парой при атоме фосфора.

36. а) В ряду тригонально-пирамидальных ионов $\text{ClO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{PO}_3^{3-}$ электронодонорная способность увеличивается. б) Восстановительная активность возрастает.

37. См. ч. I, гл. 8, задание 5, [1], рис. 166.

39. а) См. ч. I, гл. 11, задание 18.

40. См. ч. II, гл. 2, задание 1.

41. а) Поскольку в ряду P-As-Sb-Bi растет r_3 и уменьшается $I_{\text{ион}}$, способность к образованию простых веществ с локализованной связью уменьшается, а с делокализованной связью увеличивается. Наблюдается переход от слоистой (неметалл) к координационной (металл) структуре. Об этом свидетельствует сближение в ряду P-As-Sb-Bi значения d_{33} внутри и между слоями устойчивых модификаций. См. [1], рис. 169. б) В основном изменением энергии связи E_{33} , которое можно оценить различием в энергии атомизации (ΔH_f° газообразных атомов) простых веществ (см. приложение 16).

44. а) С ростом r_3 увеличивается d_{33} , падает E_{33} и устойчивость молекулы ЭН_3 , что сказывается на значениях ΔH_f и ΔG_f . б) Средство к протону уменьшается. См задание 34. в) $\Delta G_f > 0$. ЭН_3 можно получить, используя общий способ получения водородных соединений неметаллов (т.е. реакцией обмена), либо восстановлением соединений водородом в момент получения.

45. б) Усилением межмолекулярной связи в ряду NF_3-SbF_3 и $\text{P}_2\text{O}_3-\text{As}_2\text{O}_3$ и изменением структуры при переходе от SbF_3 к BiF_3 и от As_2O_3 к Sb_2O_3 . Тригалогениды, кроме BiF_3 , имеют молекулярную, а BiF_3 координационную решетку. Кристаллические решетки P_2O_3 и As_2O_3 образованы молекулами $\text{Э}_4\text{O}_6$; Sb_2O_3 имеет слоистую решетку, а Bi_2O_3 – координационную.

46. $-278,18, -53,48$ кДж/моль ЭCl_3 .

49. Получают окислением простых веществ или гидролизом галогенидов $\text{Э}(\text{V})$.

50. а) Кислотных. б) Образованием ионных соединений.

52. Окислительные потенциалы систем



очень близки. Направление реакции зависит от pH среды, так как согласно уравнению

$$\varphi = \varphi^\circ = + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

в кислой среде H_3AsO_4 – окислитель, в щелочной среде HAsO_2 – восстановитель. Так, при pH 8 и $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{HAsO}_2]$ потенциал полуреакции равен

$$\varphi = \varphi^\circ = + \frac{0,059}{2} \lg [1 \cdot 10^{-8}]^2 = 0,088\text{В.}$$

53. См. [1], объяснение к рис. 143.

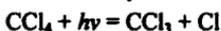
Глава 5. p-Элементы IV группы

4. См. [1], объяснение к рис. 130.

5. См. ч. I, гл. 3, задание 15.

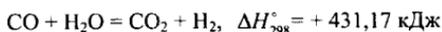
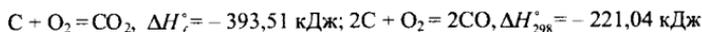
7. См. ч. I, гл. 5, задание 5, 9.

9. В противоположность COCl_2 , CF_4 и CCl_4 – соединения координационно-насыщенные. Гидролиз их протекает, по-видимому, через стадию отрыва одного из атомов. Так, гидролиз CCl_4 осуществляется на ярком солнечном свете и без света практически не идет. Возможен следующий механизм процесса:



13. См. ч. I, гл. 11, задание 13. Na_2CO_3 , 2107 К; BaCO_3 , 1552 К; MnCO_3 , 622 К; PbCO_3 , 584 К.

21. Органическая часть горючих ископаемых (уголь, торф, сланцы) превращается в горючие газы за счет высокотемпературного (1000–2000 °С) окисления кислородом [воздухом, водяным паром, оксидом углерода (IV)]:



За счет двух первых экзотермических реакций обеспечивается протекание эндотермических реакций.

27. а) – 890,31 кДж/моль CH_4 ; 1514,66 кДж/моль SiH_4 .

31. а) См. ч. I, гл. 8, задание 11.

32. См. ч. I, гл. 8, задание 5; [1], рис. 179.

36. а) –130, –92,4 кДж/моль CaO ; б) ~ 262 °С.

38. 47,2 кДж/моль GeO_2 ; 6,1 кДж/моль SnO_2 ; –159,9 кДж/моль PbO_2 .

40. б) У неметаллов с координационной решеткой значения $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ существенно больше, чем у металлов. Плавление неметаллов с координационной решеткой сопровождается разрывом ковалентной связи, увеличением координационного числа атомов и возрастанием межъядерных расстояний. Так, при плавлении германия координационное число атомов возрастает от 4 до 8. Предполагают, что таким же изменением координационного числа атомов сопровождается плавление углерода и кремния. (В жидком состоянии углерод,

кремний и германий – металлы.) Разрыв химических связей в неметалле определяет резкое возрастание энтальпии. Резкое изменение структуры при плавлении определяет большой прирост энтропии.

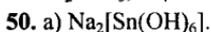
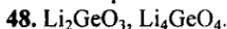
При плавлении металлов существенного изменения типа связи и структуры не происходит. Поэтому $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ олова и свинца имеют относительно низкие значения.

Температура плавления характеризуется состоянием равновесия твердой и жидкой фаз. При температуре плавления энергия Гиббса твердой и жидкой фаз одинакова: $G_{\text{ж}} = G_{\text{т}}$, т.е. $\Delta G = 0$, или $\Delta H_{\text{пл}} = T\Delta S_{\text{пл}}$, $T = \Delta H_{\text{пл}}/\Delta S_{\text{пл}}$.

В ряду C–Si–Ge–Sn температура плавления уменьшается, а при переходе от Sn к Pb возрастает. Это можно качественно истолковать следующим образом. При одинаковом типе структуры твердой фазы в ряду простых веществ температура плавления тем ниже, чем меньше энергия связи. Поэтому в ряду C (алмаз)–Si–Ge, имеющих одинаковую (алмазоподобную) структуру, температура плавления падает, Sn и Pb имеют иную структуру, поэтому их температура плавления указанной закономерности не подчиняется.

41. б) Если добавляемый элемент имеет больше валентных электронов, чем элемент, образующий основную кристаллическую решетку, получится полупроводник *n*-типа (избыток свободных электронов). Наоборот, если добавляемый элемент обладает меньшим числом валентных электронов, чем основной, будет образовываться полупроводник *p*-типа (избыток «дырок»).

45. Усиление металлических свойств в ряду Ge–Sn–Pb отчетливо наблюдается по их отношению к металлам (например, магнию), к азотной и концентрированной серной кислотам.

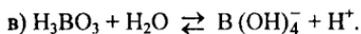


58. В присутствии ионов SO_4^{2-} образуется практически нерастворимый PbSO_4 , что способствует переходу Pb (IV) в Pb (II).

Глава 6. *p*-Элементы III группы

11. См. ч. I, гл. 5, задание 6.

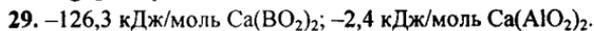
13. а) Различной долей π -связывания B–O.



16. б) Образованием полимеров, построенных различным сочетанием треугольных (BO_3) и тетраэдрических (BO_4) структурных единиц. в) См. задание 13.

24. См. ч. I, гл. 8, задание 11.

27. а) При взаимодействии BF_3 (г), AlF_3 (к), SiF_4 (г), MgF_2 (к) с KF (к) изменение энергии Гиббса составляет $-100,3$; $-30,9$; $-50,99$; $-13,96$ кДж/моль KF . Это свидетельствует об уменьшении кислотных свойств AlF_3 по сравнению с BF_3 и также MgF_2 по сравнению с SiF_4 .



30. Растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе KOH обусловлено образованием $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$. Точка максимума на кривой соответствует насыщению раствора $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$. При дальнейшем повышении концентрации щелочи происходит

выделение кристаллов гидроксоалюмината, который мало растворим в концентрированной щелочи.

34. в) На свойствах Ga, In, Tl (в отличие от B и Al) сказывается *d*-сжатие [*np*- и *ns*-электроны проникают под экран внутренних (*n*-1)*d*¹⁰-электронов]. На свойства Tl, кроме того, влияет *f*-сжатие (*6p*- и *6s*-электроны проникают под экран 4*f*¹⁴-электронов).

36. GaF₃ и InF₃ имеют координационную, InCl₃ – слоистую, GaCl₃ – молекулярную решетку.

39. –32 кДж/моль InCl₃; –264,2 кДж/моль TlCl₃.

42. Соединения имеют алмазоподобную структуру.

Глава 7. s-Элементы II группы

4. ΔG_{298}° : +6,2 кДж/моль CaO, –59,5 кДж/моль BaO; $\Delta S_{298}^{\circ} = -99,1$ Дж/(К · моль) CaO; –107,1 Дж/(К · моль) BaO.

5. а) BaCO₃ 1279 °C; Ba(NO₃)₂ 864 °C.

6. б) См. ч. I, гл. 11, задание 13.

7. Изменяется структура; BeF₂ (г) – линейная молекула, BeF₂ (к) – координационный полимер.

8. См. ч. I, гл. 8, задание 11.

Глава 8. s-Элементы I группы

2. Если структура твердой фазы однотипна, то температура плавления простых веществ элементов данной подгруппы определяется энергией связи между частицами твердой фазы – атомами металла, молекулами (атомами) неметалла. В качестве меры энергии связи можно использовать значения энтальпии образования простых веществ в газовом состоянии. У металлов однотипной структуры главных подгрупп температура плавления уменьшается с ростом атомного номера элементов, так как с увеличением радиуса атома происходит уменьшение энергии связи. Температура кипения простых веществ зависит от энергии связи примерно так же, как и температура плавления.

3. Все щелочные металлы имеют объемно-центрированную кубическую решетку. Различие диаграмм плавкости в основном объясняется различием их атомных радиусов.

6. В соответствии с ходом изменения E_n можно было бы ожидать, что в ряду напряжений левее всех щелочных металлов должен располагаться цезий, правее – литий. Наблюдаемое на опыте высокое значение φ° лития обусловлено большой энергией гидратации иона Li⁺ (см. приложение 17).

10. См. ч. II, гл. 6, задание 26.

18. а) См. приложение 15.

Раздел II . *d*- и *f*-Элементы периодической системы Д.И. Менделеева

Глава 9. Общие закономерности

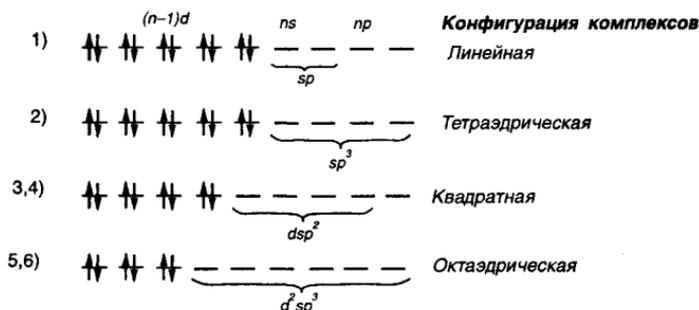
2. а) Существует обратная зависимость между размером атома и энергией ионизации. Оба эти свойства являются следствием недостаточного экранирования ядра *d*-электронами. Этот эффект становится более заметным по мере того, как возрастает число *d*-электронов. Заполнение *3d*-орбиталей по одному электрону заканчивается у Mn ($3d^5 4s^2$), что отмечается некоторым повышением энергии связи с ядром *4s*-электронов, проникающих под экран $3d^5$ -конфигурации. Наибольшее значение E_1 имеет Zn ($3d^{10} 4s^2$), что находится в соответствии с полным заполнением *3d*-орбиталей и усилением связи с ядром *4s*-электронов, проникающих под экран $3d^{10}$ -конфигурации. См. [1], рис. 12.

8. б) См. ч. I, гл. 11, задание 18.

10. Рост $T_{пл}$, $T_{кип}$, $\Delta H_{ат}$ в ряду La, Hf, Ta объясняют увеличением прочности связи за счет участия $(n-1)$ *d*-электронов в образовании ковалентной связи. Наибольшими $T_{пл}$, $T_{кип}$, $\Delta H_{ат}$ характеризуются металлы, в атомах которых наибольшее число непарных $(n-1)$ *d*-электронов.

Глава 10. Координационные соединения *d*-элементов

7. б)



13. См. [1], объяснение к рис. 212.

17. а) См. [1], объяснение к рис. 215. б) Теплота гидратации ионов (при одинаковом заряде) зависит от их радиуса. В ряду $Ca^{2+}-Zn^{2+}$ наибольшая теплота гидратации у иона с наименьшим радиусом – Ni^{2+} , наименьшая теплота гидратации у иона с наибольшим радиусом – Ca^{2+} . В этом ряду по мере уменьшения радиуса ионов их теплота гидратации увеличивается ($Ca^{2+}-Sc^{2+}-Ti^{2+}-V^{2+}$), а затем по мере увеличения радиуса теплота гидратации уменьшается ($V^{2+}-Cr^{2+}-Mn^{2+}$). Аналогичный характер изменения радиусов и теплот гидратации наблюдается в ряду $Mn^{2+}-Fe^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}$ (уменьшение $r_{3^{2+}}$, увеличение $\Delta H_{гидр}^{\circ}$) – $Ni^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}$ (увеличение $r_{3^{2+}}$, уменьшение $\Delta H_{гидр}^{\circ}$).

18. Энергия кристаллической решетки зависит от размеров образующих ее ионов. В ряду $\text{Ca}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ наблюдается сначала уменьшение радиуса ($\text{Ca}^{2+}-\text{Sc}^{2+}-\text{Ti}^{2+}-\text{V}^{2+}$), а затем увеличение ($\text{V}^{2+}-\text{Cr}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$); при переходе $\text{Mn}^{2+}-\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ радиус снова уменьшается, а при переходе $\text{Ni}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ увеличивается. В ходе изменения энергии кристаллической решетки ЭCl_2 в ряду $\text{Ca}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ наблюдается обратная картина.

19. См. [1], объяснение к рис. 215. Теплота гидратации ионов (при одинаковом заряде) зависит от их радиуса. По мере заполнения нижних d_e -орбиталей электронами в ряду $\text{Sc}^{3+}-\text{Ti}^{3+}-\text{V}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ радиус ионов уменьшается. Это отвечает увеличению теплоты гидратации ионов. Уменьшение радиуса в ряду $\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{3+}-\text{Ni}^{3+}-\text{Cu}^{3+}$ также соответствует увеличению теплоты гидратации. Появление электронов на верхних d_γ -орбиталях приводит к увеличению радиуса рассматриваемых ионов в ряду $\text{Cr}^{3+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$. Это сопровождается уменьшением теплоты гидратации. Та же картина должна наблюдаться в ряду $\text{Cu}^{3+}-\text{Zn}^{3+}-\text{Ga}^{3+}$.

21. а) См. [1], объяснение к рис. 223.

б) $\Delta = h\nu$;

$$\nu = \frac{\Delta}{h}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta}$$

Согласно приложениям 2 и 3: $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$; $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}$; $1 \text{ м} = 10^9 \text{ нм}$;

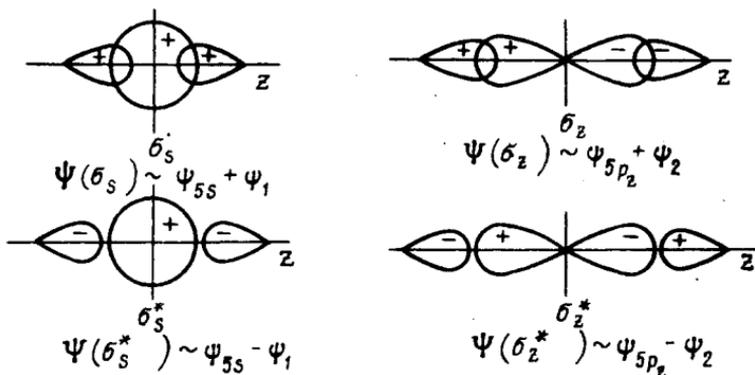
$$\lambda = \frac{3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}}{2,48 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 499 \text{ нм.}$$

Зная длину волны поглощаемого света, по приложению 15 можно определить цвет комплекса.

22. Объяснение спектров поглощения и окраски комплексов требует в большинстве случаев использования сложной теории. Вместе с тем при качественном подходе можно считать, что различие в окраске комплексов данного комплексообразователя определяется значением Δ . При увеличении Δ поглощение сдвигается в сторону высоких частот, при уменьшении – в сторону низких частот.

В водном растворе и частично в кристаллическом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ион Cu^{2+} находится в поле молекул воды и имеет голубую окраску. В аммиачном растворе окраска изменяется на интенсивно-синюю. Это связано с изменением вида лиганда (аммиак вместо воды). Поскольку молекулы аммиака создают более сильное поле, происходит сдвиг поглощения в сторону более высоких частот. С другой стороны, безводный CuSO_4 бесцветен, так как поле сульфат-ионов настолько слабо, что поглощение отвечает инфракрасной области спектра.

23. См. ч. I, гл. 3, задание 13. У иона Ag^+ валентными являются орбитали $5s$, $5p_x$, $5p_y$ и $5p_z$. У молекулы аммиака валентной является ее несвязывающая орбиталь. Групповые орбитали представляют собой сочетание двух орбиталей лигандов: либо с одинаковыми знаками (ψ_1), либо с разными знаками волновой функции (ψ_2). По условиям симметрии возможны комбинации орбиталей Ag^+ и групповых орбиталей лигандов, которые показаны на рис. 115.



Р и с. 115. Схема перекрывания s - и p_z -орбиталей комплексообразователя и групповых орбиталей лигандов линейного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Для p_y - и p_x -орбиталей серебра подходящих по симметрии групповых орбиталей лигандов в линейном комплексе нет. Поэтому в комплексе они играют роль несвязывающих одноцентровых орбиталей π_y и π_x .

На рис. 116 приведена приближенная диаграмма энергетических уровней комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Четыре электрона (за счет двух электронов от каждого из лигандов) заполняют две связывающие молекулярные орбитали.

2. Электронная конфигурация комплекса $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$, по теории ВС это отвечает участию в образовании донорно-акцепторной связи двух sp -гибридных орбиталей иона Ag^+ .

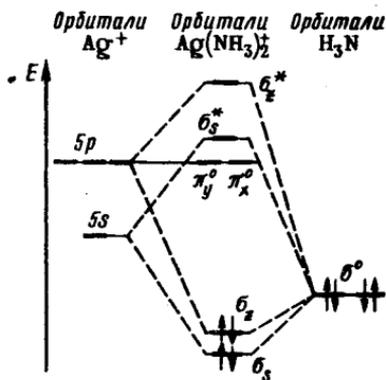
24. Рис. 117. См. [1], объяснения к рис. 216 и 217. б) См. [1], рис. 218.

25. См. [1], рис. 218.

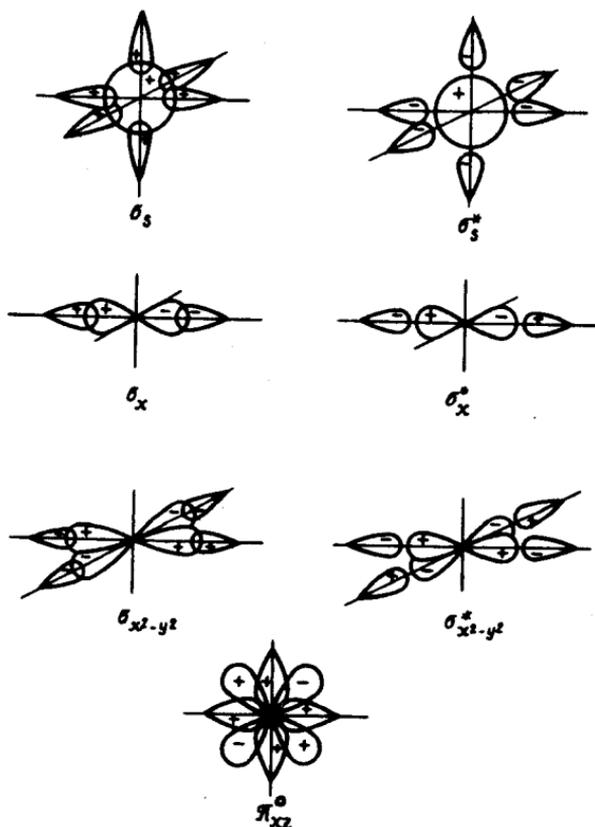
26. Комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ имеет электронную конфигурацию $\sigma_s^2 \sigma_p^6 \sigma_d^4 \pi_d^6$.

По теории ВС связывающая конфигурация $\sigma_s^2 \sigma_p^6 \sigma_d^4$ отвечает участию в образовании связей вакантных шести $d^2 sp^3$ -гибридных орбиталей иона Co^{3+} (акцептора) за счет акцептирования на них электронных пар шести лигандов (доноров). Несвязывающая конфигурация $(\pi_d)^6$ отвечает шести электронам иона Co^{3+} (d^6), не принимающим участия в образовании связи.

По теории КП несвязывающая конфигурация π_d^6 отвечает заполнению нижних d -орбиталей иона Co^{3+} (d^6), находящегося в сильном поле октаэдрической симметрии (См. [1], рис. 219).



Р и с. 116. Энергетическая диаграмма орбиталей линейного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Р и с . 117. Схема перекрывания орбиталей центрального атома и орбиталей лигандов октаэдрического комплекса без π -связывания

27. См. [1], рис. 220.

28. См. [1], рис. 221. При π -донорно-акцепторном взаимодействии $M \overset{\pi}{\leftarrow} L$ параметр расщепления Δ уменьшается, а при π -дативном взаимодействии $M \overset{\pi}{\rightarrow} L$ увеличивается.

29. NH_3 — σ -донор; F^- , OH^- — σ -донор, π -донор; Cl^- — σ , π -донор, слабый π -акцептор; CN^- — σ -донор, π -акцептор.

30. По уменьшению Δ указанные лиганды располагаются в ряд $CN^- > NH_3 > OH_2 > F^- > Cl^-$.

31. Лиганд CN^- является σ -донором и π -акцептором за счет свободных π^* -МО. Поэтому между ионом Co^{3+} (d^6) и ионами CN^- возникает σ -донорно-акцепторное $M \leftarrow L$ и π -дативное $M \overset{\pi}{\rightarrow} L$ взаимодействие, т.е. возникает частичная двосвязанность. Химическая связь $Co-CN$ оказывается большой прочности, что определяет устойчивость комплекса.

32. б) См. приложение 20.

33. Согласно приложению 20 $K_{уст} = 1,07 \cdot 10^{12}$, $\lg K_{уст} = 12,03$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{уст} = -2,303 RT \lg K_{уст}$$

$$\Delta G^\circ = -2,30 \cdot 8,31 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \cdot 12,03 = -68,52 \text{ кДж/моль.}$$

36. Гидроксиды *d*-элементов – полимерные соединения, а соединения типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ – ионные соединения.

Глава 11. *d*-Элементы IV группы

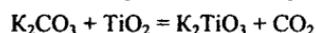
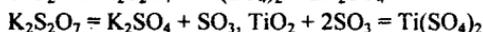
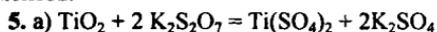
1. а) Лантаноидным сжатием.

$$2. T_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}; T_{кип} = \Delta H_{исп} / \Delta S_{исп}$$

в) В отличие от подгрупп *s*- и *p*-элементов в подгруппах *d*-элементов с увеличением их атомного номера энергия связи в простых веществах возрастает. Как полагают, причиной этого является усиление доли ковалентной связи, образованной за счет (*n*-1) *d*-орбиталей.

Об упрочнении химической связи свидетельствует увеличение ΔH_f° простых веществ в газовом состоянии в ряду Ti (г)–Zr (г)–Hf (г).

Если металлы имеют одинаковую структуру, то с упрочнением химической связи в ряду металлов (например, Ti–Zr–Hf) возрастают температуры плавления и кипения, увеличиваются энтальпии плавления, кипения и возгонки. Небольшие отклонения от правила наблюдаются у Pd в подгруппе никеля и Au в подгруппе меди. Закономерности в подгруппе цинка такие же, как и в подгруппах *s*- и *p*-элементов.



6. –12,62 кДж/моль TiO₂ и –71,28 кДж/моль CaTiO₃. а) В ряду Ti(OH)₄–TiO(OH)₂–TiO₂ число связей Ti–OH – Ti уменьшается и возникают менее реакционноспособные связи Ti–O–Ti. Структура изменяется от слоистой в Ti(OH)₄ к координационной в TiO₂. Химическая активность уменьшается.

9. См. [1], объяснение рис. 222.

10. –411,9 кДж/моль; –118,8 Дж/(К·моль).

14. См. ч. I, гл. 12, задание 19.

16. а) Коррозионная устойчивость металлов в H₂O, H₂SO₄ (р), HCl (р) обусловлена наличием на поверхности металлов защитной оксидной пленки ЭО₂. При добавлении фторидов образуется фтороводородная кислота, растворяющая оксидную пленку с образованием устойчивых фторокомплексов ЭF_6^{2-} , и металл быстро взаимодействует с любой разбавленной кислотой. б) Пленка ЭО₂ растворяется в HF. Роль комплексобразующего агента в реакции играет HF, а роль окислителя выполняют ионы OH_2^+ в плавиковой кислоте и ионы NO_3^- в смеси фтороводородной и азотной кислот. В результате реакции образуются ЭF_6^{2-} и TiF_6^{3-} (при действии на титан HF).

17. –71,5 и –210,4 кДж/моль Zr. б) Углетермический метод не используется вследствие образования карбидов, загрязняющих основной продукт.

18. а) См. приложение 15.

21. Октаэдрические комплексы и структурные единицы приведенных соединений имеют одинаковую электронную конфигурацию. Поскольку значения Δ близки, и окраска комплексов (структурных единиц) близка.

25. б) $T = \Delta H / \Delta S$; при $p_{\text{TiCl}_4} = 101,325 \text{ кПа}$ TiCl_3 (к) разлагается при $\sim 530 \text{ }^\circ\text{C}$, а TiCl_2 (к) – при $\sim 1219 \text{ }^\circ\text{C}$.

29. а) TiF_3 и Ti_2O_3 имеют координационную структуру соответственно типа ReO_3 и Al_2O_3 , а TiCl_3 – слоистую решетку типа AlCl_3 ; у TiO кристаллическая решетка типа NaCl , TiF_2 – TiO_2 , TiCl_2 – слоистая типа MgCl_2 .

Глава 12. d-Элементы V группы

2. См. ч. II, гл. 11, задание 2.

3. б) Вследствие образования карбидов ванадия, загрязняющих основной продукт.

4. б) VO и VF_2 имеют координационную решетку соответственно типа NaCl и TiO_2 (рутил); решетка VCl_2 и $\text{V}(\text{OH})_2$ слоистая (тип CdI_2), состоящая из октаэдрических структурных единиц.

5. а) См. приложение 15. б) $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2[\text{V}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2$; окраска фиолетовая, разных оттенков.

8. б) V_2O_3 и VF_3 – координационные кристаллы структурного типа Al_2O_3 и ReO_3 ; VCl_3 имеет слоистую решетку (тип FeCl_3).

9. б) Вследствие повышения степени окисления V, а следовательно, увеличения Δ (см. приложение 14).

10. в) Уменьшением (вследствие увеличения размера) контрполяризующего действия иона внешней сферы.

11. Координационные числа $\text{V}(\text{IV})$ по O и Cl равны 6 и 4. VO_2 (к) имеет решетку типа TiO_2 . VCl_4 при обычных условиях – жидкость (т. пл. – $26 \text{ }^\circ\text{C}$), состоит из молекул VCl_4 .

20. $89,54 \text{ кДж/моль}$ V_2O_5 . б) $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

25. б) Большой прочностью связи Nb–Nb и Ta–Ta по сравнению со связью V–V.

Глава 13. d-Элементы VI группы

3. См. ч. II, гл. 11, задание 2.

6. б) Для $4d$ - и $5d$ -элементов характерны высокие степени окисления, которые стабилизируются во фторо- и оксоанионных комплексах.

8. б) В соответствии с эффектом Яна – Теллера несимметричное заполнение электронами σ_d^* -орбиталей приводит к искажению октаэдрического комплекса. Связь, осуществляемая $\sigma_{x^2-y^2}^2$ -электронами, оказывается прочнее и короче, чем связь, осуществляемая $\sigma_{z^2}^2, \sigma_{z^2}^{*1}$ -электронами. CrCl_2 имеет слоистое строение.

Слои образованы октаэдрическими структурными единицами CrCl_6 . Октаэдры тетрагонально искажены -- связи в экваториальной плоскости (xy) короче (0,239 нм), чем аксиальные (осевые) связи (по оси z) (0,290 нм).

9. См. приложение 15.

10. г) Сильную восстановительную активность $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ можно объяснить легкостью изменения электронной конфигурации за счет потери разрыхляющего электрона. Кроме того, активность иона $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ связана с его несимметричным строением.

11. а) Дигалогениды Mo и W в отличие от дигалогенидов Cr относятся к кластерным соединениям. Кластерные галогениды характерны для $4d$ - и $5d$ -элементов V–VIII групп, но не характерны для $3d$ -элементов. Этот факт можно объяснить большей энергией связи в простых веществах $4d$ - и $5d$ -элементов по сравнению с $3d$ -элементами.

13. б) -273 кДж/моль $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$; -818 кДж/моль $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

17. Связь $\text{Cr}^{2+}-\text{OH}_2$ в $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ менее прочная, чем связь $\text{Cr}^{3+}-\text{OH}_2$ в $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$. Комплекс $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ тетрагонально искажен, поэтому является лабильным, т.е. кинетически более активным, чем неискаженный кинетически инертный $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

18. б) Смещение максимумов поглощения обусловлено уменьшением Δ . в) По мере замены молекул H_3N молекулами H_2O Δ уменьшается:

	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3^{3+}$
Δ , кДж/моль....	258	—	241	232,7
Цвет.....	желтый	оранжево-желтый	оранжево-красный	бледно-красный
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$	
Δ , кДж/моль....	224	—	208	
Цвет.....	красно-фиолетовый	красно-фиолетовый	фиолетовый	

21. См. [1], рис. 237.

22. С увеличением радиуса иона в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ контрполяризующее действие ослабляется.

26. б) $-46,5$ кДж/моль Cr_2O_3 ; $135,0$ кДж/моль MoO_2 ; 230 кДж/моль WO_2 ; термическая устойчивость повышается, окислительная активность уменьшается.

27. б) Кислая среда способствует понижению степени окисления d -элементов, так как при этом образуются катионные аквакомплексы. Щелочная среда способствует образованию анионных оксокомплексов, т.е. повышению степени окисления d -элементов.

Глава 14. *d*-Элементы VII группы

4. См. ч. II, гл. 11, задание 2.

7. На катоде: $Mn^{2+} + 2e^- = Mn$; на аноде: $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$.

8. б) Структурная единица октаэдр MnX_6 ; MnO и MnS – координационные кристаллы структурного типа $NaCl$; MnF_2 – координационные кристаллы типа TiO_2 (рутил); $MnCl_2$ и $Mn(OH)_2$ – кристаллы слоистой структуры (тип CdI_2). в) $[Mn(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Mn(OH_2)_6](ClO_4)_2$, $[(H_2O)_4Mn(SO_4)_2Mn(OH_2)_4]$.

14. б) Структурная единица – октаэдр MnX_6 . Структурному типу рутила.

24. См. приложение 15.

26. Изменение устойчивости соединений объясняется увеличением прочности связи ЭО в ряду $MnO_4^- - TcO_4^- - ReO_4^-$.

29. См. [1], рис. 222. С увеличением степени окисления Mn в ионах MnO_4^{n-} роль π -связывания возрастает (так как уменьшается число π -разрыхляющих электронов), связь $Mn - O$ становится прочнее, значения $\tilde{\nu}$ и Δ увеличиваются.

30. С ростом степени окисления *d*-элемента способность к образованию анионных комплексов и их устойчивость возрастают, что обуславливает увеличение кислотных свойств бинарных соединений.

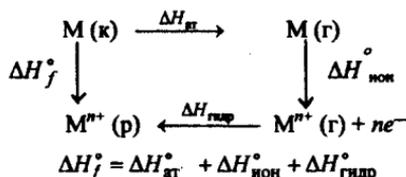
32. Температура плавления оксидов увеличивается, так как кристаллическая решетка изменяется от молекулярной (Mn_2O_7) к цепной (CrO_3), преимущественно слоистой (V_2O_5), и к координационной (TiO_2).

Глава 15. *d*-Элементы VIII группы. Подгруппа железа

3. в) Как известно, $-\Delta G^\circ = nF\phi^\circ$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Если пренебречь изменением энтропии, то значение ϕ° для процесса



зависит от ΔH_f° иона металла $M^{n+} (р)$. В соответствии с циклом



Согласно данным приложений 16, 17, 8

	Fe	Ru	Os
$\Delta H_{ст}^\circ$, кДж/моль.....	405	670	732
$-\Delta H_{гидр}^\circ \text{Э}^{2+}$, кДж/моль.....	1925	1875	1858
$\Delta H_{ион}^\circ (\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+})$, кДж/моль.....	2323	2327	2460

в ряду Fe–Ru–Os энергия связи и, следовательно, $\Delta H_{ст}$ возрастают, а $\Delta H_{гидр}$ уменьшается. Поэтому в ряду Fe–Ru–Os положительное значение электродного

потенциала системы M^{2+}/M увеличивается, химическая активность простых веществ в растворе уменьшается.

4. С ростом концентрации H_2SO_4 в растворе увеличивается концентрация H^+ -ионов, что повышает скорость растворения железа за счет реакции $2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2$. При дальнейшем повышении концентрации H_2SO_4 осуществляется реакция $Fe + 2H_2SO_4 = FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$. При молярной же доле выше 60% реакционная способность железа резко уменьшается за счет пассивирования – образования на его поверхности оксидной пленки. Способность железа пассивироваться в концентрированной серной кислоте позволяет перевозить ее в стальных цистернах.

5. Закономерность коррозионного разрушения железа соответствует рис. 92, в, т.е. способности железа взаимодействовать с кислотой и неспособности взаимодействовать со щелочью. Поскольку рутений и осмий – благородные металлы, они с кислотами и щелочами не взаимодействуют и их коррозионное поведение отвечает рис. 92, а.

6. При повреждении защитного покрытия растворяется более активный металл, а на менее активном выделяется водород. В случае оцинкованного железа (рис. 118, а) растворяется защитный слой цинка, а коррозия железа задерживается. В случае луженого железа разрушается железо, как более активное, а поверхностный слой олова химически не изменяется (рис. 118, б).

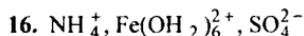
8. Последовательность расположения линий на рис. 94 соответствует повышению устойчивости оксидов по мере увеличения отрицательного значения энергии Гиббса образования. Линия зависимости ΔG° от температуры для реакции $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ лежит ниже линий для оксидов железа при температурах до 500–700 °С. Таким образом, до этих значений температур CO может выступать в качестве восстановителя оксидов железа. При более высокой температуре происходит восстановление CO_2 железом.

9. Рис. 119. в) На осуществление эндотермических процессов и повышение температуры для ускорения доменного процесса. г) При составлении уравнения реакции примите во внимание, что восстановительную функцию выполняет кремний.

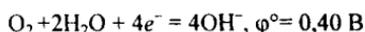
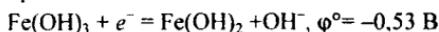
13. б) Частота валентного колебания в свободной молекуле CO составляет 2143 см^{-1} . Понижение ее в карбонилах свидетельствует об уменьшении порядка связи C – O при комплексообразовании. Чем сильнее дативное взаимодействие $M \rightarrow CO$, тем частота колебания C – O понижается значительно.

14. Кристаллы FeO и FeF_2 имеют координационную структуру (типы NaCl и TiO_2). $FeCl_2$ и $Fe(OH)_2$ – слоистую (тип CdI_2).

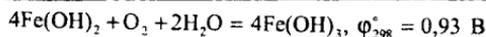
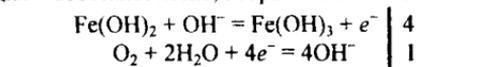
б) См. [1], рис. 136.

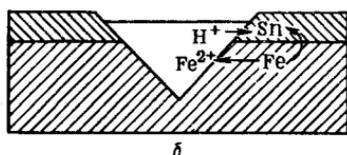
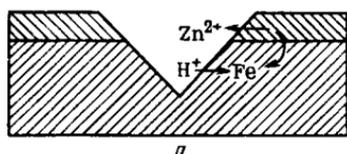


17. а) Согласно приложению 25



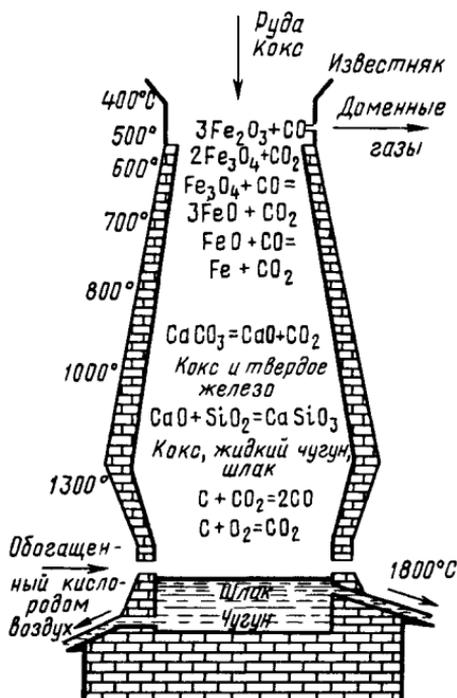
Первая полуреакция – восстановитель, вторая – окислитель





Р и с . 118. Схема коррозии оцинкованного и луженого железа

Р и с . 119. Химические процессы, протекающие при получении чугуна



21. Кристаллы FeF_3 и Fe_2O_3 имеют координационную структуру (тип ReO_3 и Al_2O_3), FeCl_3 – слоистую.

24. См. [1], табл. 24.

26. а) Наиболее устойчив комплекс $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Связь $\text{Fe} - \text{CN}^-$ усилена за счет π -связей, образованных по донорному механизму (с участием π -электронов Fe (III) и вакантных π^* -орбиталей иона CN^-).

34. б) $\sigma^8 \pi^{10} \pi^{06}$ – см. [1], рис. 222.

37. б) Увеличение энергии связи внутренних электронов с ядром свидетельствует о возрастании положительного заряда на атоме. Во всех приведенных соединениях эффективный заряд на атоме железа положительный – наименьший в FeS_2 , наибольший – в $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ и K_2FeO_4 .

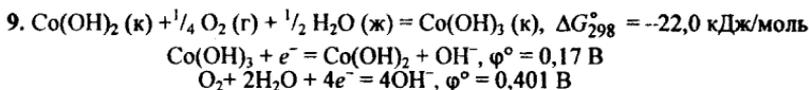
Глава 16. d-Элементы VIII группы. Подгруппа кобальта

6. а) 500 нм. См. приложение 15

7. в) Анионные комплексы кобальта (II) имеют тетраэдрическое строение. Значения Δ близки (см. приложение 14). Длины волн максимального поглощения этих комплексов также близки, например, для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ и CoCl_4^{2-} составляют 600 и 673 нм. Поэтому тетраэдрические комплексы Co (II) имеют сходную окраску.

8. в)	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoCl ₂ ·4H ₂ O	CoCl ₂ ·2H ₂ O	CoCl ₂
Кристаллическая решетка	островная	островная	цепная	слоистая

Структурная единица кристалла.	Co(OH ₂) ₄ Cl ₂	Co(OH ₂) ₄ Cl ₂	Co(OH ₂) ₂ Cl ₄	CoCl ₆
Δ, кДж/моль.	103,8	103,8	95,8	88,3

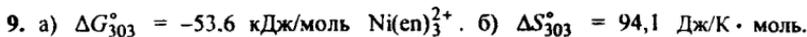
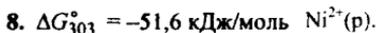
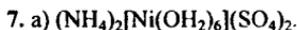


11. Комплексы с электронной конфигурацией $\sigma^{12} \pi_d^{*6}$ отличаются термодинамической и кинетической устойчивостью.

Глава 17. d-Элементы VIII группы. Подгруппа никеля

5. а) См. [1] (рис. 243). Для данного комплексообразователя и одних и тех же лигандов значение параметра расщепления Δ квадратного комплекса больше, чем октаэдрического: $\Delta_{\text{квадр}} = 1,3\Delta_{\text{окт}}$. Из трех составляющих Δ (Δ₁, Δ₂, Δ₃) квадратного комплекса значение Δ₁ значительно больше значений Δ₂ и Δ₃ и примерно составляет Δ₁ ≈ 0,8Δ_{окт}. Следует также иметь в виду, что параметры расщепления в однотипных комплексах d-элементов 5-го и 6-го периодов имеют большую величину, чем для d-элементов 4-го периода. Таким образом, при конфигурации d⁶ для 4d- и 5d-элементов энергетически выгодно заполнение π_{xz}^* , π_{yz}^* , $\sigma_{z^2}^*$ и π_{xy}^* -орбиталей квадратного комплекса, нежели π_{xz} , π_{yz} , π_{xy} , $\sigma_{x^2-y^2}$, σ_{z^2} -орбиталей октаэдрического комплекса.

6. а) Комплекс $\text{Ni(OH}_2)_6^{2+}$ поглощает пурпурный компонент видимого света (λ = 740 нм), имеет зеленую окраску. Ион $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$ поглощает желтый компонент света (λ = 593 нм), его окраска синяя. Комплекс Ni(en)_3^{2+} поглощает зеленый свет (λ = 545 нм) и окрашен в пурпурный цвет. На окраску влияет значение Δ. (См. приложение 14.) в) $[\text{Ni(OH}_2)_6]\text{F}_2$, $[\text{Ni(OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni(OH}_2)_6]\text{CO}_3$, $[\text{Ni(OH}_2)_6]\text{SiF}_6$, $[\text{Ni(OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



в) Хелатный комплекс устойчивее.

15. См. ч. II, гл. 10, задание 3.

Глава 18. d-Элементы I группы

5. Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$; анод – медь: $\text{Cu} - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$; анод – графит: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

7. б) Максимумы на кривой 2 отвечают химическим соединениям Cu_3Au и CuAu .

8. См. ч. II, гл. 13, задание 8. б) При переходе от $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ ($\Delta = 150$ кДж/моль) к $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($\Delta = 180$ кДж/моль) энергия расщепления возрастает. Это приводит к еще большему тетрагональному искажению октаэдрического комплекса, а следовательно, к еще большему ослаблению связей между ионом Cu^{2+} и молекулами H_3N , находящимися в аксиальном (осевом) положении. Поэтому по сравнению с ионом $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ более устойчив ион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2^{2+}$.

10. в) Энергия расщепления комплексного иона $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ ($\Delta = 150$ кДж/моль) меньше, чем иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2^{2+}$ ($\Delta = 161$ кДж/моль), но больше, чем иона CuCl_4^{2-} ($\Delta = 53$ кДж/моль). Поэтому превращение иона $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ (голубой) в ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+}$ (синий) отвечает смещению поглощения электромагнитного излучения в сторону меньших длин волн, а при превращении в ион CuCl_4^{2-} (зеленый) – в сторону больших длин волн.

17. См. приложения 20 и 23.

22. а) См. ч. II, гл. 17, задание 5.

Глава 19. d-Элементы II группы

10. 121 кДж/моль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 165 кДж/моль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

14. а) $\text{Э}(\text{OH})_2(\kappa) + 2\text{H}^+(\rho) = \text{Э}^{2+}(\Gamma) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$,

$$\Delta G_{298}^\circ = -66 \text{ кДж/моль } \text{Zn}(\text{OH})_2;$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -78 \text{ кДж/моль } \text{Cd}(\text{OH})_2;$$

$\text{Э}(\text{OH})_2(\kappa) + 2\text{OH}^-(\rho) = \text{Э}(\text{OH})_4^{2-}(\rho)$,

$$\Delta G_{298}^\circ = -35 \text{ кДж/моль } \text{Zn}(\text{OH})_2;$$

$$\Delta G_{298}^\circ = +34 \text{ кДж/моль } \text{Cd}(\text{OH})_2$$

Глава 20. f-Элементы

6. Свидетельствует об уменьшении в ряду $\text{Dy}(\text{OH})_3$ – $\text{Lu}(\text{OH})_3$ амфотерных признаков, усилении основных свойств.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Единицы физических величин

Величина		Единица	
наименование	обозначение	наименование	обозначение

1. Основные единицы

Длина	l	метр	м
Масса	m	килограмм	кг
Время	t	секунда	с
Сила электрического тока	I	ампер	А
Термодинамическая температура	T	кельвин	К
Сила света	I	кандела	кд
Количество вещества	n	моль	моль

2. Производные единицы

Волновое число	ν	метр в минус первой степени	м^{-1}
Длина волны	λ	метр	м
Плотность	ρ	килограмм на кубический метр	$\text{кг}/\text{м}^3$
Давление	p	паскаль	Па
Количество электричества	Q	кулон	Кл
Электрический момент диполя	μ	кулон-метр	Кл·м
Электрическое напряжение	V	вольт	В
Электродвижущая сила	ϕ	вольт	В
Работа	W, A	джоуль	Дж
Количество теплоты	Q	джоуль	Дж
Внутренняя энергия	U	джоуль	Дж
Энтальпия	H	джоуль	Дж
Энергия Гиббса	G	джоуль	Дж
Теплоемкость	C	джоуль на кельвин	Дж/К
Энтропия	S	джоуль на кельвин	Дж/К
Масса атома	$m(X)$	килограмм	кг
Энергия связи	E	джоуль	Дж
Молярная масса	M	килограмм на моль	кг/моль
Молярный объем	V_m	кубический метр на моль	$\text{м}^3/\text{моль}$
Проводимость электролита	σ	сименс на метр	См/м
Молярная электрическая проводимость	Λ_m	сименс-квадратный метр на моль	$\text{См}^2/\text{моль}$

2. Фундаментальные физические постоянные

Постоянная	Числовое значение
Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг = $5,48580 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,00728$ а.е.м.
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,00866$ а.е.м.
Заряд электрона	$e^- = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Молярная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(К·моль)
Объем моля идеального газа при нормальных условиях (0 °С, 101,325 кПа)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Число π (пи)	$\pi = 3,1415926536$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см

3. Переводные множители

- 1 эВ = $1,60218 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96486 Дж/моль
 1 кал = 4,184 Дж;
 1 атм = 760 мм рт. ст. = 101325 Па = $1,01 \cdot 10^5$ Па;
 1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м;
 ln $N = 2,30259 \lg N$.
 1 г = $6,022169 \cdot 10^{23}$ а.е.м.

4. Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
10^{-1}	деци	д	10	дека	да
10^{-2}	санти	с	10^2	гекто	г
10^{-3}	милли	м	10^3	кило	к
10^{-6}	микро	мк	10^6	мега	М
10^{-9}	нано	н	10^9	гига	Г
10^{-12}	пико	п	10^{12}	тера	Т

5. Орбитальные радиусы атомов

Приведены радиусы главных максимумов плотности радиального распределения заряда электронов (нм)

Атом	1s	2s	2p	Атом	3s	3p
H	0,053			Na	0,171	
He	0,029			Mg	0,128	
Li	0,019	0,159		Al	0,104	0,131
Be	0,014	0,104		Si	0,090	0,107
B	0,011	0,077	0,078	P	0,080	0,092
C	0,009	0,062	0,060	S	0,072	0,081
N	0,0078	0,052	0,049	Cl	0,066	0,072
O	0,0068	0,045	0,041	Ar	0,061	0,066
F	0,0060	0,040	0,036			
Ne	0,0054	0,035	0,032			

АТОМ	3d	4s	4p	АТОМ	4d	5s	5p
K		0,216		Ag	0,054	0,129	
Ca		0,169		Cd	0,050	0,118	
Sc	0,054	0,157		In	0,048	0,109	0,138
Ti	0,049	0,148		Sn	0,046	0,103	0,124
V	0,045	0,140		Sb	0,044	0,097	0,119
Cr	0,043	0,145		Te	0,042	0,092	0,111
Mn	0,039	0,128		I	0,041	0,086	0,104
Fe	0,036	0,123		Xe	0,039	0,084	0,099
Co	0,034	0,118					
Ni	0,032	0,114		АТОМ	5d	6s	6p
Cu	0,031	0,119		Cs		0,252	
Zn	0,029	0,107		Ba		0,206	
Ga		0,096	0,126	La	0,108	0,192	
Ge		0,089	0,109	Hf	0,083	0,147	
As		0,083	0,100	Ta	0,078	0,141	
Se		0,078	0,092	W	0,075	0,136	
Br		0,073	0,085	Re	0,071	0,131	
Kr		0,069	0,079	Os	0,070	0,127	
				Ir	0,067	0,123	
АТОМ	4d	5s	5p	Pt	0,066	0,122	
Rb		0,229		Au	0,063	0,119	
Sr		0,184		Hg	0,060	0,113	
Y	0,086	0,169		Tl	0,058	0,106	0,132
Zr	0,079	0,159		Pb	0,056	0,104	0,122
Nb	0,075	0,159		Bi	0,054	0,096	0,129
Mo	0,070	0,152		Po	0,052	0,092	0,121
Tc	0,065	0,139		At	0,050	0,088	0,115
Ru	0,062	0,141		Rn	0,049	0,085	0,109
Rh	0,059	0,136					
Pd	0,057	—		АТОМ	7s		
				Fr	0,245		
				Ra	0,204		

6. Атомные радиусы

Приведены значения металлических радиусов атомов (нм), найденные путем деления пополам кратчайших межатомных расстояний в кристаллических структурах простых веществ с координационным числом 12 [2]. В скобках указаны ковалентные радиусы.

Период	Подгруппы																		
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIIB	VIIB	IB	IIIB	IVB	VAB	VIB	VIB	VIB	He	
1	(H)																	H (0,028)	0,122
2	Li 0,155	Be 0,113																F (0,064)	0,160
3	Na 0,189	Mg 0,160																Cl (0,099)	0,192
4	K 0,236	Ca 0,197	Sc 0,164	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126	Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128	Zn 0,139	Ga 0,139	Ge 0,139	As 0,148	Se 0,160	Br (0,114)	Kr 0,198	
5	Rb 0,248	Sr 0,215	Y 0,181	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Ru 0,133	Rh 0,134	Pd 0,137	Ag 0,144	Cd 0,156	In 0,166	Sn 0,158	Sb 0,161	Te 0,170	I (0,133)	Xe 0,218	
6	Cs 0,267	Ba 0,221	La 0,187	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,136	Pt 0,138	Au 0,144	Hg 0,160	Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,182	Po 0,182	At 0,182	Rn 0,218	
7	Fr 0,280	Ra 0,235	Ac 0,203																

Лантаноиды													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0,183	0,182	0,182		0,181	0,202	0,179	0,177	0,177	0,176	0,175	0,174	0,195	0,174

Актиноиды			
Th	Pa	U	Pu
0,180	0,162	0,153	0,162

8. Энергии ионизации атомов и ионов

Приведены энергии отрыва от атомов первого ($E_{и_1}$), второго ($E_{и_2}$) и третьего ($E_{и_3}$) электронов.

Атомный номер	Элемент	$E_{и_1}$		$E_{и_2}$		$E_{и_3}$	
		кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
1	H	1312,1	13,599	—	—	—	—
2	He	2372,3	24,59	5251	54,42	—	—
3	Li	520,2	5,39	7298	75,64	11812	122,4
4	Be	899,5	9,32	1757	18,21	14844	153,9
5	B	800,6	8,298	2427	25,16	3659	37,9
6	C	1086,4	11,26	2353	24,38	4619	47,9
7	N	1402,3	14,53	2856	29,60	4576	47,4
8	O	1313,9	13,62	3388	35,12	5296	54,9
9	F	1681,1	17,42	3376	34,99	6045	62,7
10	Ne	2080,7	21,57	3964	41,08	6130	63,5
11	Na	495,8	5,14	4564	47,30	6913	71,7
12	Mg	737,7	7,65	1451	15,04	7730	80,1
13	Al	577,6	5,986	1817	18,8	2744	28,4
14	Si	786,5	8,15	1577	16,34	3228	33,46
15	P	1011,8	10,49	1904	19,73	2910	30,16
16	S	999,6	10,36	2253	23,35	3380	35,0
17	Cl	1251,2	12,97	2296	23,80	3850	39,9
18	Ar	1520,6	15,76	2666	27,63	3946	40,9
19	K	418,8	4,34	3070	31,82	4390	46,0
20	Ca	589,8	6,11	1145	11,87	4941	51,2
21	Sc	633,1	6,562	1235	12,80	2388	24,8
22	Ti	658	6,82	1310	13,58	2650	27,5
23	V	650,3	6,740	1372	14,21	2830	29,3
24	Cr	652,7	6,765	1592	16,50	2990	31,0
25	Mn	717,4	7,435	1509	15,64	3251	33,7
26	Fe	761,6	7,893	1561	16,18	2956	30,6
27	Co	759	7,87	1646	17,06	3231	33,5
28	Ni	736,7	7,635	1751	18,15	3392	35,2
29	Cu	745,4	7,726	1958	20,29	3554	36,8
30	Zn	906,4	9,394	1733	17,96	3830	39,7
31	Ga	578,7	6,09	1979	20,51	2962	30,7
32	Ge	762,2	7,90	1538	15,94	3301	34,2
33	As	947	9,82	1797	18,62	2734	28,3
34	Se	940,9	9,75	2045	21,19	3090	32,0
35	Br	1142	11,84	2103	21,8	3460	35,9
36	Kr	1350,8	14,0	2351	24,5	3560	36,9
37	Rb	403,0	4,18	2650	27,5	3930	40,0
38	Sr	549,4	5,69	1064	11,0	4210	43,6

Атомный номер	Элемент	$E_{и_1}$		$E_{и_2}$		$E_{и_3}$	
		кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
39	Y	599,8	6,217	1181	12,24	1980	20,5
40	Zr	659,7	6,84	1267	13,13	2217	22,9
41	Nb	664,0	6,882	1382	14,32	2400	25
42	Mo	685	7,10	1558	16,15	2618	27,1
43	Tc	702	7,28	1472	15,26	3100	32
44	Ru	710,7	7,366	1617	16,76	2746	28,5
45	Rh	720,0	7,46	1744	18,08	2996	31,05
46	Pd	804,3	8,336	1875	19,43	3170	32,9
47	Ag	731,0	7,576	2073	21,49	3360	34,8
48	Cd	867,8	8,994	1631	16,9	3610	37,5
49	In	558,3	5,78	1820	18,9	2700	28,0
50	Sn	708,6	7,34	1411	14,6	2942	30,5
51	Sb	834	8,64	1590	16,5	2440	25,3
52	Te	869,3	9,01	1790	18,6	3000	31
53	I	1008,4	10,45	1843	19,1	-	-
54	Xe	1170,4	12,13	2050	21,3	3100	32,1
55	Cs	375,7	3,89	2420	25,1	-	-
56	Ba	502,8	5,2	965,2	10,0	3600	37
57	La	538,1	5,577	1067	11,1	1850	19,2
58	Ce	528	5,5	1047	10,8	1880	19,5
59	Pr	523	5,42	1018	10,5	-	-
60	Nd	530	5,49	1034	10,7	-	-
61	Pm	535	5,55	1052	10,9	-	-
62	Sm	543	5,63	1068	11,1	-	-
63	Eu	546,5	5,66	1085	11,2	-	-
64	Gd	594	6,16	1170	12,1	-	-
65	Tb	564	5,85	1112	11,5	-	-
66	Dy	572	5,93	1126	11,7	-	-
67	Ho	581	6,02	1139	11,8	-	-
68	Er	589	6,10	1151	11,9	-	-
69	Tm	596,4	6,18	1163	12,0	-	-
70	Yb	603	6,25	1175	12,2	-	-
71	Lu	523,5	5,43	1340	13,9	-	-
72	Hf	720	7,5	1440	14,9	-	-
73	Ta	761	7,89	1560	16,2	-	-
74	W	770	7,98	1710	17,7	-	-
75	Re	760	7,88	1600	16,5	-	-
76	Os	820	8,5	1640	17	-	-
77	Ir	880	9,1	1640	17	-	-
78	Pt	860	8,9	1791	18,6	-	-

Атомный номер	Элемент	$E_{и_1}$		$E_{и_2}$		$E_{и_3}$	
		кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
79	Au	890,2	9,226	1980	20,5	—	—
80	Hg	1007,1	10,438	1809,7	18,8	—	—
81	Tl	589,3	6,11	1971	20,4	—	—
82	Pb	715,6	7,42	1450	15,0	—	—
83	Bi	703,1	7,29	1615	16,7	—	—
84	Po	813	8,43	1870	19,4	—	—
85	At	890	9,2	1940	20,1	—	—
86	Rn	1037,1	10,75	—	—	—	—
87	Fr	384	3,98	—	—	—	—
88	Ra	509,3	5,28	979	10,1	—	—
89	Ac	490	5,1	1164	12,1	—	—
90	Th	590	6,1	1110	11,5	—	—
91	Pa	570	5,9	—	—	—	—
92	U	597	6,2	1120	11,6	—	—
93	Np	600	6,2	—	—	—	—
94	Pu	585	6,06	—	—	—	—
95	Am	578	5,99	—	—	—	—
96	Cm	588	6,09	—	—	—	—
97	Bk	608	6,30	—	—	—	—
98	Cf	620	6,4	—	—	—	—
99	Es	630	6,5	—	—	—	—
100	Fm	640	6,6	—	—	—	—
101	Md	650	6,7	—	—	—	—
102	(No)	660	6,8	—	—	—	—

9. Средство атомов к электрону

Средство к электрону E_e выражено через энергию ионизации отрицательно заряженных ионов \mathcal{E}^- .

Атомный номер	Элемент	E_e , кДж/моль	E_e , эВ
1	H	72,8	0,75
2	He	0	0
3	Li	59,8	0,62
4	Be	0	0
5	B	27	0,28
6	C	120,3	1,25
7	N	- 7	- 0,07
8	O	141,0	1,46
9	F	327,9	3,40
10	Ne	0	0
11	Na	52,7	0,55
12	Mg	0	0
13	Al	44	0,46
14	Si	133,6	1,38
15	P	71,7	0,74
16	S	200,4	2,08
17	Cl	348,8	3,62
18	Ar	0	0
19	K	48,36	0,50

Атомный номер	Элемент	E_e , кДж/моль	E_e , эВ
20	Ca	0	0
21	Sc	0	0
22	Ti	-20	-0,21
23	V	-50	-0,52
24	Cr	-64	-0,66
25	Mn	0	0
26	Fe	-24	-0,25
27	Co	-70	-0,73
28	Ni	-111	-1,15
29	Cu	-118,3	-1,23
30	Zn	0	0
31	Ga	-29	-0,30
32	Ge	-120	-1,24
33	As	-77	-0,80
34	Se	-194,9	-2,02
35	Br	-324,6	-3,36
36	Kr	0	0
37	Rb	-41,89	-0,43
38	Sr	0	0
39	Y	0	0
40	Zr	-50	-0,52
41	Nb	-100	-1,04
42	Mo	-100	-1,04
43	Tc	-70	-0,73
44	Ru	-110	-1,14
45	Rh	-120	-1,24
46	Pd	-60	-0,62
47	Ag	-125,7	-1,30
48	Cd	0	0
49	In	-29	-0,30
50	Sn	-121	-1,25
51	Sb	-101	-1,05
52	Te	-190,14	-1,97
53	I	-295,3	-3,07
54	Xe	0	0
55	Cs	-45,5	-0,47
56	Ba	0	0
57	La	-50	-0,52
58-71	Ce-Lu	-50	-0,52
72	Hf	0	0
73	Ta	-60	-0,62
74	W	-60	-0,62
75	Re	-15	-0,16
76	Os	-110	-1,14
77	Ir	-160	-1,66
78	Pt	-205,3	-2,13
79	Au	-222,7	-2,31
80	Hg	0	0
81	Tl	-30	-0,31
82	Pb	-110	-1,14
83	Bi	-110	-1,14
84	Po	-180	-1,87
85	At	-270	-2,80
86	Rn	0	0

10. Электроотрицательности элементов (по Полингу)

Период	Группа																					
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIV	VIIA	VIIIA						
1	H 2,1	He																				
2	Li 1,0	Be 1,5															B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2															Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr				
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe				
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn				
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1																			

* Лантаноиды: 1,1—1,3.
** Актиноиды: 1,2—1,5.

11. Энергии ионизации $E_{и}$ и сродство к электрону $E_{э}$ молекул

Молекула	$E_{и}$, эВ	$E_{и}$, кДж/моль	$E_{э}$, эВ	$E_{э}$, кДж/моль
Br ₂	10,56	1016	2,5	242
C ₂	11,4	1148	—	318
CN	14,20	1370	3,82	370
Cl ₂	11,48	1108	2,3	230
F ₂	15,69	1515	3,08	297
H ₂	15,43	1489	-3,58	-345
I ₂	9,40	907	2,58	249
K ₂	4,0	386	—	—
Li ₂	5,0	482	—	—
N ₂	15,58	1503	-2,8	-270
Na ₂	4,90	473	—	—
O ₂	12,08	1165	0,44	42
P ₂	9,6	926	—	—
S ₂	9,36	903	2	193
Se ₂	8,88	857	—	—
Te ₂	8,29	800	—	—
ClO ₃	4,45	429	0,028	274
H ₂ O	12,61	1217	-0,050	-482
H ₃ N	10,15	979	—	—
NO	9,27	894	—	2
NO ₂	9,79	944	—	299
OH	13,18	1272	—	177
O ₃	—	—	2	28

12. Энергии диссоциации (D_0) при 0 °С и межъядерные расстояния (d) двухатомных молекул и ионов*

Молекула	D_0 , кДж/моль	d , нм	Молекула	D_0 , кДж/моль	d , нм
Ag ₂	161	0,268	HF	(565,7)	0,092
As ₂	(385)	0,241	HI	(298,3)	0,161
Au ₂	226	0,247	HO	(427,8)	0,097
B ₂	276	0,159	He ₂ ⁺	230	0,108
Br ₂	190,1	0,228	I ₂	148,8	0,266
Br ₂ ⁺	316	—	I ₂ ⁺	250	—
Br ₂ ⁻	82	—	I ₂ ⁻	102	—
C ₂	602	0,124	K ₂	54	0,392
C ₂ ⁺	527	—	Li ₂	99	0,267
C ₂ ⁻	696,8	—	Li ₂ ⁺	121	—
CN	(761)	0,117	N ₂	(945,3)	0,1097
CN ⁺	439	—	N ₂ ⁺	842,7	0,111
CN ⁻	1003	0,114	N ₂ ⁻	744,8	0,125
CO	1076	0,128	NO	(631,6)	0,115
CO ⁺	805,4	—	NO ⁺	1046	0,106
Cl ₂	(242,6)	0,199	Na ₂	(71)	0,308

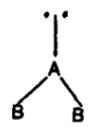
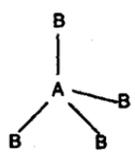
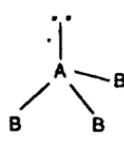
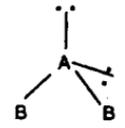
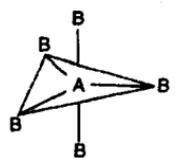
* В скобках приведены значения при 298,15 К.

Молекула	D_0 , кДж/моль	d , нм	Молекула	D_0 , кДж/моль	d , нм
Cl_2^+	388	0,189	O_2	(498,4)	0,1207
Cl_2^-	120	—	O_2^+	642	0,112
Cs_2	(38)	0,43	O_2^-	394	0,134
Cu_2	197	0,22	P_2	(489,1)	0,189
F_2	(159)	0,141	P_2^+	427	0,199
F_2^+	320	0,133	S_2	(425,5)	0,189
F_2^-	117	—	S_2^+	518	0,183
H_2	436	0,074	S_2^-	544	—
H_2^+	255,7	0,108	Se_2	305	0,216
H_2^-	15	—	Te_2	259	0,256
HBr	(366,1)	0,141			
HCl	(431,6)	0,127			

13. Расположение валентных σ -электронных пар центрального атома А и пространственная конфигурация молекул (комплексов) AB_n

Число σ -электронных пар атома А			Тип молекулы*	Пространственная конфигурация молекулы (комплекса)		Тип гибридизации орбиталей атома А, описывающий данную конфигурацию
общее	связывающих (к.ч.А)	несвязывающих				
2	2	0	AB_2	Линейная	$B-A-B$	sp
3	3	0	AB_3	Треугольная		sp^2

* E — несвязывающая электронная пара.

Число σ -электронных пар атома А			Тип молекулы	Пространственная конфигурация молекулы (комплекса)		Тип гибридизации орбиталей атома А, описывающий данную конфигурацию
общее	связывающих (к.ч.А)	несвязывающих				
	2	1	AB_2E	Угловая		
4	4		AB_4	Тетраэдрическая		sp^3
4	3	1	AB_3E	Тригонально-пирамидальная		
	2	2	AB_2E_2	Угловая		
5	5	0	AB_5	Тригонально-бипирамидальная		sp^3d

* E – несвязывающая электронная пара.

Число σ -электронных пар атома А			Тип молекулы	Пространственная конфигурация молекулы (комплекса)	Тип гибридизации орбиталей атома А, описывающий данную конфигурацию	
общее	связывающих (к.ч.А)	несвязывающих				
	4	1	AB_4E	Искаженная бипирамидальная		sp^3d
	3	2	AB_3E_2	T-образная		
	2	3	AB_2E_3	Линейная		
6	6	0	AB_6	Октаэдрическая		sp^3d^2
	5	1	AB_5E	Квадратно-пирамидальная		
	4	2	AB_4E_2	Квадратная		

* E – несвязывающая электронная пара.

14. Энергия расщепления (Δ) и отталкивания электронов (P) в комплексах октаэдрического строения

Конфигурация иона-комплексообразователя	Ион	P , кДж/моль	Лиганды	Δ , кДж/моль
d^2	V^{3+}	—	H_2O	212,4
d^3	V^{2+}	—	H_2O	140,8
	Cr^{3+}	—	H_2O	207,6
d^4	Cr^{2+}	280,4	H_3N	257,7
			F^-	181,3
			Cl^-	164,6
			Br^-	125,5
			CN^-	318,5
			CNS^-	212,6
			H_2O	165,8
d^6	Mn^{2+}	304,2	H_3N	205,2
			H_2O	101,4
			F^-	90,2
			Cl^-	89,5
d^6	Fe^{3+}	357,9	CN^-	308,9
			CNS^-	104,9
			H_2O	163,4
			H_3N	202,8
			F^-	140,8
			Cl^-	130,6
d^6	Fe^{2+}	209,9	CN^-	417,6
			H_2O	124,1
			H_3N	153,9
			F^-	106,2
			Cl^-	99,01
			Br^-	93,1
d^6	Co^{3+}	250,5	CN^-	403,2
			H_2O	217,0
			H_3N	273,2
			F^-	155,0
			CN^-	405,6
d^7	Co^{2+}	304,2	en*	277,9
			H_2O	110,9
			H_3N	132,4
			F^-	95,4
d^8	Ni^{2+}	—	Cl^-	88,3
			H_2O	103,8
			H_3N	128,8
d^9	Cu^{2+}	—	en	133,6
			H_2O	150,3
			H_3N	180,1
			en	195,7
			F^-	128,8
			Cl^-	120,5

* en — этилендиамин $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

15. Длины волн спектра и соответствующие им окраски

Окраска (цвет) вещества является результатом избирательного поглощения им лучей определенных участков видимой части спектра, т.е. излучений с длинами волн $\lambda \sim 400\text{--}760$ нм (энергия квантов $\sim 290 - 145$ кДж/моль).

Поглощение света веществом описывают кривой поглощения (рис. 120) в координатах поглощение (ϵ) – длина волны (λ). На рис. 120 длина волны $\lambda_{\text{макс}}$ характеризует цвет и является мерой энергии электронного перехода. Точка $\epsilon_{\text{макс}}$ на оси ординат характеризует интенсивность окраски и является мерой вероятности электронного перехода при поглощении квантов излучения с длиной волны $\lambda_{\text{макс}}$.

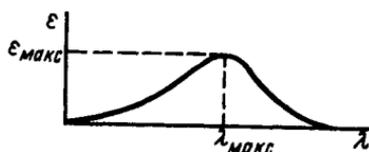


Рис. 120. Кривая светопоглощения

Интервалы длин волн поглощаемого света, нм	Цвет поглощаемого излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
400–435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435–480	Синий	Желтый
480–490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490–500	Сине-зеленый	Красный
500–560	Зеленый	Пурпурный
560–580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580–595	Желтый	Синий
595–605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605–730	Красный	Сине-зеленый
730–760	Пурпурный	Зеленый

16. Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)
As (г)	–	–	187,93
As (к)	0	0	62,76
As ₂ O ₃ (к)	–2050,16	–1958,11	133,89
Ag (г)	284,93	246,10	172,88
Ag (к)	0	0	42,55
Ag ⁺ (р)	105,58	77,12	72,80
AgBr (к)	–100,7	–97,2	107,1
AgCl (к)	–127,1	–109,8	96,11
AgCN (к)	145,9	156,9	107,2
Ag(CN) ₂ [–] (г)	–	–	307,94
Ag(CN) ₂ [–] (р)	–	–301,67	201,33
Ag ₂ CrO ₄ (к)	–721,3	–635,06	217,63
AgF (к)	–206	–187,9	83,7

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)
AgI (κ)	-61,9	-66,4	115,5
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (p)	-	-17,57	246,27
AgNO ₃ (κ)	-124,5	-33,6	140,9
Ag ₂ O (κ)	-31,1	-11,3	121,0
Ag ₂ S (κ)	-32,8	-40,8	144,0
Ag ₂ SO ₄ (κ)	-717,2	-619,6	199,8
Al (r)	326,3	288,7	164,4
Al (κ)	0	0	28,35
Al ³⁺ (p)	-530,0	-490,5	-301
AlBr ₃ (κ)	-513,4	-490,6	180,2
Al ₄ C ₃ (κ)	-209	-196	88,95
AlCl ₃ (κ)	-704,2	-628,6	109,3
AlCl ₃ ·6H ₂ O (κ)	-2693,4	-2262,8	318,2
AlF ₃ (κ)	-1510	-1432,0	66,48
AlF ₆ ³⁻ (p)	-2519,2	-2276,4	24
AlH ₃ (κ)	-11,4	46,4	30,0
AlI ₃ (κ)	-308	-304	189,5
AlN (κ)	-318	-287,4	20,2
Al(OH) ₃ (κ)	-1315	-1157	70,1
Al(OH) ₄ ⁻ (p)	-1507,5	-1307,5	89,7
Al ₂ O ₃ (κ)	-1676	-1582	50,92
AlSb (κ)	-96,2	-	69,03
Al ₂ S ₃ (κ)	-723,4	-492,5	96
Al ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-3442,2	-3101	239,2
Ar (r)	0	0	154,7
As (r)	278,47	247,3	175,1
As (серый, κ)	0	0	36,6
AsBr ₃ (κ)	-197,5	-161,7	159
AsCl ₃ (ж)	-315,0	-268,4	212,5
AsF ₃ (r)	-920,65	-907,7	289,0
AsF ₅ (r)	-1236,8	-1172,8	-
AsH ₃ (r)	66,4	68,9	223,0
AsI ₃ (κ)	-58,2	-65,8	163,6
AsO ₄ ³⁻ (p)	-880	-648	-163
As ₄ O ₆ (κ)	-1331,6	-1178,8	245
As ₂ O ₅ (κ)	-924,9	-782,4	105,4
H ₃ AsO ₃ (p)	-747,2	-640,5	179,3

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
H ₃ AsO ₄ (р)	-902,5	-765,7	205,0
As ₂ S ₃ (к)	-159	-158,0	163,6
At (г)	97,2	59,6	186,98
At ₂ (г)	87,9	37,5	276,1
At ⁻ (г)	-178,7	-202,5	175,4
Au (г)	365,25	325,6	180,41
Au (к)	0	0	47,40
AuBr ₃ (к)	-53,5	-24,69	155,0
AuBr ₄ ⁻ (р)	-	-159,41	313,8
AuCl (к)	-36,4	-14,6	85,17
AuCl ₃ (к)	-118,4	-53,6	164,4
AuCl ₄ ⁻ (р)	-322,4	-235,76	268,45
Au(CN) ₂ ⁻ (р)	-306	269,45	123,43
AuF ₃ (к)	-348,53	-297,48	114,22
Au(OH) ₃ (к)	-477,8	-349,8	121
Au ₂ O ₃ (к)	-13,0	78,7	134,3
B (г)	544	517,6	163,3
B (к)	0	0	5,8
BBr ₃ (к)	-	-237,5	228,5
BCl ₃ (ж)	-427,1	-387,2	206
BF ₃ (г)	-1137,0	-1120,0	254,37
BF ₄ ⁻ (р)	-1572,6	-1483,0	176,4
B ₂ H ₆ (г)	38,5	89,6	232
BN (к)	-252,8	-226,8	14,8
B(OH) ₄ ⁻ (р)	-1345,0	-1153,7	101,1
B ₂ O ₃ (ам)	-1254	-1193,7	80,8
HBO ₂ (к)	-795	-736,1	240,2
H ₃ BO ₃ (к)	-1094,0	-968,8	88,74
B ₂ S ₃ (к)	-252	-238,1	106,3
Ba (г)	174,6	144,8	170,1
Ba (к)	0	0	67
Ba ²⁺ (р)	-538,0	-561,0	9,6
BaBr ₂ (к)	-756,5	-732	150
BaCO ₃ (к)	-1219	-1139	112
BaCl ₂ (к)	-859,1	-811,4	126
Ba(ClO ₃) ₂ (к)	-	-556,9	234,3
Ba(ClO ₄) ₂ (к)	-858,98	-535,6	255,2

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$S^{\circ},_{298}$, Дж/(К·моль)
BaCrO ₄ (κ)	-1368	-1325,2	155,6
BaF ₂ (κ)	-1200	-1149	96,2
BaI ₂ (κ)	-605,4	-619	167
Ba(NO ₃) ₂ (κ)	-991,0	-795,0	214
BaO (κ)	-558,1	-528,4	70,3
BaO ₂ (κ)	-629,7	-587,9	65,7
Ba(OH) ₂ (κ)	-950	-886	124,0
Ba ₃ (PO ₄) ₂ (κ)	-3960,2	-3951,4	355,6
BaS (κ)	-460,5	-456	78,3
BaSO ₄ (κ)	-1465,0	-1353,0	132,0
BaSiO ₃ (κ)	-1590,1	-1525,9	109,6
Ba ₂ SiO ₄ (κ)	-2265,6	2145,6	176,1
BaTiO ₃ (κ)	-1663,6	-1574,9	108,03
Be (r)	326,5	288,8	136,2
Be (κ)	0	0	9,5
Be ²⁺ (p)	-	-381,2	-196,6
BeBr ₂ (κ)	-330	-354	103
Be ₂ C (κ)	-90,8	-88,3	16,3
BeCO ₃ (κ)	-982	-944,7	67,29
BeCl ₂ (κ)	-494	-468	63
BeF ₂ (κ)	-1010	-941	45
BeH ₂ (κ)	125	115,7	173
BeI ₂ (κ)	-165	-210	130
BeO (κ)	-598	-582	14,1
Be(OH) ₂ (κ)	-907	-818	55,6
BeSO ₄ (κ)	-1197	-1088	90
Bi (r)	207,1	159,6	186,9
Bi (κ)	0	0	56,9
Bi ³⁺ (p)	81	91,9	-175
BiCl ₃ (κ)	-379,0	-313,1	172,0
BiCl ₄ ⁻ (p)	-	-482,1	-
BiI ₃ (κ)	-108,9	-175,4	234,0
BiOCl (κ)	-371,4	-231,2	102,6
Bi ₂ O ₃ (κ)	-577,8	-497,3	151
Bi(OH) ₃ (κ)	-711,8	-580,3	118
Bi ₂ S ₃ (κ)	-155,6	-152,9	200,4
Bi ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-2554	-2583,3	-
Br (r)	111,8	82,4	186,9
Br ⁻ (r)	-218,9	-238,7	163,4

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	$S^{\circ}, 298$, Дж/(К·моль)
Br ⁻ (р)	-131,2	-107,1	83,3
Br ₂ (г)	30,9	3,1	245,5
Br ₂ (ж)	0	0	152,2
BrF (г)	-42,4	-57,7	228,9
BrF ₃ (ж)	-303,1	-242,9	178,1
BrF ₅ (г)	-428,9	-350,3	319,2
BrO ₃ ⁻ (р)	-40,2	1,84	161,1
HBr (г)	-34,1	-51,2	198,6
HBrO (р)	-112,97	-82,4	142,3
C (г)	712,5	669,7	157,99
C (алмаз, к)	1,828	2,833	2,36
C (графит, к)	0	0	5,74
CBr ₄ (г)	79,5	66,94	230,12
CCl ₄ (г)	-102,93	-60,63	309,74
CCl ₄ (ж)	-135,44	-64,7	214,6
CF ₄ (г)	-933,7	-887,97	216,6
CH ₄ (г)	-74,86	-50,79	186,19
Cl ₄ (г)	-	260,90	391,83
CN ⁻ (р)	151,2	171,6	96,4
CO (г)	-110,52	-137,14	197,54
COCl ₂ (г)	-220,3	-266,9	283,9
COF ₂ (г)	-634,71	-619,23	258,49
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
CO ₃ ²⁻ (р)	-676,3	-528,1	-54,9
CS ₂ (ж)	88,7	64,4	151,0
HCN (ж)	-109,6	-125,6	113,2
HCO ₃ ⁻ (р)	-691,1	-587,1	95,0
H ₂ CO ₃ (р)	-699,5	-619,2	187,4
Ca (г)	177,3	143,6	154,8
Ca (к)	0	0	41,63
Ca ²⁺ (р)	-542,96	-553,0	-55,2
Ca(AlO ₂) ₂ (к)	-2327,9	-2210,2	144,3
Ca(BO ₂) ₂ (к)	-2030,96	-1924,2	105,2
CaBr ₂ (к)	-674,9	-656,1	130
CaBr ₂ ·6H ₂ O (к)	-2507,9	-2118,9	304,72
CaC ₂ (к)	-62,8	-67,8	70,3
CaCO ₃ (кальцит, к)	-1206,9	-1128,8	92,9
CaCl ₂ (к)	-795	-750,2	113,6
CaCl ₂ ·6H ₂ O (к)	-2599,6	-2198,9	285,1

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
CaCrO ₄ (κ)	-1380,0	-1308,76	133,89
Ca(CrO ₂) ₂ (κ)	-2068,57	-1936,36	120,92
CaF ₂ (κ)	-1214,6	-1161,9	68,9
Ca(HPO ₄) (κ)	-1815,6	-1682,4	111,5
CaHPO ₄ ·2H ₂ O (κ)	-2405,2	-2156,2	189,6
CaH ₂ (κ)	-188,7	-149,8	42
CaI ₂ (κ)	-534,7	-529,0	142
CaMoO ₄ (κ)	-	-1446,4	-
Ca ₃ N ₂ (κ)	-431,8	-368,6	105
CaO (κ)	-635,5	-604,2	39,7
CaO ₂ (κ)	-651,7	-598	43,1
Ca(OH) ₂ (κ)	-986,6	-896,8	76,1
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (κ)	-4123,6	-3887,6	236
CaS (κ)	-482,7	-477,7	56,5
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O (κ)	-1577,8	-1437,8	130,6
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс, κ)	-2023,98	-1798,7	194,3
CaSiO ₃ (κ)	-1636	-1550,8	81,98
CaTiO ₃ (κ)	-1654,77	-1569,41	-
CaWO ₄ (κ)	-1683,6	-1533,85	151,0
Cd (г)	111,92	77,37	167,65
Cd (κ)	0	0	51,76
Cd ²⁺ (р)	-72,4	-77,65	-70,91
CdBr ₂ (κ)	-315,3	-295,8	138,83
CdCO ₃ (κ)	-754,3	-674,5	96,7
CdCl ₂ (κ)	-390,8	-343,2	115,27
CdF ₂ (κ)	-700,4	-649,5	84
CdI ₂ (κ)	-204,2	-201,3	158,32
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (κ)	-1653,2	-1236,5	393
Cd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (κ)	-	-748,94	-
CdO (κ)	-260,0	-229,3	54,8
Cd(OH) ₂ (κ)	-561,5	-473,8	93,04
Cd(OH) ₄ ²⁻ (р)	-	-755	-
CdS (κ)	-156,9	-153,2	71,1
CdSO ₄ (κ)	-934,4	-823,9	123,05
Cl (г)	121,3	105,3	165,1
Cl ⁻ (г)	-233,6	-239,9	153,2
Cl ⁻ (р)	-167,2	-131,4	56,54
Cl ₂ (г)	0	0	222,9
ClF (г)	-49,9	-51,4	217,8

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)
ClF ₃ (ж)	-157,7	-117,8	281,5
ClO ⁻ (р)	-110,1	-36,6	33
ClO ₂ (г)	105	122,3	257,0
ClO ₂ ⁻ (р)	-69,0	14,6	100,4
ClO ₃ ⁻ (р)	-98,3	-2,6	163,2
ClO ₄ ⁻ (р)	-131,4	-10,8	180,7
Cl ₂ O (г)	75,7	93	266,2
Cl ₂ O ₇ (г)	286,6	-399,1	-
Cl ₂ O ₇ (ж)	251	-	-
HCl (г)	-91,8	-94,79	186,8
HCl (р)	-166,9	-131,2	56,5
HClO (р)	-124,3	-79,6	129
HClO ₄ (ж)	-34,5	84,31	188,0
Co (г)	424,68	380,16	179,41
Co (к)	0	0	30,04
Co ²⁺ (р)	-59,41	-53,55	-112,97
Co ³⁺ (р)	94,2	129,8	-285,21
CoBr ₂ (к)	-223,84	-210,46	135,56
CoCO ₃ (к)	-722,6	-651,0	-
CoCl ₂ (к)	-325,5	-282,4	106,3
CoCl ₂ ·6H ₂ O (к)	-	-1735,94	-
CoI ₂ (к)	-102,1	-97,5	158,2
Co(NH ₃) ₆ ²⁺ (р)	-	-241,42	-
Co(NH ₃) ₆ ³⁺ (р)	-	-221,33	333,57
Co(NO ₃) ₂ (к)	-430,5	-230,5	192
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (к)	-1655,6	-	-
CoO (к)	-239,3	-213,4	43,9
Co ₃ O ₄ (к)	-879	-761,5	102,9
Co(OH) ₂ (к)	-541,0	-456,1	82
Co(OH) ₃ (к)	-730,53	-596,64	83,68
CoS (к)	-80,75	-82,84	67,36
CoSO ₄ (к)	-868,2	-761,9	113,4
CoSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-	-2453,5	406,05
Cr (г)	-397,5	352,64	174,22
Cr (к)	0	0	23,6
Cr ²⁺ (р)	-139,0	-183,4	41,9
Cr ³⁺ (р)	-236,1	-223,2	-215,6
Cr(CO) ₆ (г)	-1005,8	-950,6	487,56

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$S^{\circ},_{298}$, Дж/(К·моль)
Cr(CO) ₆ (κ)	-1077,4	-970,4	314
CrCl ₂ (κ)	-395,4	-356,3	115,65
CrCl ₃ (κ)	-570,3	-500,7	124,7
CrF ₃ (κ)	-1159,0	-1089,3	94,14
CrF ₆ (κ)	-	-1090,06	-
CrN (κ)	-123,4	-103,5	52,7
CrO ₃ (κ)	-585,76	-506,26	71,96
Cr ₂ O ₃ (κ)	-1140,6	-1059	81,2
CrO ₄ ²⁻ (p)	-882,2	-739,92	54
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (p)	-1491,9	-1305,4	270,57
CrO ₂ Cl ₂ (ж)	-598,73	-524,67	209,2
Cr(OH) ₂ (κ)	-677,81	-587,85	81,17
Cr(OH) ₃ (κ)	-999,98	-849,02	80,33
Cr ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-3308	-2984	288
Cs (r)	78,1	50,9	175,5
Cs (κ)	0	0	84,35
Cs ⁺ (p)	-247,7	-282,04	133,1
CsBr (κ)	-394,6	-383,3	121
Cs ₂ CO ₃ (κ)	-	-1039	188,7
CsCl (κ)	-433,0	-404,2	90,0
CsF (κ)	-530,9	-505,4	79
CsH (κ)	-49,9	-29,3	79
CsI (κ)	-351,3	-333,5	130
CsNO ₃ (κ)	-494,2	-395,0	149,0
Cs ₂ O (κ)	-317,6	-274,5	123,8
Cs ₂ O ₂ (κ)	-402,5	-327,5	118,0
Cs(OH) (κ)	-406,7	-362,3	93,3
CsO ₂ (κ)	-289,5	-211,3	-
Cs ₂ S (κ)	-364	-326	146
Cs ₂ SO ₄ (κ)	-1642,6	-1300,0	205,9
Cu (r)	339,32	299,69	166,27
Cu (κ)	0	0	33,15
Cu ⁺ (p)	71,55	50,21	39,33
Cu ²⁺ (p)	66,99	65,61	-92,8
CuBr (κ)	-103,5	-99,58	96,11
CuBr ₂ (κ)	-143	-131,1	146
CuCO ₃ (κ)	-595,4	-518,3	88
CuCl (κ)	-137,3	-120,1	87,0
CuCl ₂ (κ)	-215,6	-171,4	108,1

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$S^{\circ},_{298}$ Дж/(К·моль)
CuCl_2 (р)	-277,6	-244,59	210,95
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	-818,6	-660,1	190,6
CuF_2 (к)	-537,6	-487,8	68,6
CuI (к)	-68	-69,7	96,7
CuI_2 (к)	-	-11,71	163,18
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (р)	-	-30,51	117,74
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (р)	-	-111,5	280,5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (к)	-305,34	-117,15	192,46
CuO (к)	-162	-129,4	42,63
Cu_2O (к)	-173,2	-150,5	92,93
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (к)	-444,3	-359,4	84
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (р)	-894,3	-658,2	43,34
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (к)	-1051	-900,9	211,6
CuS (к)	-53,1	-53,6	66,5
CuSO_4 (к)	-770,9	-661,8	109
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2279,4	-1879,9	300
F (г)	79,5	62,4	158,7
F^- (г)	-259,7	-266,6	145,5
F^- (р)	-331,7	-277,9	-13,8
F_2 (г)	0	0	202,9
HF (г)	-270,9	-272,8	173,7
HF (р)	-320,08	-296,86	-
HF_2^- (р)	-642,3	576,7	113,6
Fe (г)	416,31	370,67	180,38
Fe (к)	0	0	27,15
Fe^{2+} (р)	-87,17	-78,96	-130,96
Fe^{3+} (р)	-46,39	-10,52	-309,17
FeBr_2 (к)	-251,4	-239,6	140
FeBr_3 (к)	-269	-246	184
Fe_3C (к)	25	18,8	108
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (р)	635,13	803,75	267,78
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (р)	530,11	769,44	92,05
FeCO_3 (к)	-738,15	-665,1	95,4
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ж)	-764	-695,2	338
FeCl_2 (к)	-341,75	-302,35	118,0
FeCl_3 (к)	-396,23	-340,16	145,6

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(К·моль)
FeO (к)	-272,4	-244,3	60,75
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	-740,3	87,4
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	-1014,2	146,2
Fe(OH) ₂ (к)	-561,7	-479,7	88
Fe(OH) ₄ ²⁻ (р)	-	-770,4	-
Fe(OH) ₃ (к)	-826,6	-699,6	105
FeS (к)	-100,4	-100,8	60,29
FeS ₂ (пирит, к)	-163,2	-151,8	52,93
FeSO ₄ (к)	-929,47	-825,54	121,04
FeSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-3016	-2512	409,1
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2584	-2253	282,8
FeSiO ₃ (к)	-1195,8	-1118,3	93,99
FeTiO ₃ (ильменит, к)	-1253,95	-1173,19	142,67
Ga (г)	271,7	233,2	-
Ga (к)	0	0	41,1
Ga ³⁺ (р)	-215,8	-161,78	-327,6
GaCl ₃ (к)	-524,7	-492,8	133,4
GaF ₃ (к)	-	-941,4	83,7
Ga ₂ O ₃ (к)	-1089	-998,2	-
Ga(OH) ₃ (к)	-1014,6	-831,78	84,9
Ga(OH) ₆ ³⁻ (р)	-	-1431,0	-
GaP (к)	-121,7	-	-
Ga ₂ S ₃ (к)	-569	-	-
GaSb (к)	-41,5	-38,2	80,8
Ge (г)	376,5	335,8	167,7
Ge (к)	0	0	31,3
GeCl ₄ (г)	-504,6	-466,0	347,7
GeCl ₄ (ж)	-569	-497	251,0
GeF ₄ (г)	-1190	-1150	303
GeH ₄ (г)	-90,8	113,2	217,1
Ge ₂ H ₆ (г)	159,4	-	-
GeO (к)	-255	-226,8	50,2
GeO ₂ (к, I)	-554,7	-500,8	55,27
GeS (к, I)	-70,09	-70,97	65,98
GeS ₂ (к)	-38,38	-39,9	78,27
GeSe	-82,4	-84,0	79,0
H (г)	217,98	203,3	114,6
H ⁺ (г)	1536,2	1516,99	108,8
H ⁺ (р)	0	0	0

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
H ₂ (г)	0	0	130,52
He (г)	0	0	126,04
Hf (г)	702,9	656,89	186,77
Hf (к)	0	0	43,55
HfC (к)	-217,15	-205,6	40,08
HfCl ₄ (к)	-990	-901	191
HfF ₄ (к)	-1930	-1830	113
HfO ₂ (к)	-1117,5	-1061,1	59,33
Hf(OH) ₄ (к)	-	-361,89	-
Hg (г)	61,3	31,85	174,85
Hg (ж)	0	0	75,9
Hg ²⁺ (р)	173,58	164,79	-25,17
Hg ₂ ²⁺ (р)	171,87	-153,7	82,24
HgBr ₂ (к)	-169,9	-155,5	179,8
Hg ₂ Br ₂ (к)	-207,1	-181,3	217,7
HgCO ₃ (к)	-553,29	-468,61	184,1
HgCl ₂ (к)	-228,2	-180,9	140,02
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-265,1	-210,8	192,76
HgI ₂ (к)	-105,4	-103,05	184,05
Hg(NO ₃) ₂ (к)	-226	-	-
Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (к)	-	-536,6	-
HgO (к)	-90,9	-58,4	70,3
Hg ₂ O (к)	-91,3	-55,4	130,2
HgS (к)	-59,0	-51,4	82
HgSO ₄ (к)	-707,9	-590,0	136,4
Hg ₂ SO ₄ (к)	-744,65	-627,45	200,7
I (г)	106,3	69,5	178,8
I (р)	-195	-221	167,4
I (р)	-55,9	-51,7	109,4
I ₂ (г)	62,43	19,37	260,59
I ₂ (к)	0	0	116,15
ICl (г)	17,41	-5,81	247,4
ICl ₃ (к)	-88,3	-22,1	167,2
IF (г)	-125	-127,1	235,9
IF ₅ (г)	-834,3	-763,9	328,9
IO ₃ ⁻ (р)	-230,1	-135,6	115,9
HI (г)	26,57	1,78	206,48
HI (р)	-55,2	-51,5	111,3
H ₃ IO ₆ (к)	-761,5	-	-

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(К·моль)
In (r)	—	203,5	173,7
In (κ)	0	0	57,82
In ³⁺ (p)	-182,4	-98,4	-253,7
InAs (κ)	-25,9	-24,2	41,0
InCl (κ)	-186,2	-164,0	95,0
InCl ₃ (κ)	-537,2	-460	138
In ₂ O ₃ (κ)	-925,9	-831,9	107,9
In(OH) ₃ (κ)	-760,0	-761,6	106,7
InP (κ)	88,7	76,99	31,1
In ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-2725,5	-2385,7	302,1
InSb (κ)	-15,35	-14,1	88,3
Ir (r)	627,6	580,77	178,4
Ir (κ)	0	0	35,48
IrCl ₃ (κ)	-242,7	-198,7	150,6
IrF ₆ (r)	-544	-458,7	357,7
IrO ₂ (κ)	-243	-188,4	59
IrS ₂ (κ)	-125,6	—	105,51
K (r)	89,16	60,67	160,23
K (κ)	0	0	71,45
K ⁺ (p)	-251,2	-281,3	102,5
KAg(CN) ₂ (κ)	—	35,9	142,2
KAlH ₄ (κ)	-166,5	-99,5	128,8
KBF ₄ (κ)	-1881,5	-1778,2	50,2
KBH ₄ (κ)	-948,8	-159,4	106,2
K ₂ B ₄ O ₇ (κ)	-3334,2	-2998,8	187,4
KBr (κ)	-392,5	-378,8	95,85
KBrO ₃ (κ)	-332,2	-243,5	149,2
KCN (κ)	-112,5	-103,9	137,03
K ₂ CO ₃ (κ)	-1146,1	-1059,8	156,32
KCl (κ)	-435,9	-408,0	82,56
KClO ₃ (κ)	-391,2	-289,9	142,97
KClO ₃ (p)	-345,5	-284,9	265,7
KClO ₄ (κ)	-430,1	-300,4	151,0
K ₂ CrO ₄ (κ)	-1382,8	-1286,0	193
K ₂ Cr ₂ O ₇ (κ)	-2033,0	-1866	291,2
KF (κ)	-567,4	-537,7	66,60
KH (κ)	-63,4	-34,0	50,2
KHCO ₃ (κ)	-959,3	-860,6	128,7
KHF ₂ (κ)	-928,45	-860,45	104,6
KI (κ)	-327,6	-324,1	110,79

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К·моль)
KIO ₃ (κ)	-508,4	-425,5	151,46
KIO ₄ (κ)	-464,9	-391,2	157,7
KMnO ₄ (κ)	-813,4	-713,8	171,71
K ₂ MnO ₄ (κ)	-1184,07	-	-
KN ₃ (κ)	1,38	77,0	86,0
KNO ₂ (κ)	-370,3	-218,6	117
KNO ₃ (κ)	-493,2	-393,1	132,93
KOH (κ)	-425,8	-380,2	79,32
KOH (p)	-477,3	-440,5	91,6
KO ₂ (κ)	-280	-209	46,9
K ₂ O (κ)	-363,2	-322,1	94,1
K ₂ O ₂ (κ)	-495,8	-429,8	113,0
K ₂ [PtCl ₆] (κ)	-	-1107,92	329,7
KReO ₄ (κ)	-1100,3	-995,7	167,7
K ₂ S (κ)	-428,4	-404,2	111,3
K ₂ SO ₃ ·2H ₂ O (κ)	-1116,7	-1025	156,5
K ₂ SO ₄ (κ)	-1433,7	-1316,4	175,7
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O (κ)	-1423,8	-1097,5	598
K ₃ [Fe(CN) ₆] (κ)	-173,2	-51,9	420,1
K ₂ TiO ₃ (κ)	-1609,17	-	237,23
Kr (r)	0	0	164
La (r)	416,73	379,35	182,3
La (κ)	0	0	57,3
LaCl ₃ (κ)	-1070,7	-1028,8	144,3
La ₂ O ₃ (κ)	-1793,1	-1705,8	128,4
La ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-3932,1	-3598,2	-
Li (r)	160,5	127,4	139,6
Li (κ)	0	0	28,6
Li ⁺ (p)	-278,5	-293,8	14
LiAlH ₄ (κ)	-117	-48,4	87,9
LiBr (κ)	-350,3	-338,9	66,9
LiCl (κ)	-408,3	-384,0	59,3
LiF (κ)	-612,1	-584,1	35,9
LiFeO ₂ (κ)	-729,02	-672,8	75,3
LiH (κ)	-90,7	-68,5	20,0
LiI (κ)	-271,1	-266,9	75,7
LiOH (κ)	-487,2	-442,2	42,8
LiOH (p)	-508,7	-	-
Li ₂ CO ₃ (κ)	-1215,6	-1132,4	90,37
LiNO ₃ (κ)	-482,3	-389,5	105

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(К·моль)
Li ₂ O (к)	-595,8	-562,1	37,89
Li ₂ SO ₄ (к)	-1434,4	-1324,7	113
Mg (г)	146,4	111,9	148,5
Mg (к)	0	0	32,7
Mg ²⁺ (р)	-467	-455,1	138
MgBr ₂ (к)	-517,6	-	117
MgBr ₂ ·6H ₂ O (к)	-2407	-2054	397
MgCO ₃ (к)	-1113	-1029,3	65,7
MgCl ₂ (к)	-641,1	-591,6	89,8
MgF ₂ (к)	-1113	-1071	57,2
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (к)	-2499,6	-2115,6	366
MgO (к)	-601,8	-569,6	26,9
Mg(OH) ₂ (к)	-924,7	-833,7	63,14
MgSO ₄ (к)	-1301,4	-1158,7	91,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-3384	-2868	-
Mn (г)	279,2	236,98	173,6
Mn (к)	0	0	32
Mn ²⁺ (р)	-223,01	-227,61	-74,89
MnCO ₃ (к)	-881,7	-811,4	109,5
MnCl ₂ (к)	-481,2	-440,4	118,2
MnCl ₂ ·4H ₂ O (к)	-1687,4	-1426	311,5
MnO (к)	-385,1	-363,3	61,5
MnO ₂ (к)	-521,5	-466,7	53,1
Mn(OH) ₂ (к)	-700,0	-618,7	94,9
Mn ₃ O ₄ (гаусманит, к)	-1387,6	-1282,9	154,8
MnO ₄ ⁻ (р)	-542,66	-449,36	191,21
Mn ₂ O ₇ (ж)	-726,0	-544,92	171
MnSO ₄ (к)	-1066,7	-959,0	112,5
Mo (г)	658,98	604,91	181,84
Mo (к)	0	0	28,6
Mo(CO) ₆ (к)	-983,2	-878,6	327
MoCl ₂ (к)	-288,7	-144,77	119,24
MoCl ₃ (к)	-393	-204	138
MoCl ₄ (к)	-479,5	-391,6	180
MoCl ₅ (к)	-526,8	-420,6	230
MoF ₆ (к)	-1585,4	-1473,0	259,7
MoO ₂ (к)	-589,1	-533,2	46,28
MoO ₃ (к)	-745,2	-668,1	77,74
MoO ₄ ²⁻ (р)	-996,63	-915,46	58,56

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(К·моль)
H_2MoO_4 (к)	-1046,1	-950	159
Mo_2C (к)	-46	-46,9	-
MoS_2	-248,1	-239,2	62,59
N (г)	472,78	455,5	153,2
N_2 (г)	0	0	199,9
NF_3 (г)	-126	-84,4	260,6
NH_2OH (к)	-115	-17,4	66,5
NH_2OH (р)	-98,3	-23,4	167,4
NH_3 (г)	-80,29	-26,57	111,29
NH_4^+ (р)	-132,4	-79,5	114,4
$(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (к)	-5946,9	-4938,5	686,2
NH_4Br (к)	-270,1	-174,7	112,9
NH_4CNS (к)	-82,0	10,5	261,12
NH_4Cl (к)	-314,2	-203,2	95,8
NH_4ClO_4 (к)	-295,9	-88,8	184,3
NH_4NO_2 (р)	-237,4	-116,8	253,7
NH_4NO_3 (к)	-365,4	-183,8	151,0
$(NH_4)_2SO_4$ (к)	-1180,0	-901,3	220
$(NH_4)_2CrO_4$ (к)	-1182,4	-995,8	167,78
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (к)	-1799,12	-	-
NH_4VO_3 (к)	-1051	-886,2	140,6
NO (г)	90,25	86,58	210,6
$NOBr$ (г)	82,2	82,4	273,5
$NOCl$ (г)	52,5	66,9	261,5
NOF (г)	-66,5	-51,0	247,9
NOI (г)	100	92,4	282,8
NO_2 (г)	33	51,5	240,2
NO_2Cl (г)	12,55	54,39	272,04
NO_2F (г)	-108,78	-66,45	260,15
NO_3^- (р)	-207,5	-111,7	147,3
NO_3F (г)	10,46	73,61	292,83
N_2H_4 (г)	95,40	159,28	238,36
N_2H_4 (ж)	50,50	149,2	121,4
N_2O (г)	82	104,2	219,9
N_2O_3 (г)	86,6	140,6	314,3
N_2O_4 (г)	9,66	98,29	304,3
N_2O_4 (ж)	13,3	98,0	209,3
N_2O_5 (к)	-41,8	-134,0	113
HN_3 (г)	294,0	328,03	238,86

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$S^{\circ},_{298}$, Дж/(К·моль)
HN ₃ (ж)	—	327,2	140,6
HNO ₂ (р)	-119,2	-55,6	152,7
HNO ₃ (г)	-135,1	-74,8	266,9
HNO ₃ (ж)	-174,1	-80,8	156,6
Na (г)	108,3	77,3	153,6
Na (к)	0	0	51,45
Na (ж)	2,48	10,5	57,9
Na ⁺ (г)	606,1	575,6	147,9
Na ⁺ (р)	-239,9	-262,13	58,91
NaAlCl ₄ (к)	-1142,8	-1041,8	188,3
NaAlH ₄ (к)	-114,5	-48,53	123,85
NaAlO ₂ (к)	-1132,2	-1066,27	70,4
NaAlSiO ₄ (нефелин, к)	-4051,5	-1960,7	124,26
NaBH ₄ (к)	-183,3	-119,5	101,3
NaBO ₂ (к)	-1059	-922,8	73,39
NaBr (к)	-361,4	-349,3	86,82
NaBrO ₃ (к)	-342,8	-252,6	130,5
NaCN (к)	-89,8	-80,4	118,5
NaCNO (к)	-93,6	-81,4	124,85
NaNCS (к)	-410,0	-362,4	113
NaCl (г)	-189,4	-201,3	229,7
NaCl (к)	-411,1	-384,0	72,12
NaCl (р)	-407,1	-393	115,5
NaClO ₃ (к)	-365,4	-275	129,7
NaClO ₄ (к)	-382,8	-282	140
NaF (к)	-573,6	-543,3	51,3
NaF·HF (к)	-902,8	-806,74	90,7
NaH (к)	-56,4	-38	188
NaHCO ₃ (к)	-947,7	-851,9	102
NaI (к)	-287,9	-284,6	98,5
NaNO ₂ (к)	-359	-295	106
NaNO ₃ (к)	-466,7	-365,9	116
NaNO ₃ (р)	-446,2	-372,4	207
NaN ₃ (к)	21,3	99,9	70,5
NaOH (к)	-425,6	-380,7	64,4
NaOH (р)	-470	-419,2	48,1
NaO ₂ (к)	—	-217,6	115,9
Na ₂ B ₄ O ₇ (к)	-3276,6	-3081,6	189,5
Na ₂ CO ₃ (к)	-1131,0	-1047,5	136,4
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (к)	-4083,5	-3424,3	564,7

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
Na ₂ CrO ₄ (к)	-1333	-1232	174,5
Na ₂ O (к)	-416,0	-377,1	75,27
Na ₂ O ₂ (к)	-510,4	-446,9	94,88
Na ₂ S (к)	-370,3	-354,8	77,4
Na ₂ SO ₃ (к)	-1090	-1002	146,0
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,6	-1266,8	149,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к)	-4324,17	-3642,9	591,9
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (к)	-2602,4	-1043	-
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1525,4	-1427,7	113,8
Na ₃ AlF ₆ (к)	-	-3140,7	238,5
Na ₃ PO ₄ (к)	-1935,5	-1819	224,7
Nb (r)	742,66	698,05	186,14
Nb (к)	0	0	36,6
NbCl ₅ (к)	-797,5	-687,7	226
NbF ₅ (к)	-1813,8	-1698,7	157,3
Nb ₂ O ₅ (к)	-1898	-1764,1	137,2
Ne (r)	0	0	146,2
Ni (r)	423,67	378,29	182,1
Ni (к)	0	0	29,9
Ni ²⁺ (р)	-53,2	-45,59	-126,13
NiBr ₂ (к)	-214	-201	129
NiCl ₂ (к)	-304,2	-258,0	98,07
NiCl ₂ ·4H ₂ O (к)	-	-1250,6	-
NiF ₂ (к)	-661,07	-624,25	73,6
NiI ₂ (к)	-96,23	-89,12	157,74
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ (р)	-636,94	-252,97	356,49
NiO (к)	-239,7	-211,6	37,99
Ni(OH) ₂ (к)	-543,5	-458,3	80
Ni(OH) ₃ (к)	-678,23	-541,83	81,59
NiS (к)	-79	-76,9	52,97
NiSO ₄ (к)	-873,5	-763,8	103,85
NiSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-2977,4	-2463,3	378,9
O (r)	246,8	-231,8	160,9
O ₂ (r)	0	0	205,04
O ₃ (r)	142,3	162,7	238,8
OH ⁻ (р)	-230,19	-157,42	-10,86
H ₂ O (r)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O (ж)	-285,83	-237,24	70,08
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	-120,4	109,5
H ₂ O ₂ (р)	-191,4	-133,8	142,4
Os (r)	669,44	621,78	191,63

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(К·моль)
Os (к)	0	0	32,6
OsO ₂ (к)	-259,4	-209,2	-
OsO ₄ (к)	-394,0	-302,5	164
P (г)	314,64	278,28	163,1
P (к, бел.)	0	0	41,1
P (к, черн.)	-38,9	-33,47	22,7
P (к, красн.)	-17,6	-11,9	22,8
P ₄ (г)	58,9	24,5	279,9
PBr ₃ (г)	-132,0	-155,7	348
PBr ₃ (ж)	-184	-175,7	240,2
PCl ₃ (г)	-287,02	-260,5	311,7
PCl ₃ (ж)	-319	-272,4	217
PCl ₅ (г)	-366,0	-305,4	364,5
PF ₃ (г)	-956,5	-935,66	272,6
PF ₅ (г)	-1593	-1517,2	296
PH ₃ (г)	5,44	13,39	210,1
POCl ₃ (ж)	-597,1	-521,3	222,5
POF ₃ (г)	-1197,3	-1148,95	284,9
P ₄ O ₆ (к)	-1640	-	-
P ₄ O ₁₀ (к)	-2984,0	-2697,8	228,8
HPO ₃ (к)	-976,9	-	-
HPO ₄ ²⁻ (р)	-1298,7	-1094,1	-36,8
H ₂ PO ₄ ⁻ (р)	-1302,5	-1135,1	90,37
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ (р)	-2278,6	-2015,0	175,7
H ₃ PO ₃ (р)	-964,8	-856,8	167,3
H ₃ PO ₄ (р)	-1288,3	-1142,6	-158,1
H ₃ PO ₄ (к)	-1279	-1119,1	110,5
Pb (г)	195,6	162,2	175,3
Pb (к)	0	0	64,8
PbCO ₃ (к)	-699,6	-625,9	131,0
PbCl ₂ (к)	-359,8	-314,05	134,3
PbCrO ₄ (к)	-910,9	-819,6	152,7
PbI ₂ (к)	-175,2	-173,6	175,4
Pb(NO ₃) ₂ (к)	-451,7	-256,9	217,9
PbO (к)	-219,3	-189,1	66,2
PbO ₂ (к)	-276,6	-218,3	74,89
Pb ₃ O ₄ (к)	-723,4	-606,2	211,3
Pb(OH) ₂ (к)	-512,5	-451,2	-
PbS (к)	-100,4	-98,8	91,2
PbSO ₄ (к)	-920,6	-813,8	148,67

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)
Pd (r)	393,3	354,81	166,94
Pd (κ)	0	0	37,7
PdCl₆²⁻ (p)	-621,7	-440,9	231,03
PdO (κ)	-115,5	-85,3	38,9
Pt (r)	564	519,14	192,3
Pt (κ)	0	0	41,5
PtBr₄ (κ)	-159	-105	163,5
PtCl ₄ (κ)	-229,3	-163,8	267,9
PtCl₄²⁻ (p)	-501,16	-363,0	155,03
PtCl₆²⁻ (p)	-669,9	-485,61	223,6
PtI ₄ (κ)	-59,4	-97,9	281
PtO ₂ (κ)	-134	-84	69,1
Rb (r)	81,9	54,0	169,9
Rb (κ)	0	0	76,2
Rb⁺ (p)	-246	-282	125
RbBr (κ)	-389,2	-378,1	112,3
Rb₂CO₃ (κ)	-1128	-1046,0	-
RbCl (κ)	-430,6	-405,8	91,6
RbF (κ)	-549,3	-523,4	75,3
RbH (κ)	-54,31	-33,9	-
RbI (κ)	-328,4	-325,5	118
RbNO₃ (κ)	-489,7	-390,4	140,6
RbOH (κ)	-413,8	-364,0	79,5
Rb ₂ O (κ)	-330,1	-292,9	108,8
Re (r)	776,76	731,55	187,82
Re (κ)	0	0	36,5
ReBr₃ (κ)	-164,43	-140,58	184,1
ReCl ₃ (κ)	-263,6	-199,99	158,99
ReCl ₅ (κ)	-361	-252,6	230
ReF ₆ (ж)	-1382,1	-1270,5	270,6
ReO ₂ (κ)	-423,84	-373,21	72,80
ReO ₃ (κ)	-592,9	-514,4	82,8
Re ₂ O ₇ (κ)	-1272	-1098	207,2
ReO₄⁻ (p)	-791,61	-699,15	202,09
HReO₄ (κ)	-761,49	-656,89	152,3
ReS ₂ (κ)	-138,9	-173,6	96,23
Re ₂ S ₇ (κ)	-451,4	-422,58	-
Rh (r)	556,89	510,91	-
Rh (κ)	0	0	31,5
RhCl₆³⁻ (p)	-	-662,33	209,20

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
Ru (г)	602,5	555,63	186,4
Ru (κ)	0	0	28,5
RuO ₂ (κ)	-236,4	-184,1	60,67
RuO ₄ (κ)	-239,3	-150,6	141
S (г)	273,0	232,4	167,7
S (κ, монокл.)	0,38	0,188	32,6
S (κ, ромб.)	0	0	31,9
S ²⁻ (р)	35,81	92,47	-26,78
S ₂ (г)	127,6	78,6	228,18
S ₈ (г)	101,95	45,6	444,2
S ₂ Cl ₂ (ж)	-58,2	-	-
SF ₆ (г)	-1219	-	291,6
SO ₂ (г)	-296,9	-300,2	248,1
SO ₂ (κ)	-331,1	-	-
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-391,2	-305,0	216,3
SO ₃ (г)	-396,1	-370	256,4
SO ₃ (ж)	-439,0	-368,04	122,05
SO ₃ (κ)	-454,51	-368,98	52,3
SO ₃ ²⁻ (р)	-635,54	-485,16	-29,28
SO ₄ ²⁻ (р)	-910,85	-744,93	20,08
H ₂ S (г)	-21	-33,8	205,7
H ₂ S (р)	-39,75	-27,9	121,3
H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	-690,3	156,9
Sb (г)	268,57	228,46	180
Sb (κ)	0	0	45,69
SbCl ₃ (κ)	-381,2	-322,5	183
SbCl ₅ (ж)	-437	-	295
Sb ₂ O ₅ (κ)	-1007,5	-864,7	125,1
Sc (г)	343,1	302,2	174,68
Sc (κ)	0	0	34,3
Sc ₂ O ₃ (κ)	-1908,6	-1917,5	77
Se (κ)	0	0	42,2
Se (сг)	5,4	2,65	51,5
SeF ₆ (г)	-	-928,9	313,8
SeO ₂ (г)	-125,8	-133,2	264,8
SeO ₂ (κ)	-225,7	-171,6	66,7
H ₂ Se (г)	33	19,7	218,8
Si (г)	468,61	407,6	167,9
Si (κ)	0	0	18,8
SiC (κ)	-66,8	-60,35	16,62
SiCl ₄ (ж)	-687,8	-598,3	239,7

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$ кДж/моль	$S^{\circ},_{298}$ Дж/(К·моль)
SiF ₄ (г)	-1614,9	-1572,5	282,6
SiF ₆ ²⁻ (р)	-2399	-2210,9	126,9
SiH ₄ (г)	34,7	57,2	204,56
Si ₂ H ₆ (г)	79,9	126,1	274,5
SiO ₂ (кварц, κ)	-908,3	-854,2	42,7
SiS ₂ (ж)	-156,1	-158,6	90,5
H ₂ SiO ₃ (аморф.)	-1189,1	-1019,1	-
H ₄ SiO ₄ (аморф.)	-1480	-	-
Sn (г)	302,1	267,3	168,4
Sn (κ, белое)	0	0	51,6
Sn (κ, серое)	-2,1	-0,13	44,2
Sn ²⁺ (р)	-10,5	-27,3	-22,7
Sn ⁴⁺ (р)	-2,43	-2,4	-226,1
SnCl ₄ (ж)	-528,9	-457,7	299,6
SnH ₄ (г)	162,3	187,8	228,7
SnO (κ)	-286,0	-256,9	56,5
SnO ₂ (κ)	-580,8	-519,9	52,3
Sn(OH) ₂ (κ)	-506,3	-491,6	87,7
Sn(OH) ₄ (κ)	-	-946	155
SnS (κ)	-110,2	-108,3	77,0
SnS ₂ (κ)	-82,5	-74,1	87,5
SnSO ₄ (κ)	-887	-	-
Sn(SO ₄) ₂ (κ)	-1650	-1451	155,2
Sr (г)	164	130,9	135,1
Sr (κ)	0	0	53,1
Sr ²⁺ (р)	-545,5	-557,3	-26,3
SrCO ₃ (κ)	-1218,4	-1137,6	97,1
SrCl ₂ (κ)	-828,4	-781,2	117
SrF ₂ (κ)	-1209,2	-1160,6	81,6
SrI ₂ (κ)	-566,9	-559,8	159
Sr(NO ₃) ₂ (κ)	-975,9	-778,2	195,5
SrO (κ)	-590,4	-559,8	54,4
Sr(OH) ₂ (κ)	-959,4	-870,3	86,6
SrS (κ)	-452,3	-447,7	68,2
SrSO ₄ (κ)	-1451,0	-1334,3	119,7
Ta (г)	781,99	739,2	185,1
Ta (κ)	0	0	41,5
TaCl ₅ (κ)	-857,9	-750,5	238
TaF ₅ (κ)	-1903,6	-1790,8	170
Ta ₂ O ₅ (κ)	-2045,14	-1909,99	143,01
Tc (г)	648,52	604,55	180,96

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
Tc (κ)	0	0	33,5
Tc ₂ O ₇ (κ)	-1114,6	-937,8	191,6
TcO ₄ ⁻ (p)	-723,8	-630,24	313,8
HTcO ₄ (κ)	-700,49	-591,07	139,33
Te (r)	191,7	152,0	182,4
Te (κ)	0	0	49,56
TeF ₆ (κ)	-1323,0	-1226,4	337,26
TeO ₂ (r)	-51,9	-57,3	271,9
TeO ₂ (κ)	-322,6	-270,2	79,8
Ti (r)	471,12	426,53	180,2
Ti (κ)	0	0	30,6
TiBr ₄ (κ)	-619,2	-592	243,5
TiC (κ)	-209	-205,7	24,7
TiCl ₂ (κ)	-516,7	-472,67	105,85
TiCl ₃ (κ)	-719,6	-653,96	130,12
TiCl ₄ (r)	-763,2	-726,12	352,23
TiCl ₄ (ж)	-804,2	-737,4	252,4
TiF ₄ (аморф.)	-1649,3	-1559,2	133,95
TiH ₂ (κ)	-144,35	-105,13	29,71
TiI ₄ (r)	-287	-337,7	432,97
TiI ₄ (κ)	-386,6	-381,6	246
TiN (κ)	-336,81	-308,1	30,4
TiO (κ)	-526,3	-496,93	34,79
TiO ₂ (κ, рутил)	-943,9	-888,6	50,33
Ti ₂ O ₃ (κ)	-1518	-1431,0	77,3
H ₂ TiO ₃ (κ)	-	-1058,55	-
Ti(OH) ₃ (κ)	-1188,26	-	-
Tl (κ)	0	0	64,18
TlBr (κ)	-172,7	-167,4	122,6
TlCl (κ)	-204,1	-185,0	111,5
TlCl ₃ (κ)	-311,3	-290,8	-
TlF (κ)	-327	-306,2	95,69
Tl ₂ O (κ)	-167,4	-153,1	161,1
Tl ₂ O ₃ (κ)	-390,4	-321,4	148,1
Tl(OH) (κ)	-233,5	-190,6	255,2
Tl(OH) ₃ (κ)	-516,6	-	102,1
V (r)	515,34	469,49	182,2
V (κ)	0	0	28,9
V ²⁺ (p)	-221,9	-218,1	-114,32
V ³⁺ (p)	-257,9	-242,8	-217,53
VCl ₂ (κ)	-452,17	-406,12	97,1

Вещество	$\Delta H_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ},_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
VCl ₃ (к)	-582,41	-516,52	130,96
VCl ₄ (ж)	-569,8	-505,6	259
VF ₂ (к)	-837,4	-791,3	77,5
VF ₅ (ж)	-1480,9	-1378,4	191,9
VN (к)	-217,15	-191,21	37,28
VO (к)	-431,8	-402,6	33,6
VO ²⁺ (р)	-	-456,06	-108,78
VO ₂ (к)	-720	-665	51,57
V ₂ O ₃ (к)	-1219,1	-1139,4	98,3
V ₂ O ₅ (к)	-1552	-1421,2	131
W (г)	844,33	802,26	173,85
W (к)	0	0	32,7
WC (к)	-41,0	-39,5	35
W(CO) ₆ (г)	-876,96	-825,9	4,184
WF ₆ (г)	-1721,5	-1635,9	353,5
WO ₂ (к)	-589,63	-533,87	50,55
WO ₃ (к)	-842,7	-763,9	75,94
WO ₂ Cl ₂ (к)	-835,54	-753,8	186,61
WO ₄ ²⁻ (р)	-1115,45	-920,48	62,76
H ₂ WO ₄ (к)	-1132	-1036,4	117,2
Y (г)	426,77	384,9	-
Y (к)	0	0	46,0
YCl ₃ (к)	-982,4	-900	136,8
Y ₂ O ₃ (к)	-1904	-1800	99,2
Y(OH) ₃ (к)	-1412,5	-1290,0	96,3
Zn (г)	130,73	95,19	160,87
Zn (к)	0	0	41,63
Zn ²⁺ (р)	-153,74	-147,26	-110,67
ZnBr ₂ (к)	-329,7	-312,4	136
ZnCO ₃ (к)	-810,74	-732,48	92,47
ZnCl ₂ (к)	-415,05	-369,4	111,5
ZnF ₂ (к)	-764,4	-713,5	73,68
ZnI ₂ (к)	-208,2	-209,3	161,5
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (р)	-67,7	-53,64	-
Zn(NO ₃) ₂ (к)	-514,63	-298,82	193,72
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (к)	-1111,05	-795,9	258,21
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (к)	-2306,8	-1174,9	462,3
ZnO (к)	-350,6	-320,7	43,64
Zn(OH) ₂ (к, ромб)	-645,4	-555,9	76,99
Zn(OH) ₄ ²⁻ (р)	-	-905,42	-

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ}, 298$, кДж/моль	$S^{\circ}, 298$, Дж/(К·моль)
ZnS (к)	-205,4	-200,7	57,74
ZnSO ₄ ·6H ₂ O (к)	-2780,83	-2325,56	363,8
ZnSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-3078,5	-2563,9	388,7
Zr (г)	608,42	565,97	181,24
Zr (к)	0	0	39,0
ZrC (к)	-206,7	-197,4	33,3
ZrCl ₄ (к)	-979,8	-889,3	181,4
ZrF ₄ (к)	-1911,3	-1809,9	104,6
ZrO ₂ (к)	-1100,6	-1042,8	50,38
ZrOCl ₂ (к)	-986,6	-992,4	-
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (к)	-3468	-2988,96	-

17. Энтальпия гидратации ионов

Теплота гидратации – количество теплоты, которое выделяется при переходе 1 моль иона из вакуума в водный раствор.

Ион	ΔH_{298}° , кДж/моль	Ион	ΔH_{298}° , кДж/моль	Ион	ΔH_{298}° , кДж/моль
Al ³⁺	-4694,5	Fe ²⁺	-1924,6	Os ²⁺	-1857,7
Ba ²⁺	-1338,88	Fe ³⁺	-4485,3	Pb ²⁺	-1514,6
Br ⁻	-317,98	Ga ³⁺	-4702,8	Pd ²⁺	-2112,9
CN ⁻	-347,27	H ⁺	-1108,76	Rb ⁺	-313,80
CO ₃ ²⁻	-1389,1	Hg ²⁺	-1845,14	Ru ²⁺	-1874
Ca ²⁺	-1615,02	Γ	-280,33	Sc ³⁺	-3962
Cd ²⁺	-1836,78	In ³⁺	-4163	Sn ²⁺	-1565
Cl ⁻	-351,46	K ⁺	-338,90	Sn ⁴⁺	-7644
Co ²⁺	-2079,4	Li ⁺	-531,36	SO ₄ ²⁻	-1108,76
Co ³⁺	-4711,2	Mg ²⁺	-1953,94	Sr ²⁺	-1476,95
ClO ₄ ⁻	-225,94	Mn ²⁺	-1878,6	Ti ²⁺	-1822
Cr ²⁺	-1924,6	Mn ³⁺	-4594	Ti ³⁺	-4297
Cr ³⁺	-4623	NH ₄ ⁺	-326,35	Tl ⁺	-343,09
Cs ⁺	-280,33	NO ₃ ⁻	-309,62	Tl ³⁺	-4117
Cu ⁺	-581,6	Na ⁺	-422,59	V ²⁺	-1895
Cu ²⁺	-2129,7	Ni ²⁺	-2138,02	V ³⁺	-4406
F ⁻	-485,34	OH ₃ ⁻	-460,24	Zn ²⁺	-2075,26
		OH ⁻	510,5		

18. Термодинамические параметры фазовых превращений простых веществ

Простое вещество	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}$, Дж/(К·моль)	$T_{кип}$, К	$\Delta H_{кип}$, кДж/моль (при $T_{кип}$)	$\Delta S_{кип}$, Дж/(К·моль) (при $T_{кип}$)
Ag	1234	11,304	9,1	2450	255,23	104,7
Al	932	10,676	11,47	2720	293,9	108,0
Ar	83,78	1,1752	14,07	87,27	6,523	74,9
As	1096	27,7	25,46	(1500)	67,95	35,63

Простое вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	$\Delta S_{пл},$ Дж/(К·моль)	$T_{кип}, K$	$\Delta H_{исп},$ кДж/моль (при $T_{кип}$)	$\Delta S_{исп},$ Дж/(К·моль) (при $T_{кип}$)
Au	1336	12,372	11,93	2980	324,64	106,8
B	2300	22,2	9,76	4200	539,3	112,2
Va	983	7,66	7,78	1910	651,0	79,21
Be	1556	11,7	7,5	2750	295	107,0
Bi	544,5	11,14	19,97	1832	151,6	82,71
C (графит)	4100	(126)	(29,3)	(5700)	(586)	(105)
Ca	1123	8,667	7,03	1765	150,05	85,0
Cd	594	6,071	9,80	1038	99,94	96,7
Co	1765	15,36	8,71	3150	382,7	121,4
Cr	2176	13,8	6,36	2915	349,01	121,0
Cs	301,8	2,14	7,08	958	65,942	68,75
Cu	1356	13,063	9,6	2855	304,80	106,8
Fe	1809	13,56	7,49	3160	351,3	111
Ga	302,8	5,59	18,51	2510	257,1	103,0
Gd	1585	10,05	6,36	(3000)	(311,9)	(103,8)
Ge	1210,4	31,8	26,29	3100	334,55	107,6
Hf	2493	(21,8)	(8,8)	(5500)	(661)	120,2
Hg	234,29	2,297	9,76	629,88	59,19	94,2
In	429,32	3,27	6,74	2320	226,5	97,6
Ir	2727	(26,4)	(9,59)	4400	564	128,1
K	336,4	2,32	6,90	1039	77,581	68,87
Kr	116,45	1,6358	14,07	119,80	9,035	74,5
La	1193	6,201	5,19	3640	399,8	109,7
Li	453,70	3,026	6,65	1604	134,77	83,7
Mg	923	8,960	9,71	1390	128,74	92,44
Mn	1517	(14,6)	(9,67)	2314	219,89	95,4
Mo	2890	27,63	9,54	5100	594	131,5
Na	370,97	2,603	6,72	1163	89,095	77,25
Nb	2740	(26,8)	(9,6)	5200	692,9	134,0
Ne	25,55	0,34	13,23	27,07	1,84	68,2
Ni	1728	17,63	10,22	3110	372,08	119,8
Os	3045	(31,8)	(10,5)	(4500)	(628)	(138)
P (куб.)	317,3	0,63	1,97	548,1	14,07	25,5
Pb	600,6	4,777	7,87	2024	179,5	86,7
Pd	1825	16,50	9,04	3400	394	119,3
Po	519	(5,0)	(9,6)	1235	(60,29)	48,86
Pt	2042	22,2	10,9	4100	511	124,8
Ra	973	(14,2)	(7)	(1800)	—	—
Rb	312,0	2,20	7,40	974	69,250	71,17
Re	3453	(33,1)	(9,6)	5900	707	120,2
Rh	2233	(20,5)	(9,2)	(4000)	(494)	(123,9)
Ru	2583	(27,2)	(10,5)	(4000)	(569)	(142)
S	385,95	1,591	4,10	717,7	9,21	12,85
(ромб.) Sb	903	19,85	21,98	1910	67,95	35,63

Простое вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	$\Delta S_{пл},$ Дж/(К·моль)	$T_{кип}, K$	$\Delta H_{исп},$ кДж/моль (при $T_{кип}$)	$\Delta S_{исп},$ Дж/(К·моль) (при $T_{кип}$)
Se	490	5,44	11,14	958	26,33	27,51
Si	1683	46,5	27,6	(4000)	(419)	(105)
Sn	505	7,20	14,24	2960	290,6	98,0
Sr	1043	(9,21)	7,92	1640	139,00	84,57
Ta	3250	(31,8)	(9,6)	5700	754	132,3
Tc	2413	(23,0)	(9,61)	(4900)	578	(117,0)
Te	723	17,50	24,2	1263	50,7	40,24
Ti	1940	15,83	8,15	3550	429,1	121,0
Tl	577	4,27	4,27	1740	162,2	92,0
U	1406	8,524	6,07	4200	423	100,9
V	2193	16,96	7,74	3650	458,9	125,6
W	3650	34,5	(9,6)	5800	800,0	137,7
Xe	161,25	2,2965	14,24	165,06	12,644	77,0
Zn	692,7	7,400	10,68	1181	115,39	97,6
Zr	2125	(16,7)	7,8	4650	582	125,2

В скобках приведены предполагаемые значения.

19. Энергия ионных решеток

$E_{кр}$ – энергия, которая выделяется при образовании 1 моль из ионов. Приведены значения энергии (теплоты) разрушения решетки (кДж/моль)

Катионы	Анионы				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻
Li ⁺	1044,3	862,3	819,6	764,6	923,0
Na ⁺	925,9	788,3	753,1	705,8	810,0
K ⁺	830	717,5	609,5	649,3	692,5
Rb ⁺	789,9	692,1	666,9	629,7	680,3
Cs ⁺	755,2	669,0	646,8	613,4	655,2
NH ₄ ⁺	818,4	642,6	617,5	579,9	—
Ag ⁺	872,8	784,9	759,9	738,9	—
Mg ²⁺	2914,6	2500,3	2412,5	2303,7	—
Ca ²⁺	2613,3	2240,9	2157,3	2065,2	—
Sr ²⁺	2462,7	2123,8	2048,5	1948,1	—
Ba ²⁺	2316,2	2023,4	1952,5	1847,6	—

20. Общие константы устойчивости комплексных ионов



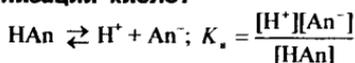
Комплексный ион	$K_{уст}$	$\lg K_{уст}$
Аммиачные		
Au(NH ₃) ₂ ⁺	$1 \cdot 10^{27}$	27
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	$1,74 \cdot 10^7$	7,24

Комплексный ион	$K_{уст}$	$\lg K_{уст}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$3,63 \cdot 10^6$	6,56
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$2,45 \cdot 10^4$	4,39
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$1,99 \cdot 10^{35}$	35,3
$Cu(NH_3)_2^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$	10,86
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$	12,03
$Hg(NH_3)_4^{2+}$	$1,99 \cdot 10^{19}$	19,3
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1,02 \cdot 10^8$	8,01
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$5,01 \cdot 10^8$	8,7
Бромидные		
$AgBr_2^-$	$2,19 \cdot 10^7$	7,34
$AuBr_2^-$	$2,88 \cdot 10^{12}$	12,46
$BiBr_4^-$	$6,92 \cdot 10^7$	7,84
$CdBr_4^{2-}$	$5,01 \cdot 10^3$	3,7
$HgBr_4^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{21}$	21,00
$ZnBr_4^{2-}$	$5,01 \cdot 10^{-2}$	-1,3
Гидроксидные		
$Ag(OH)_2^-$	$1,00 \cdot 10^4$	4,0
$Al(OH)_4^-$	$1,00 \cdot 10^{33}$	33,0
$Cd(OH)_4^{2-}$	$2,63 \cdot 10^8$	8,42
$Cr(OH)_4^-$	$7,94 \cdot 10^{29}$	29,9
$Cu(OH)_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^{14}$	14,56
$Fe(OH)_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^8$	8,56
$Zn(OH)_4^{2-}$	$5,02 \cdot 10^{17}$	17,70
Иодидные		
AgI_2^-	$5,5 \cdot 10^{11}$	11,74
BiI_4^-	$8,91 \cdot 10^{14}$	14,95
CdI_4^{2-}	$2,24 \cdot 10^5$	5,35

Комплексный ион	$K_{уст}$	$\lg K_{уст}$
HgI_4^{2-}	$6,76 \cdot 10^{29}$	29,83
PbI_4^{2-}	$8,32 \cdot 10^3$	3,92
ZnI_4^{2-}	$5,0 \cdot 10^{-3}$	-3,3
Нитритные		
$Ag(NO_2)_2^-$	$6,76 \cdot 10^2$	2,83
Тиоцианатные (роданидные)		
$Ag(NCS)_2^-$	$1,7 \cdot 10^8$	8,23
$Co(NCS)_4^{2-}$	$5,12 \cdot 10^{-1}$	-0,309
$Fe(NCS)_6^{3-}$	$1,70 \cdot 10^3$	3,23
$Fe(NCS)_4^-$	$3,39 \cdot 10^4$	4,53
$Hg(NCS)_4^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{21}$	21,23
Тиосульфатные		
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	13,46
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	$1,86 \cdot 10^{12}$	12,27
Фторидные		
AlF_6^{3-}	$4,68 \cdot 10^{20}$	20,67
FeF_6^{3-}	$1,26 \cdot 10^{16}$	16,10
Хлоридные		
$AgCl_2^-$	$1,1 \cdot 10^5$	5,04
$AuCl_2^-$	$2,63 \cdot 10^9$	9,42
$AuCl_4^-$	$2,0 \cdot 10^{21}$	21,30
$BiCl_6^{3-}$	$2,63 \cdot 10^6$	6,42
$CdCl_4^{2-}$	$5,01 \cdot 10$	1,7
$CuCl_2^-$	$2,24 \cdot 10^5$	5,35
$FeCl_4^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	-0,85
$CuCl_4^{2-}$	$4,17 \cdot 10^5$	5,62
$HgCl_4^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{15}$	15,22
$SnCl_4^{2-}$	30,2	1,48
$SnCl_6^{2-}$	$6,61 \cdot 10^6$	6,82

Комплексный ион	$K_{уст}$	$\lg K_{уст}$
$ZnCl_4^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-1}$	-0,1
Цианидные		
$Ag(CN)_2^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$	19,85
$Au(CN)_2^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$	38,3
$Au(CN)_4^-$	10^{56}	56
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1,29 \cdot 10^{17}$	17,11
$Co(CN)_6^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{19}$	19,09
$Co(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{64}$	64
$Cu(CN)_2^-$	$1,15 \cdot 10^{16}$	16,06
$Fe(CN)_6^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$	36,9
$Fe(CN)_6^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{43}$	43,9
$Hg(CN)_4^{2-}$	$9,33 \cdot 10^{38}$	38,97
$Ni(CN)_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$	31,0
Этилендиаминные		
$Co(en)_3^{3+}$	$4,9 \cdot 10^{48}$	48,69
$Cu(en)_2^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	20,13
$Ni(en)_3^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{19}$	19,11

21. Константы ионизации кислот

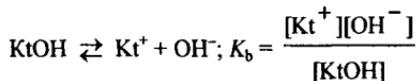
Значения K_a приведены для температуры 298,15 K

Название	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотная	HNO_3	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Борная	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Бромная	$HBrO_3$	$\sim 10^8$	~ -8
Бромноватая	$HBrO_2$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$	-9,0
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Ванадиевая (орто)	H_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
K_1		$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,95
K_2		$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
Германиевая	H_2GeO_4	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
K_1		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
K_2			

Название	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Иодная	H_5IO_6		
K_1		$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
K_2		$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
K_3		$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Иодоводородная	HI	$1 \cdot 10^{11}$	-11,0
Кремниевая	H_4SiO_4		
K_1		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
K_2		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
K_3		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Марганцовая	$HMnO_4$	$2 \cdot 10^2$	-2,3
Марганцовистая	H_2MnO_4		
K_1		$\sim 10^{-1}$	~ 1
K_2		$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Мышьяковая	H_3AsO_4		
K_1		$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Надпероксид водорода	H_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Роданистоводородная	$HSCN$	~ 10	~ -1
Селенистая	H_2SeO_3		
K_1		$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
K_2		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	H_2Se		
K_1		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Селеновая	H_2SeO_4		
K_1		$1 \cdot 10^3$	-3
K_2		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Серная	H_2SO_4		
K_1		$1 \cdot 10^3$	-3
K_2		$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3		
K_1		$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S		
K_1		$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Теллуристая	H_2TeO_3		
K_1		$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
K_2		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74

Название	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Теллуриводородная	H_2Te		
K_1		$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
K_2		$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Теллуровая	H_6TeO_6		
K_1		$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
K_2		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
Тиосерная	H_2SO_3S		
K_1		$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угльная	$CO_2(p) + H_2O$		
K_1		$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	H_3PO_3		
K_1		$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,80
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная, орто	H_3PO_4		
K_1		$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фосфорная, пиро	$H_4P_2O_7$		
K_1		$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
K_2		$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
Фосфорноватистая	HPO_2H_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторфосфорная	H_2PO_3F		
K_1		$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
K_2		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорная	$HClO_4$	$\sim 10^8$	~ -8
Хлорноватая	$HClO_3$	$\sim 10^3$	~ -3
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовая	H_2CrO_4		
K_1		$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
K_2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Циановодородная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30

22. Константы ионизации оснований



Значения K_b приведены для температуры 298,15 К

Название	Формула	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Алюминия гидроксид	$Al(OH)_3$		

Название	Формула	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Аммиака раствор	$H_3N + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$		
K_2		$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гидразина раствор	$N_2H_4 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламина раствор	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Железа (II) гидроксид	$Fe(OH)_2$		
K_2		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа (III) гидроксид	$Fe(OH)_3$		
K_2		$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
K_3		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$		
K_2		$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магния (II) гидроксид	$Mg(OH)_2$		
K_2		$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца (II) гидроксид	$Mn(OH)_2$		
K_2		$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди (II) гидроксид	$Cu(OH)_2$		
K_2		$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Натрия гидроксид	$NaOH$	5,9	0,77
Свинца (II) гидроксид	$Pb(OH)_2$		
K_1		$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
K_2		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Стронция гидроксид	$Sr(OH)_2$		
K_2		$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
Хрома (III) гидроксид	$Cr(OH)_3$		
K_3		$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид	$Zn(OH)_2$		
K_2		$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

23. Производство растворимости малорастворимых веществ

Вещество	ПР	$pPP = -\lg PP$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	10
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$2 \cdot 10^{-50}$	49,7
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,5
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40

Вещество	ГПР	pГПР = -lgГПР
BaCrO ₄	1,2 · 10 ⁻¹⁰	9,93
BaMnO ₄	2,5 · 10 ⁻¹⁰	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0 · 10 ⁻³⁹	38,22
BaSO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰	9,97
BiI ₃	8,1 · 10 ⁻¹⁹	18,09
Bi ₂ S ₃	1 · 10 ⁻⁹⁷	97
CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹	8,32
CaCrO ₄	7,1 · 10 ⁻⁴	3,15
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	10,40
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0 · 10 ⁻²⁹	28,70
CaSO ₄	2,5 · 10 ⁻⁵	4,6
CdS	1,6 · 10 ⁻²⁸	27,8
CoS	4,0 · 10 ⁻²¹	20,40
CuCN	3,2 · 10 ⁻²⁰	19,49
CuCl	1,2 · 10 ⁻⁶	5,92
CuI	1,1 · 10 ⁻¹²	11,96
Cu(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻²⁰	19,66
(CuOH) ₂ CO ₃	1,7 · 10 ⁻³⁴	33,76
CuS	6,3 · 10 ⁻³⁶	35,20
Cu ₂ S	2,5 · 10 ⁻⁴⁸	47,60
Fe(OH) ₂	8 · 10 ⁻¹⁶	15,1
Fe(OH) ₃	6,3 · 10 ⁻³⁸	37,20
FeS	5 · 10 ⁻¹⁸	17,3
HgI ₂	~10 ⁻²⁶	26
HgS	1,6 · 10 ⁻⁵²	51,8
K ₃ [AlF ₆]	1,6 · 10 ⁻⁹	8,80
KClO ₄	1,1 · 10 ⁻²	1,97
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	4,3 · 10 ⁻¹⁰	9,37
Li ₂ CO ₃	4,0 · 10 ⁻³	2,40
Mg(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻¹⁰	9,22
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1 · 10 ⁻¹³	13
(NH ₄) ₂ IrCl ₆	3 · 10 ⁻⁵	4,5
Na ₃ [AlF ₆]	4,1 · 10 ⁻¹⁰	9,39
Ni(CN) ₂	3 · 10 ⁻²³	22,5
NiS	1 · 10 ⁻²⁴	24
PbCO ₃	7,5 · 10 ⁻¹⁴	13,13
PbCl ₂	1,6 · 10 ⁻⁵	4,79
PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴	13,75
PbI ₂	1,1 · 10 ⁻⁹	8,98
PbS	2,5 · 10 ⁻²⁷	26,60
PbSO ₄	1,6 · 10 ⁻⁸	7,80
PtBr ₄	3 · 10 ⁻⁴¹	40,5
PtCl ₄	8,0 · 10 ⁻²⁹	28,1
Sb ₂ S ₃	1,6 · 10 ⁻⁹³	92,8
TiCl	1,7 · 10 ⁻⁴	3,76
Tl ₂ S	5,0 · 10 ⁻²¹	20,30
Tl ₂ SO ₄	4 · 10 ⁻³	2,4
Zn(CN) ₂	2,6 · 10 ⁻¹³	12,59
Zn(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹⁷	16,92
ZnS	1,6 · 10 ⁻²⁴	23,80

24. Растворимость некоторых веществ в воде

Формула вещества	Растворимость вещества в 100 г воды (г) при						
	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
CuSO ₄	14,3	17,4	20,7	28,5	40,0	55,0	75,4
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0	7,0	12,0	26,9	46,9	70,1	97,0
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	63,9	110,0	169	246
KNO ₂	278,8	—	298,4	334,8	350	376	412,9
NaNO ₃	78	80	88	104	124	148	180
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8
NH ₄ Cl	29,4	33,3	37,2	45,8	55,2	65,6	77,3
K ₂ SO ₄	7,35	9,22	11,11	14,76	18,17	21,4	24,1
Al ₂ (SO ₄) ₃	31,2	33,5	36,4	45,7	59,2	73,1	89,0
H ₃ N	89,7	68,3	52,9	31,6	16,8	6,5	0
SO ₂	22,83	16,21	11,29	5,41	3,2	2,1	—

25. Стандартные электродные потенциалы некоторых систем в водных растворах

$$-\Delta G = nF\varphi = 96485 nE \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{c^x_{\text{ок.}}}{c^y_{\text{восст.}}}$$

Уравнение процесса	φ° , В
А з о т	
$3 \text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HN}_3$	-3,40
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4^+$	-0,23
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,01
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	1,96

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
Активный	
$\text{As}^{3+} + 3e^- = \text{As}$	-2,6
Алюминий	
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Барий	
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,91
Бериллий	
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,97
Бор	
$\text{BF}_4^- + 3e^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
Бром	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,88
Ванадий	
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,175
$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
Висмут	
$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0,46
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8
Водород	
$2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}$	-2,251
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{H}^+ + e^- = \text{H}$	-2,1065

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
В о л ь ф р а м	
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 6\text{OH}^-$	-1,05
$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
Г а л л и й	
$\text{Ga}^+ + 3e^- = \text{Ga}$	-0,529
Г а ф н и й	
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1,70
Г е р м а н и й	
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
$\text{Ge}^{2+} + 2e^- = \text{Ge}$	0,000
Е в р о п и й	
$\text{Eu}^{3+} + e^- = \text{Eu}$	-3,395
Ж е л е з о	
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,53
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700
З о л о т о	
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Au} + 2\text{NH}_3$	> 0,56
$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	1,41
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,68
И н д и й	
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0,34

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
И о д	
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,536
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,6
$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,64
И р и д и й	
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,93
$\text{Ir}^{3+} + 3e^- = \text{Ir}$	1,15
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0,77
$\text{IrCl}_6^{2-} + e^- = \text{IrCl}_6^{3-}$	1,017
К а д м и й	
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
К а л и й	
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924
К а л ь ц и й	
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
К и с л о р о д	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
Кобальт	
$\text{Co(CN)}_6^{3-} + e^- = \text{Co(CN)}_6^{4-}$	-0,83
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Co(NH}_3)_6^{3+} + e^- = \text{Co(NH}_3)_6^{2+}$	0,1
$\text{Co(OH)}_3 + e^- = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Co}^{3+} + 3e^- = \text{Co}$	0,33
$\text{Co(OH}_2)_6^+ + e^- = \text{Co(OH}_2)_6^{2+}$	1,808
Кремний	
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,2
$\text{SiF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,7
$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Лантан	
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,52
Литий	
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Магний	
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Марганец	
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,509
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
М е д ь	
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,429
$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	0,53
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	0,84
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12
М о л и б д е н	
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0,20
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
М ы ш ь я к	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Н а т р и й	
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
Н и к е л ь	
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,476
Н и о б и й	
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	-1,1
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,65

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
О л о в о	
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,90
$\text{SnF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 4e^- = \text{Sn}$	0,01
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
О с м и й	
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
$\text{Os}^{2+} + 2e^- = \text{Os}$	0,85
П а л л а д и й	
$\text{PdI}_6^{2-} + 2e^- = \text{PdI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0,987
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
П л а т и н а	
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,60
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,188
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
Р а д и й	
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- = \text{Ra}$	-2,916
Р е н и й	
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{ReC}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,595
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,584
$\text{Re}^{3+} + 3e^- = \text{Re}$	0,3
$\text{Re}^{2+} + 2e^- = \text{Re}$	2,23
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,37
Р о д и й	
$\text{Rh}^{3+} + 3e^- = \text{Rh}$	0,8

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
Ртуть	
$\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,038
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
Рубидий	
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
Рутений	
$\text{Ru}^{2+} + 2e^- = \text{Ru}$	0,45
$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,79
Свинец	
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,355
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
Селен	
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,741
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
Сера	
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,46
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,22
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
Серебро	
$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,69
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
Стронций	
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,888
Сурьма	
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,675
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212
$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,58
Таллий	
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,336
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,252
Тантал	
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,750
Теллур	
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,892
$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
Технеций	
$\text{Tc}^{2+} + 2e^- = \text{Tc}$	0,4
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,47
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,5
Титан	
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}$	-1,23
$\text{TiF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$	0,1
Углерод	
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
Фосфор	
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{P}(\text{бел.}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{PH}_3$	0,063
Фтор	
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,1
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}(\text{p})$	3,06
Хлор	
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56

Уравнение процесса	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
Х р о м	
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_6^{3+} + 2\text{OH}^-$	-0,165
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Ц е з и й	
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923
Ц е р и й	
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
Ц и н к	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Ц и р к о н и й	
$\text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1,570
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1,539
$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

Уравнение процесса	φ° , В
Л а н т а н о и д ы	
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	- 2,52
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	- 2,48
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Pr}^{3+} + 3e^- = \text{Pr}$	- 2,462
$\text{Pm}^{3+} + 3e^- = \text{Pm}$	- 2,423
$\text{Sm}^{3+} + 3e^- = \text{Sm}$	- 2,41
$\text{Eu}^{2+} + 2e^- = \text{Eu}$	- 3,395

26. Давление насыщенного водяного пара (p) в равновесии с водой

t , °С	p , кПа	t , °С	p , кПа	t , °С	p , кПа
10	1,2270	22	2,642	32	4,753
12	1,4014	24	2,982	34	5,318
14	1,597	25	3,166	36	5,940
16	1,817	26	3,360	38	6,623
18	2,062	28	3,778	40	7,374
20	2,337	30	4,241	50	12,334

27. Плотность растворов некоторых неорганических кислот и щелочей в воде при 20 °С

Плотность, г/см ³	Содержание растворенного вещества, мас. доли, %				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
1,000	0,360	0,3296	0,261	0,197	0,159
1,010	2,364	2,164	1,731	1,295	1,04
1,020	4,388	3,982	3,242	2,38	1,94
1,030	6,433	5,784	4,746	3,48	2,84
1,040	8,490	7,530	6,237	4,58	3,74
1,050	10,52	9,259	7,704	5,66	4,65
1,060	12,51	10,97	9,129	6,74	5,56
1,070	14,50	12,65	10,56	7,82	6,47
1,080	16,47	14,31	11,96	8,89	7,38
1,090	18,43	15,95	13,36	9,96	8,28
1,100	20,39	17,58	14,73	11,03	9,19
1,110	22,33	19,19	16,08	12,08	10,10
1,120	24,25	20,79	17,43	13,14	11,01
1,130	26,20	22,38	18,76	14,19	11,92
1,160	32,14	27,00	22,67	17,29	14,64
1,170	34,18	28,51	23,95	18,32	15,54

Плотность, г/см ³	Содержание растворенного вещества, мас. доли, %				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
1,180	36,23	30,00	25,21	19,35	16,44
1,190	38,32	31,47	26,47	20,37	17,34
1,200	—	32,94	27,72	21,38	18,25
1,250	—	40,58	33,82	26,34	22,82
1,300	—	48,42	39,67	31,15	27,41
1,350	—	56,95	45,26	35,82	32,10
1,400	—	66,97	50,49	40,37	36,99
1,450	—	79,43	55,45	44,79	42,07
1,500	—	96,73	60,16	49,10	47,33
1,600	—	—	69,09	—	—
1,700	—	—	77,63	—	—
1,800	—	—	87,69	—	—
1,835	—	—	95,72	—	—
1,840	—	—	96,00	—	—

28. Растворимость неорганических веществ в воде при 25 °С

Ионы	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Ag ⁺	м	н	н	н	р	р	—	н	н	м
Al ³⁺	+	—	—	р	м	р	н	н	ж	р
Ba ²⁺	р	+	н	р	м	р	р	н	р	н
Be ²⁺	+	—	ж	р	р	р	н	н	ж	р
Ca ²⁺	р	р	н	р	н	р	м	н	р	м
Cd ²⁺	р	м	х	р	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺	р	н	н	р	р	р	р	н	н	р
Cr ³⁺	ж	н	—	р	м	р	н	н	ж	р
Cs ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu ²⁺	р	н	н	р	р	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	р	н	н	р	м	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	—	н	—	р	н	р	н	н	ж	р
H ⁺	∞	∞	м	р	р	∞	∞	р	м	∞
Hg ²⁺	р	р	—	р	ж	+	—	н	н	+
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li ⁺	р	р	р	р	н	р	р	м	р	р
Mg ²⁺	р	н	м	р	м	р	н	н	н	р
Mn ²⁺	р	н	н	р	р	р	н	н	н	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	ж	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni ²⁺	р	н	н	р	р	р	н	н	н	р
Pb ²⁺	р	н	н	м	м	р	н	н	н	н
Zn ²⁺	р	н	н	р	м	р	н	н	н	р

Примечание. р — хорошо растворимый; м — малорастворимый; н — практически нерастворимый; ∞ — неограниченно растворимый; ж — полностью гидролизует; — — не существует.

29. Химические элементы (символы, относительные атомные массы, названия)

Элементы	Атомная масса	Русское название	Латинское название	Английское название	Немецкое название	Французское название
Ac	[227]	Актиний	Actinium	Actinium	Actinium	Actinium
Ag	107,868	Серебро	Argentum	Silver	Silber	Argent
Al	26,98154	Алюминий	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Am	[243]	Америций	Americium	Americium	Americium	Americium
Ar	39,948	Аргон	Argon	Argon	Argon	Argon
As	74,9216	Мышьяк	Arsenicum	Arsenic	Arsen	Arsenic
At	[210]	Астат	Astatine	Astatine	Astat	Astate
Au	186,9665	Золото	Aurum	Gold	Gold	Or
B	10,81	Бор	Borium	Boron	Bor	Bore
Ba	137,33	Барий	Barium	Barium	Barium	Baryum
Be	9,01218	Бериллий	Beryllium	Beryllium	Beryllium	Béryllium
Bi	208,9804	Висмут	Bismuthum	Bismuth	Wismut	Bismuth
Bk	[247]	Берклий	Berkelium	Berkelium	Berkelium	Berkelium
Br	79,904	Бром	Bromum	Bromine	Brom	Brome
C	12,011	Углерод	Carboneum	Carbon	Kohlenstoff	Carbone
Ca	40,08	Кальций	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
Cd	112,41	Кадмий	Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
Ce	140,12	Церий	Cerium	Cerium	Zerium	Cérium
Cf	[251]	Калифорний	Californium	Californium	Kalifornium	Californium
Cl	35,453	Хлор	Chlorum	Chlorine	Chlor	Chlore
Cm	[247]	Кюрий	Curium	Curium	Curium	Curium
Co	58,9332	Кобальт	Cobaltum	Cobalt	Kobalt	Cobalt
Cr	51,996	Хром	Chromium	Chromium	Chrom	Chrome
Cs	132,9054	Цезий	Cesium	Cesium	Cesium	Zæsium
Cu	63,546	Медь	Cuprum	Copper	Kupfer	Cuivre
Dy	162,50	Диспрозий	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium

Er	167,26	Эрбий	Erbium	Erbium	Erbium	Erbium	Erbium
Es	[254]	Эйнштейний	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium
Eu	151,96	Европий	Europium	Europium	Europium	Europium	Europium
F	18,998403	Фтор	Fluorium	Fluorine	Fluor	Fluor	Fluor
Fe	55,847	Железо	Ferum	Iron	Eisen	Fer	Fer
Fm	[257]	Фермий	Fermium	Fermium	Fermium	Fermium	Fermium
Fr	[223]	Франций	Francium	Francium	Francium	Francium	Francium
Ga	69,72	Галлий	Gallium	Gallium	Gallium	Gallium	Gallium
Gd	157,25	Гадолиний	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium
Ge	72,59	Германий	Germanium	Germanium	Germanium	Germanium	Germanium
H	1,0079	Водород	Hydrogenium	Hydrogen	Wasserstoff	Hydrogène	Hydrogène
He	4,00260	Гелий	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium
Hf	178,49	Гафний	Hafnium	Hafnium	Hafnium	Hafnium	Hafnium
Hg	200,59	Ртуть	Hydrargyrum	Mercury	Quecksilber	Mercure	Mercure
Ho	164,9304	Гольмий	Holmium	Holmium	Holmium	Holmium	Holmium
I	126,9045	Иод	Jodium	Jodine	Jod	Jode	Jode
In	114,82	Индий	Indium	Indium	Indium	Indium	Indium
Ir	192,22	Иридий	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
K	39,0983	Калий	Kalium	Potassium	Kalium	Potassium	Potassium
Kr	83,80	Криптон	Krypton	Krypton	Krypton	Krypton	Krypton
La	138,9055	Лантан	Lanthanum	Lanthanum	Lanthan	Lanthane	Lanthane
Li	6,94	Литий	Lithium	Lithium	Lithium	Lithium	Lithium
Lr	256	Лоуренсий	Lawrencium	Lawrencium	Lawrencium	Lawrencium	Lawrencium
Lu	174,967	Лютеций	Lutetium	Lutetium	Lutetium	Lutetium	Lutetium
Md	[258]	Менделевий	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium
Mg	24,305	Магний	Magnesium	Magnesium	Magnesium	Magnesium	Magnesium

Элементы	Атомная масса	Русское название	Латинское название	Английское название	Немецкое название	Французское название
Mn	54,9380	Марганец	Manganum	Manganese	Mangan	Manganese
Mo	95,94	Молибден	Molybdaenum	Molybdaenum	Molybdän	Molybdène
N	14,0067	Азот	Nitrogenium	Nitrogen	Stickstoff	Azote
Na	22,98977	Натрий	Natrium	Sodium	Natrium	Sodium
Nb	92,9064	Ниобий	Niobium	Niobium	Niob	Niobium
Nd	144,24	Неодим	Neodymium	Neodymium	Neodym	Neodyme
Nc	20,179	Неон	Neon	Neon	Neon	Neon
Ni	58,69	Никель	Niccolum	Nickel	Nickel	Nickel
No	[255]	Нобелий	Nobelium	Nobelium	Nobelium	Nobelium
Np	237,0482	Нептуний	Neptunium	Neptunium	Neptunium	Neptunium
O	15,9994	Кислород	Oxygenium	Oxygen	Sauerstoff	Oxygène
Os	190,2	Осмий	Osmium	Osmium	Osmium	Osmium
P	30,97376	Фосфор	Phosphorus	Phosphorus	Phosphor	Phosphore
Pa	231,0359	Протактиний	Protactinium	Protactinium	Protactinium	Protactinium
Pb	207,2	Свинец	Plumbum	Lead	Blei	Plomb
Pd	106,42	Палладий	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium
Pm	[145]	Прометий	Promethium	Promethium	Promethium	Prométhium
Po	[209]	Полоний	Polonium	Polonium	Polonium	Polonium
Pr	140,9077	Празеодим	Praseodymium	Praseodymium	Praseodym	Praseodyme
Pt	195,08	Платина	Platinum	Platinum	Platin	Platine
Pu	[244]	Плутоний	Plutonium	Plutonium	Plutonium	Plutonium
Ra	226,0254	Радий	Radium	Radium	Radium	Radium
Rb	85,4678	Рубидий	Rubidium	Rubidium	Rubidium	Rubidium
Re	186,207	Рений	Rhenium	Rhenium	Rhenium	Rhénium
Rh	102,9055	Родий	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium

Rn	Радон	Radon							
Ru	Рутений	Ruthenium							
S	Сера	Sulfur	Sulfur	Sulfur	Schwefel	Schwefel	Schwefel	Schwefel	Soufre
Sb	Сурьма	Stibium	Antimony	Antimony	Antimon	Antimon	Antimon	Antimon	Antimoine
Sc	Скандий	Scandium							
Se	Селен	Selenium	Selenium	Selenium	Selen	Selen	Selen	Selen	Sélium
Si	Кремний	Silicium							
Sm	Самарий	Samarium							
Sn	Олово	Stannum	Tin	Tin	Zinn	Zinn	Zinn	Zinn	Etain
Sr	Стронций	Strontium							
Ta	Тантал	Tantalum	Tantalum	Tantalum	Tantal	Tantal	Tantal	Tantal	Tantale
Tb	Тербий	Terbium							
Tc	Технеций	Technetium							
Te	Теллур	Tellurium	Tellurium	Tellurium	Tellur	Tellur	Tellur	Tellur	Tellure
Th	Торий	Thorium							
Ti	Титан	Titanium	Titanium	Titanium	Titan	Titan	Titan	Titan	Titane
Tl	Таллий	Thallium							
Tm	Тулий	Thulium							
U	Уран	Uranium	Uranium	Uranium	Uran	Uran	Uran	Uran	Uranium
V	Ванадий	Vanadium	Vanadium	Vanadium	Vanadin	Vanadin	Vanadin	Vanadin	Vanadium
W	Вольфрам	Wolfram	Tungsten	Tungsten	Wolfram	Wolfram	Wolfram	Wolfram	Tungstene
Xe	Ксенон	Xenon	Xénon						
Y	Иттрий	Yttrium							
Yb	Иттербий	Ytterbium							
Zn	Цинк	Zincum	Zinc						
Zr	Цирконий	Zirconium							
[222]									
	101,07								
	32,06								
	121,75								
	44,9559								
	78,96								
	28,0855								
	150,36								
	118,69								
	87,62								
	180,9479								
	158,9254								
	98,9062								
	127,60								
	231,0381								
	47,88								
	204,383								
	168,9342								
	238,0289								
	50,9415								
	183,85								
	131,29								
	88,9059								
	173,04								
	65,38								
	91,22								

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию	3
Некоторые методические рекомендации	5
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ОБЩАЯ ХИМИЯ	7
Раздел I. Периодический закон. Строение атома	7
Глава 1. Электронная оболочка атома	7
Глава 2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева как естественная классификация элементов по электронной структуре атомов. Периодичность свойств химических элементов	10
Раздел II. Химическая связь	12
Глава 3. Теория молекулярных орбиталей.....	12
Глава 4. Теория валентных связей.....	18
Глава 5. Пространственная конфигурация молекул	19
Раздел III. Агрегатное состояние. Растворы	21
Глава 6. Газовое состояние. Газовые растворы.....	21
Глава 7. Жидкое состояние. Жидкие растворы	23
Глава 8. Кристаллическое состояние. Твердые растворы	25
Раздел IV. Введение в теорию химических процессов	30
Глава 9. Энергетика химических и фазовых превращений	30
Глава 10. Направление химической реакции	35
Глава 11. Химическое равновесие	38
§ 1. Константа равновесия	38
§ 2. Гомогенное равновесие в растворах электролитов.....	43
§ 3. Гетерогенное равновесие в растворах электролитов.....	47
Глава 12. Реакции без изменения степени окисления элементов	49
§ 1. Реакции ионного обмена.....	49
§ 2. Гидролиз.....	51

Глава 13. Реакции с изменением степени окисления элементов	56
§ 1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	56
§ 2. Направление окислительно-восстановительных реакций.....	58
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	64
Раздел I. <i>s</i>- и <i>p</i>- Элементы периодической системы	
Д. И. Менделеева	65
Глава 1. Общие закономерности	65
Глава 2. <i>p</i> - Элементы VII группы	66
§ 1. Атомы и простые вещества	66
§ 2. Соединения со степенью окисления галогенов –1.	70
§ 3. Соединения с положительной степенью окисления галогенов	73
Глава 3. <i>p</i> - Элементы VI группы	76
§ 1. Кислород	76
§ 2. Сера	81
§ 3. Элементы подгруппы селена	88
Глава 4. <i>p</i> - Элементы V группы	90
§ 1. Азот	90
§ 2. Фосфор	104
§ 3. Элементы подгруппы мышьяка	109
Глава 5. <i>p</i> - Элементы IV группы	113
§ 1. Углерод	113
§ 2. Кремний	118
§ 3. Элементы подгруппы германия	124
Глава 6. <i>p</i> - Элементы III группы	130
§ 1. Бор	130
§ 2. Алюминий	136
§ 3. Элементы подгруппы галлия	140
Глава 7. <i>s</i> - Элементы II группы	144
§ 1. Элементы и простые вещества	144
§ 2. Соединения элементов	146
Глава 8. <i>s</i> - Элементы I группы	149
§ 1. Элементы и простые вещества	149
§ 2. Соединения элементов	152
Раздел II. <i>d</i>- и <i>f</i>- Элементы периодической системы	
Д. И. Менделеева	156
Глава 9. Общие закономерности	156
Глава 10. Координационные соединения <i>d</i> -элементов	158

§ 1. Общие положения	158
§ 2. Описание комплексов с позиций теории валентных связей (ВС)	159
§ 3. Описание комплексов с позиций теории кристаллического поля (КП).....	162
§ 4. Описание комплексов с позиций теории молекулярных орбиталей (МО)	164
§ 5. Химическое равновесие в растворах, содержащих комплексные соединения	166
Глава 11. <i>d</i>-Элементы IV группы.....	168
§ 1. Элементы и простые вещества	168
§ 2. Соединения Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV)	169
§ 3. Соединения Ti (III).....	174
Глава 12. <i>d</i>-Элементы V группы.....	176
§ 1. Элементы и простые вещества	176
§ 2. Соединения V (II)	176
§ 3. Соединения V (III).....	178
§ 4. Соединения V (IV).....	179
§ 5. Соединения V (V), Nb (V) и Ta (V).....	180
§ 6. Кластерные соединения Nb и Ta	183
Глава 13. <i>d</i>-Элементы VI группы.....	184
§ 1. Элементы и простые вещества	184
§ 2. Соединения Cr (0), Mo (0) и W (0).....	185
§ 3. Соединения Cr (II), Mo (II) и W (II).....	186
§ 4. Соединения Cr (III), Mo (III) и W (III).....	187
§ 5. Соединения Cr (VI), Mo (VI) и W (VI).....	192
Глава 14. <i>d</i>-Элементы VII группы	196
§ 1. Элементы и простые вещества	196
§ 2. Соединения Mn (II)	198
§ 3. Соединения Mn (IV), Tc (IV) и Re (IV).....	201
§ 4. Соединения Mn (VI), Tc (VI) и Re (VI).....	201
§ 5. Соединения Mn (VII), Tc (VII) и Re (VII).....	202
§ 6. Кластерные соединения Mn, Tc, Re	206
Глава 15. <i>d</i>-Элементы VIII группы. Подгруппа железа.....	207
§ 1. Элементы и простые вещества	207
§ 2. Соединения Fe (0), Ru (0), Os (0)	212
§ 3. Соединения Fe (II).....	212
§ 4. Соединения Fe (III).....	215
§ 5. Соединения Fe (VI), Ru (VI) и Os (VI).....	218
§ 6. Соединения Ru (VIII) и Os (VIII).....	219
Глава 16. <i>d</i>-Элементы VIII группы. Подгруппа кобальта.....	220
§ 1. Элементы и простые вещества	220
§ 2. Соединения Co (0), Rh (0) и Ir (0)	221
§ 3. Соединения Co (II).....	221

§ 4. Соединения Co (III), Rh (III) и Ir (III).....	224
§ 5. Соединения Ir (IV).....	227
§ 6. Соединения Rh (VI) и Ir (VI).....	227
Глава 17. <i>d</i> -Элементы VIII группы. Подгруппа никеля.....	227
§ 1. Элементы и простые вещества.....	227
§ 2. Соединения Ni (0), Pd (0) и Pt (0).....	228
§ 3. Соединения Ni (II), Pd (II) и Pt (II).....	228
§ 4. Соединения Pd (IV) и Pt (IV).....	232
Глава 18. <i>d</i> -Элементы I группы.....	234
§ 1. Элементы и простые вещества.....	234
§ 2. Соединения Cu (II).....	236
§ 3. Соединения Cu (I), Ag (I), Au (I).....	238
§ 4. Соединения Au (III), Au (V).....	241
Глава 19. <i>d</i> -Элементы II группы.....	242
§ 1. Элементы и простые вещества.....	242
§ 2. Соединения Zn (II), Cd (II) и Hg (II).....	244
§ 3. Соединения Hg (I).....	247
Глава 20. <i>f</i> -Элементы.....	248
Литература.....	249
Ответы и решения.....	251
Приложения.....	299

*Наиль Сибгатович АХМЕТОВ,
Маргарита Константиновна АЗИЗОВА,
Лилия Исламовна БАДЫГИНА*

ЛАБОРАТОРНЫЕ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие
Издание шестое, стереотипное*

Зав. редакцией химической
литературы *М. В. Гончаренко*
Выпускающие *Т. С. Симонова, Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазины:

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
«Сова»: <http://www.symplex.ru>; «Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>
«Библион»: <http://www.biblion.ru>

Подписано в печать 19.03.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 19,32. Тираж 1000 экз.

Заказ № _____

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru