

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«Томский политехнический университет»**  
Кафедра общей и неорганической химии ЕНМФ

**Задания к практическим (семинарским) занятиям  
по неорганической химии  
для студентов 1 курса ХТФ**

**Лектор: д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин**

Томск 2008

## Занятие 1. Общие закономерности в неорганической химии

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: периодический закон как фундамент неорганической химии; виды периодичности и аналогии; структура простых веществ и соединений; объяснение химической связи с использованием методов ВС, ОЭПВО, МО и ТКП; закон Гесса и его следствия; классификация ОВР, составление полуреакций; уравнение Нернста и вычисления по нему; кислотно-основные реакции по Льюису; взаимодействие металлов и неметаллов с кислотами (азотной, серной, смесями кислот) и щелочами; гидролиз ионных и ковалентных соединений.

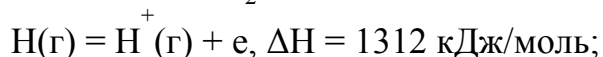
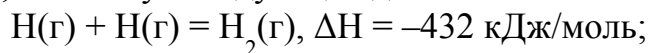
Упражнения и задачи:

### 1. Периодичность свойств атомов, простых веществ, соединений.

- Постройте графики зависимости орбитальных радиусов атомов и первых энергий ионизации от порядкового номера (заряда ядра) для элементов 7А группы и 3 периода. Объясните характер полученных зависимостей, виды периодичности и аналогии в данных рядах элементов.
- Охарактеризуйте закономерности изменения кристаллохимического строения простых веществ на основе периодической системы химических элементов (граница Цинтля, правило Юм-Розери). Постройте графики зависимости  $T_{пл}$  и молярных объёмов от  $Z$  для простых веществ, образованных элементами 3 периода, объясните их вид.
- Постройте график зависимости  $T_{пл} - Z$  для высших оксидов элементов 4 группы (гл. и побочн.) и объясните его вид. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства данных оксидов, приведите уравнения реакций.

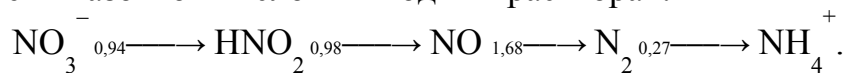
### 2. Термодинамические закономерности.

- Постройте график зависимости  $\Delta_f H_{эк}^\circ - \lg Z$  для хлоридов натрия, магния и алюминия и путем экстраполяции найдите энтальпию образования тетрахлорида кремния. Вычислите относительную ошибку определения энтальпии образования таким методом по сравнению с табличной величиной  $\Delta_f H^\circ(\text{SiCl}_4)$ .
- Постройте энтальпийный цикл и определите энтальпию гетеролитического разрыва ковалентной связи в молекуле водорода и энтальпию гидратации иона  $\text{H}^+(\text{г})$ , используя следующие данные:



### 3. Окислительно-восстановительные свойства.

- а) Дана упрощённая схема (диаграмма Латимера) последовательного восстановления азотной кислоты в водных растворах:



Вычислите значения стандартных ОВ-потенциалов пар  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ; составьте соответствующие полуреакции.

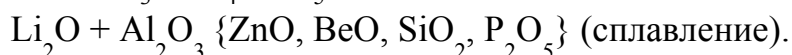
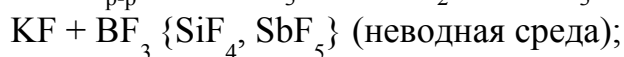
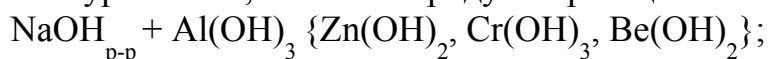
3

- б) Приведите значения стандартных потенциалов пар  $\text{HGO}/\text{G}^-$  и  $\text{GO}_4^-/\text{G}^-$  ( $\text{G}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и объясните закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств галогенов.

#### 4. Кислотно-основные свойства.

- а) Составьте уравнения реакций образования соединений  $\text{Li}[\text{PCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{Al}[(\text{BH}_4)_3]$  и их гидролиза.

- б) Закончите уравнения, назовите продукты реакций:



5. **Взаимодействие металлов с кислотами.** Составьте уравнения реакций взаимодействия  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$  (КЧ 7),  $\text{Pt}$  с царской водкой и  $\text{W}$  (КЧ 8),  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$  (КЧ 7) – со смесью азотной и плавиковой кислот.

## Занятие 2. Водород. Галогены

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: классификация гидридов, их физические свойства и реакционная способность; объяснение химической связи в молекуле  $\text{H}_2$  и ионах  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_2^-$  ( $\text{BC}$ ,  $\text{MO}$ ), молекулах галогенов и галогеноводородов; водородная связь; реакции галогенов с металлами и неметаллами, водой, щелочами; ОВ-свойства перхлоратов, хлоратов и гипохлоритов; гидролиз ковалентных галогенидов; кислотно-основные реакции по Льюису между галогенидами, гидридами.

Упражнения и задачи:

### 1. Элементы, атомы.

Охарактеризуйте электронное строение атомов галогенов и водорода. Укажите среди них полные и неполные электронные аналоги. Постройте графики зависимости  $F$  (средство к электрону),  $E_{i,1}$  и  $r_{\text{орб}}$  от  $Z$  для данных элементов и объясните их вид. Какова причина двойственного положения водорода в периодической системе.

## 2. Молекулы, простые вещества.

Приведите значения длин связей и  $\Delta H$  диссоциации для молекул галогенов и водорода, сделайте выводы. Постройте графики зависимости  $T_{\text{кип}}$  и атомных объемов от  $Z$ , объясните наблюдаемые закономерности.

## 3. Галогеноводороды.

- Приведите значения  $\Delta_f G^\circ$  галогеноводородов, объясните изменение энергии Гиббса в ряду.
- Приведите уравнения реакций получения галогеноводородов, укажите условия их осуществления.
- Постройте график зависимости  $T_{\text{кип}} - Z$  для НГ, объясните его вид.
- Охарактеризуйте силу галогеноводородных кислот. Объясните устойчивость солей типа  $\text{KNH}_2$ .

## 4. Химическая связь.

4

- С позиции методов ВС и ОЭПВО рассмотрите строение частиц  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IOF}_3$ .
- Приведите значения растворимости галогенов в воде и каком-либо органическом растворителе, объясните различия этих величин. В каких случаях параллельно процессу растворения протекает химическая реакция?

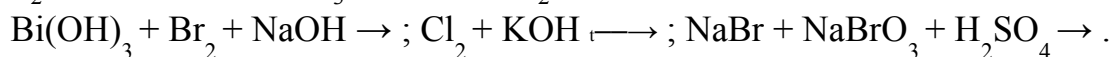
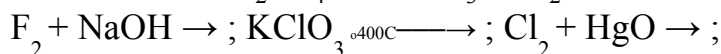
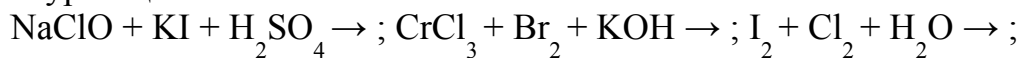
## 5. Энергетика химических реакций.

- Рассчитайте тепловые эффекты реакций горения 1 кг водорода во фторе и кислороде. С учетом полученных данных, а также физико-химических свойств реагентов и продуктов реакций, обсудите возможность использования данных реакций в ракетных двигателях.
- С применением термодинамических расчетов покажите, возможно ли получение диоксида хлора при взаимодействии хлора с кислородом; озоном; персульфатом калия? Как  $\text{ClO}_2$  получают на практике, каковы условия его хранения, транспортировки?

## 6. Окислительно-восстановительные свойства.

- Приведена диаграмма Латимера последовательного восстановления бромата в кислой среде:  $\text{BrO}_3^- \xrightarrow{-447,1} \text{HBrO} \xrightarrow{-504,1} \text{Br}_2 \xrightarrow{-07,1} \text{Br}^-$ .  
Вычислите стандартные ОВ-потенциалы пар  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ ,  $\text{HBrO}/\text{Br}^-$ . Составьте соответствующие полуреакции.
- Какие из кислот – бромноватистая или хлорноватистая, хлорная или хлорноватая – являются более сильными окислителями и почему?
- Какие из галогеноводородных кислот в растворах окисляются кислородом воздуха? Ответ обоснуйте, запишите уравнения реакций.

г) Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом полуреакций:



### 7. Кисотно-основные свойства.

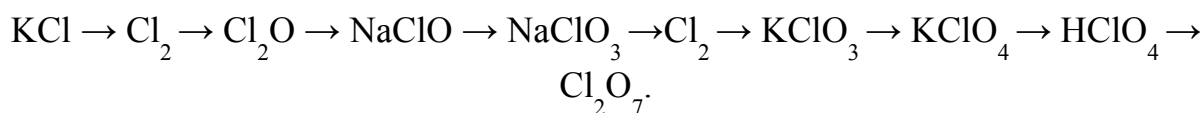
а) Используя правило Полинга поясните силу кислот  $\text{HGO}_x$ , иллюстрируйте свои выводы значениями констант диссоциации.

б) Составьте уравнения гидролиза  $\text{IF}_5$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ .

в) Закончите уравнения реакций, назовите продукты:  $\text{KF} + \text{BeF}_2 \{ \text{BF}_3, \text{SiF}_4, \text{SbF}_5 \}$ .

г) Запишите уравнения реакций оксидов хлора с водой, какие реакции протекают по типу диспропорционирования и почему?

### 8. Осуществите превращения, назовите вещества:



### Занятие 3. Элементы VIA группы (халькогены)

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: аллотропия кислорода, серы, селена; строение молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  (ВС, МО); взаимодействие с металлами и неметаллами; строение молекул

халькогеноводородов; сульфиды, гидролиз; сульфаны, полисульфиды, их устойчивость; водородная связь; оксиды; бескислородные и кислородсодержащие кислоты (ди-, поли-, мета- и ортоформы, политионовые кислоты), их соли; окислительно-восстановительные свойства, диаграммы Латимера.

Упражнения и задачи:

#### 9. Элементы, атомы.

Охарактеризуйте электронное строение атомов халькогенов, укажите среди них полные и неполные электронные аналоги. Объясните изменение устойчивых степеней окисления в подгруппе. Постройте графики зависимости  $F$  (средство к электрону),  $E_{i,1}$  и  $r_{\text{орб}}$  от  $Z$  для данных элементов и объясните их вид. Объясните особенности свойств атомов кислорода по сравнению со свойствами атомов остальных элементов.

#### 10. Молекулы, простые вещества.

- а) Приведите значения длин связей и  $\Delta H$  диссоциации для  $O_2^- - O_2 - O_2^+$ , используя метод МО объясните наблюдаемую закономерность.
- б) Используя метод ВС объясните строение молекул  $O_3$ ,  $H_2S$ ,  $SOCl_2$ , на основании справочных данных сопоставьте характеристики химических связей, сравните физические свойства этих веществ и сделайте выводы.
- в) Изобразите в виде схем взаимные переходы аллотропных модификаций серы, селена и теллура, обозначьте условия этих переходов. Укажите структуру каждой модификации, сделайте выводы об относительной устойчивости определенного вида структур для данных элементов.

### 11. Соединения с водородом.

- а) Приведите значения  $\Delta_f G^\circ$  халькогеноводородов, объясните изменение энергии Гиббса в ряду. Приведите уравнения реакций получения  $H_2E$ , укажите условия их осуществления.
- б) Постройте график зависимости  $t_{кип} - Z$  для  $H_2E$ , объясните вид зависимости.
- в) Охарактеризуйте силу халькогеноводородных кислот; приведите примеры их кислых и средних (растворимых и нерастворимых) солей, укажите особенности гидролиза.
- г) Охарактеризуйте строение молекул и свойства сульфанов. Сравните способность к катенации у других элементов подгруппы.

### 12. Оксиды, кислородсодержащие кислоты и соли.

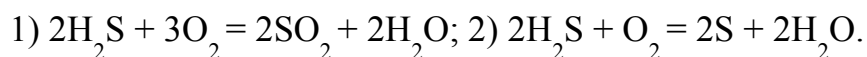
- а) Опишите строение молекул оксидов серы и селена, приведите характеристики химических связей в молекулах. Приведите температуры плавления оксидов, объясните структурные особенности оксидов в твёрдом состоянии. Укажите относительную устойчивость их полиморфных модификаций.
- б) Приведите структурные формулы кислот: хлорсульфоновой, пероксодисерной, тритионовой, сульфоксиловой, кислоты Каро, тиосерной, дисерной. Охарактеризуйте их устойчивость, запишите уравнения реакций их получения. Приведите формулы их солей, используемых на практике.

### 13. Энергетика химических реакций.

- а) Рассчитайте тепловые эффекты реакций горения 10 г серы во фторе и кислороде.

6

- б) С применением термодинамических расчетов покажите, возможно ли получение дисульфана при взаимодействии серы с сероводородом; серы с водородом? Как  $H_2S_2$  получают на практике?
- в) Окисление сероводорода можно выразить уравнениями:



Какая из них более вероятна? Чему равен объем воздуха, необходимый для окисления 100 л  $\text{H}_2\text{S}$  ( $20^\circ\text{C}$ , 750 мм рт. ст.) по термодинамически более вероятной реакции?

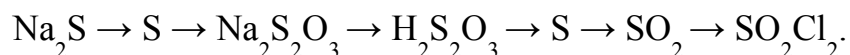
#### 14. Окислительно-восстановительные свойства.

а) На основании значений  $E^\circ$  покажите, какой из халькогенов X (где X=S, Se, Te) можно получить при взаимодействии оксидов  $\text{XO}_2$  с растворами кислот  $\text{H}_2\text{XO}_3$ . Составьте уравнения возможных реакций. Каким образом такие реакции используются на практике?

б) На основе расчетов ОВ-потенциалов покажите, возможно ли окисление иодида калия в растворе кислородом воздуха в кислой и нейтральной среде. Будет ли отличаться реакционная способность кислорода и озона по отношению к KI в этих условиях? Укажите использование данной реакции на практике.

15. Для полного обесцвечивания 20 мл 0,1 н раствора перманганата калия в сернокислой среде потребовался равный объем раствора пероксида водорода. Какова молярная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ ? Какой объем кислорода ( $25^\circ\text{C}$  и 746 мм рт. ст.) выделился при этом?

16. Осуществите превращения, укажите названия веществ:



#### Занятие 4. Элементы VA группы (пниктогены)

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: строение молекулы азота (ВС, МО); аллотропия фосфора, особенности структуры; соединения с водородом и их производные: аммиак, гидразин, гидроксилламин, амиды, фосфины, арсин, стибин, висмутин; бинарные соединения с металлами; оксиды и кислородсодержащие кислоты, многообразие кислот фосфора; тиосоли; азидоводородная кислота, азиды; термическое разложение нитратов, солей аммония и фосфатов; ОВ-свойства.

Упражнения и задачи:

1. **Химическая связь.** Объясните химическую связь: методом МО в нитрозил-катионе  $\text{NO}^+$ ; методом ВС в нитрат-ионе.

2. Объясните закономерности в изменении приведенных характеристик в ряду аммиак–стибин:

$d_{\text{Э-Н}}, \text{нм}$	$E_{\text{Э-Н}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж/моль}$	$\langle \text{НЭН}, \circ$	$\mu(\text{ЭН}_3), \text{Кл}\cdot\text{м}$
$\text{NH}_3$	0,101	390,4	-46,4	$1,15 \cdot 10^{-29}$

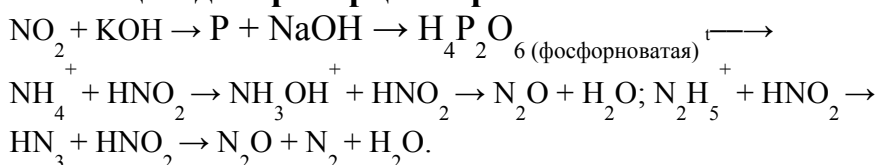
$\text{PH}_3$	0,142	328,5	5,4	93,3	$0,19 \cdot 10^{-29}$
$\text{AsH}_3$	0,152	279,2	66,5	92	$0,07 \cdot 10^{-29}$
$\text{SbH}_3$	0,171	254,6	145	91	$0,04 \cdot 10^{-29}$

7

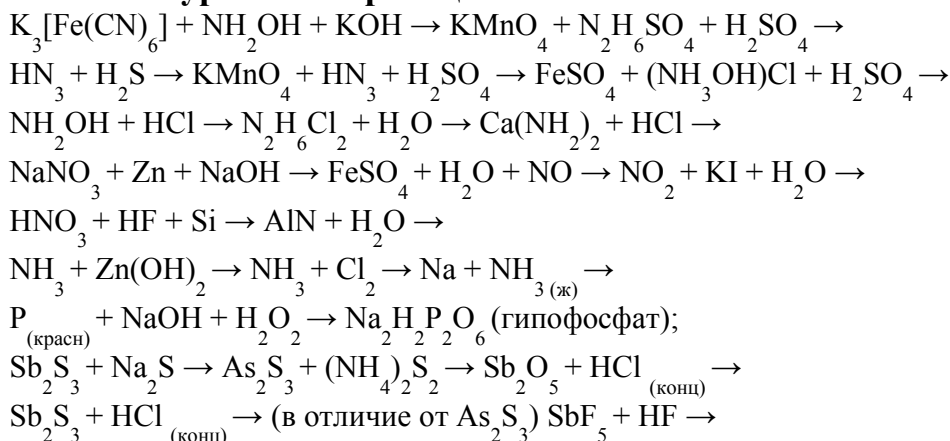
Почему в отличие от аммиака фосфин плохо растворяется в воде и не создает в растворе щелочную среду?

3. **Термическая устойчивость солей.** Запишите уравнения реакций термического разложения солей:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KN}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHPO}_4$ .

4. **Реакции диспропорционирования:**

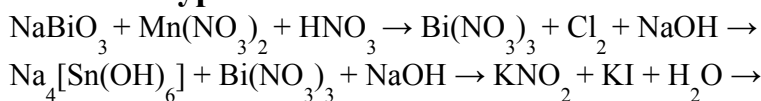


5. **Закончите уравнения реакций:**



6. **Реакции азотной кислоты с металлами.** Приведите примеры реакций азотной кислоты различной концентрации с металлами (Mg, Zn, Ni, Cu).

7. **Составьте уравнения ОВР**



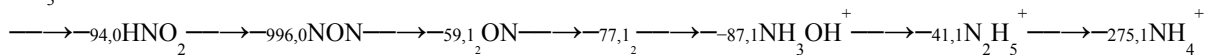
8. Водородный показатель 0,1 М раствора азидата натрия равен 8,85. Вычислите концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , константу и степень гидролиза соли в растворе, константу диссоциации кислоты.

9. Коэффициент растворимости  $\text{As}_2\text{S}_3$  в воде составляет  $2,146 \cdot 10^{-5}$ . Определите ПР данного сульфида.

10. Завод вырабатывает в сутки 120 т аммиачной селитры. Какова суточная потребность завода в аммиаке (н.у.) и 60%-ной азотной кислоте ?

11. По диаграмме Латимера



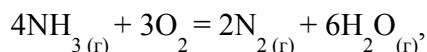


рассчитайте потенциалы восстановления азотной кислоты до оксида азота (I), азотистой кислоты до ионов гидроксилламиния, монооксида азота до ионов аммония. Составьте уравнения полуреакций. Объясните, какие распространённые окислители могут окислить частицы в указанных переходах.

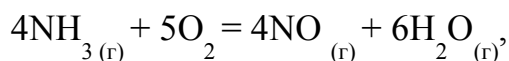
11. Охарактеризовать термодинамическую возможность самопроизвольных превращений аллотропных модификаций фосфора, используя следующие данные:

Р (бел)	Р, (г)	Р (красн)	Р (черн)
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	0	58,9	-43,1
$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	44,3	279,6	22,6

12. Используя величины стандартной энергии Гиббса образования  $\text{NH}_3$  (-16,64 кДж/моль),  $\text{NO}$  (124,22 кДж/моль) и  $\text{H}_2\text{O}$  (-228,44 кДж/моль), оценить, какой из процессов:



8



предпочтительнее при окислении аммиака? Как обеспечивается преимущественное протекание второго процесса?

### Занятие 5. Элементы IVA и IIIA групп

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: изменение свойств элементов в группах; особенности структуры простых веществ; аллотропия; взаимодействие простых веществ с металлами, неметаллами, кислотами и щелочами; соединения с водородом (бораны, алан, углеводороды, силаны, германы), их свойства; оксиды и гидроксиды, изменение кислотно-основных свойств, амфотерность; соли; карбонилы; циановодородная, родановодородная, циановая кислоты и их соли; алюмотермия, карботермия и силикотермия.

Упражнения и задачи:

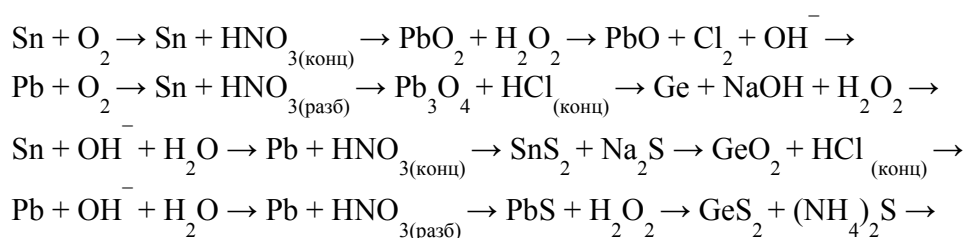
1. Объясните величины длины и энергии связи в частицах:



$E_{\text{св}}$ , кДж/моль 1004 762 477

$l_{\text{св}}$ , пм 111 117 129

2. Определите термодинамические функции превращения графита в алмаз по следующим данным:  $C_{\text{(алмаз)}} + O_2 \rightarrow CO_2$ ;  $\Delta H^\circ = -395,3 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S^\circ = 7 \text{ Дж/К}$ .
3. Вещество  $C_x N_y$  содержит 46,16% (мас.) углерода. Определите формулу вещества, если плотность его паров по воздуху 1,79. Предварительно определите среднюю молекулярную массу воздуха по данным (% мас.):  $N_2$  78,09;  $O_2$  20,95;  $Ar$  0,93;  $CO_2$  0,03.
4. При сжигании 8,71 г газообразного силана  $Si_x H_y$  образовалось 16,82 г  $SiO_2$ . Найдите формулу силана, если его плотность по аргону 1,558.
5. Определите, выпадет ли осадок при сливании 50 мл 0,1%-ного раствора нитрата свинца и 25 мл 0,004%-ного раствора хромата натрия (плотности растворов принять за 1).
6. В четырёх пробирках находится 0,1 М раствор нитрата свинца. В каждую добавляют по каплям 0,1 М растворы иодида, бромиды, хлорида и фторида калия соответственно. В какой из пробирок осадок появится раньше?
7. Закончите уравнения реакций:



8. Составьте полуреакции восстановления диоксида свинца в кислой и щелочной средах. Реагирует ли  $PbO_2$  при станд. усл. с:  $Fe^{2+}$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $Mn^{2+}$  (кисл. ср.);  $I_2$ ,  $I^-$ ,  $Al$ ,  $MnO_4^{2-}$ ,  $Zn$  (щел. ср.)?

9. Углекислый газ пропускают через насыщенный раствор гидроксида кальция. Вначале образовалось 74,07 г осадка, который при дальнейшем пропускании углекислого газа растворился. Определите суммарный объём углекислого газа.

10. Проведен полный гидролиз 100 мл жидкого тетрахлорида кремния. Полученный раствор разбавили до 100 л. Определите рН конечного

9

раствора. Твёрдый продукт гидролиза смешали с карбонатом натрия и прокалили, спёк растворили в воде и через раствор пропустили углекислый газ. Составьте уравнения реакций.

11. При производстве полупроводников сверхчистый германий легируют бором до содержания  $1 \cdot 10^{18}$  атомов бора в  $1 \text{ см}^3$  германия. Рассчитайте

необходимую для легирования 10 кг германия массу бора [ $\rho_{\text{Ge}} = 5,32$  г/см<sup>3</sup>].

12. Сравните теплоты сгорания 1 кг диборана и 1 кг этана.

13. Объясните строение молекулы диборана и выделение энергии (117 кДж/моль) при её образовании из  $\text{BN}_3$ .

14. Молекула  $\text{BN}_3$  обладает высоким сродством к электрону (−314 кДж/моль). Объясните образование связей в тетрагидридоборат-ионе. Какие свойства гидридоборатов определяют их применение в химическом анализе и синтезе?

15. Объясните термодинамику реакции получения трихлорида бора при взаимодействии оксида бора, графита и хлора при 298 К и 573 К.

16. В чём отличие протекания гидролиза трифторида и трихлорида бора? Могут ли существовать катионы  $\text{B}^{3+}$  в растворе? В какой форме они преимущественно существуют в растворах?

17. Осуществите превращения и назовите все вещества:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \xrightarrow{\text{O}} \text{B}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{BO}_3$

$\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{BO}_3$

18. Составьте уравнения реакций взаимодействия фторидов бора, алюминия, кремния, магния; гидрида, оксида, нитрида и сульфида алюминия с одготипными соединениями калия. По величинам констант нестойкости объясните существование комплексных ионов в растворе (для бора вычислите константу равновесия из потенциала полуреакции  $\text{BF}_4^- + 3\text{e} \rightarrow \text{B} + 4\text{F}^-$ ,  $E^\circ = -1,04$  В).

19. Обсудите вероятность протекания реакций оксида кальция с оксидами бора и алюминия; оксида алюминия с серным ангидридом и оксидом натрия. Объясните результаты с точки зрения кислотно-основных свойств соединений.

20. Объясните по виду диаграмм плавкости систем Ga-In, Ga-Sn и Ga-Sb типы взаимодействия между компонентами. Определите составы эвтектик и соединений.

21. Объясните резкое различие температур плавления  $\text{GaF}_3$  (1000°C) и  $\text{GaCl}_3$  (78°C),  $\text{InF}_3$  (1172°C) и  $\text{InCl}_3$  (586°C).

22. Объясните характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов по величинам изменения энергии Гиббса реакций образования из них катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  в растворах.

23. Объясните следующие данные:

C (алм)	Si	Ge	$\alpha$ -Sn	BN (боразон)	AlP	GaAs	InSb
------------	----	----	--------------	-----------------	-----	------	------

$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	716 (свбл)	469 (свбл)	163	150	210	150	154	
$I$ , нм	0,154	0,234	0,245	0,280	0,158	0,273	0,243	0,280
$\Delta E$ , эВ	5,6	1,12	0,78	0,08	4,6	3,0	1,53	0,27
$t_{\text{пл}}$ , °С	3500	1415	937	232	~3000	2000	1237	536
твёрдость	10		7		6		9-10	

10

13. Составьте уравнения реакций между хлоридами олова (II) и таллия (III), оксидами таллия и водой.

### Занятие 6. Химия s-элементов

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: изменение свойств элементов в группах, структура простых веществ; химическая активность; взаимодействие с неметаллами, водой, кислотами; бинарные соединения, их свойства; гидроксиды, кислотно-основные свойства; металлотермия; получение металлов электролизом расплавов;

Упражнения и задачи:

1. Определите изменение термодинамических функций в процессах окисления кислородом оксидов кальция и бария до пероксидов. При горении какого металла – кальция или бария – более вероятно образование пероксида?
2. Рассчитайте приблизительные температуры разложения карбонатов магния, кальция и бария, исходя из предположения, что момент равновесия наступает при давлении  $\text{CO}_2$  101325 Па. Какое из соединений термически более устойчиво? Объясните.
3. Сравните способность к гидролизу соединений бериллия и магния. Составьте уравнения гидролиза хлоридов бериллия и магния. Для объяснения с точки зрения термодинамики используйте данные: логарифмы констант устойчивости ионов  $\text{BeOH}^+$  и  $\text{MgOH}^+$  равны 8,6 и 2,56 соответственно.
4. Составьте уравнения реакций, подтверждающих амфотерный характер Be, BeO,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{BeF}_2$ .
5. Составьте уравнения реакций, протекающих при устранении жесткости воды кипячением, добавлением соды, извести, фосфата натрия, пропусканием через ионообменные смолы.
6. При каких соотношениях компонентов сплав калия и натрия является жидким при обычных условиях? Какое соединение образуется в этой системе? Поясните области и точки на диаграмме состояния системы Na–K.
7. Объясните изменение величин стандартных электродных потенциалов лития, натрия и калия с энтальпиями гидратации их ионов (с использованием энтальпийной диаграммы).

8. Составьте уравнения реакций: горения щелочных металлов в кислороде и воздухе (объясните вероятность образования продуктов реакций); карбидов  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2$  с водой; нитридов лития и кальция с водой.

9. Определите массу хлорида натрия, использованного для получения 70 л 10,6%-ного раствора гидроксида ( $\rho=1,12$ ) электролизом раствора  $\text{NaCl}$ .

10. Вычислите расход рассола (300 г/л  $\text{NaCl}$ ), аммиака и углекислого газа (н.у.), требуемых для получения 1 т кальцинированной соды, если степень превращения хлорида натрия в соду составляет  $2/3$ .

11. При взаимодействии 1 г смеси хлоридов натрия и калия с раствором гексахлороплатиновой кислоты образовалось 1,5 г малорастворимой соли калия. Вычислите содержание хлорида калия (%) в исходной смеси.

11

12. К раствору, содержащему 70 г перхлората натрия в 100 мл воды, прибавили раствор, содержащий 40 г хлорида калия в 100 мл воды (растворимость перхлората калия при  $25^\circ\text{C}$  равна 1,3).

### Занятие 7. Переходные элементы. Ч.1.

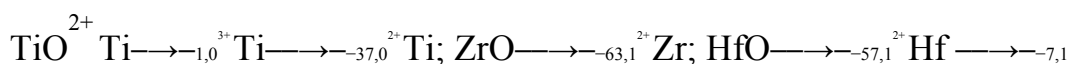
Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: переходные металлы IIIB–VIIB групп; особенности строения атомов, внутренняя и вторичная периодичности; лантаноидное сжатие; структура и свойства простых веществ, взаимодействие с неметаллами, кислотами, щелочами; оксиды и гидроксиды; многообразие степеней окисления ванадия и марганца; ОВР; оксокатионы и оксоанионы; изополи- и гетерополисоединения; соединения с кластерной структурой.

Упражнения и задачи:

1. Используя ТКП опишите строение иона  $[\text{TaF}_6]^{2-}$ , укажите геометрическую форму иона, магнитные свойства.

2. Рассмотрите кислотно-основные свойства диоксида титана на примере взаимодействия с дисульфатом и карбонатом калия при сплавлении. Составьте уравнения гидролиза сульфата титана в холодной и горячей воде. Как должна изменяться активность в ряду  $\text{TiO}_2 - \text{TiO}(\text{OH})_2 - \text{Ti}(\text{OH})_4$ ? Какая реакция используется в анализе для определения титана в растворах?

3. Используя диаграммы Латимера:



объясните, почему  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  при обычных условиях не взаимодействуют водой и разбавленными кислотами, а в присутствии фторид-ионов растворяются даже в уксусной кислоте? Почему металлы легче всего растворяются в смеси азотной и плавиковой кислот? Могут ли ионы  $\text{Ti}^{2+}$  существовать в водном растворе? Составьте уравнения реакций.

4. Осуществите превращения:  $\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VOCl}_2 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{VOSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_3$ .

5. Ниобий и тантал при обычных условиях практически не взаимодействуют с водой и кислотами, но растворяются в плавиковой кислоте или ее смеси с азотной кислотой. При взаимодействии ниобия с 30%-ной HF образуется комплексный ион  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ , при увеличении концентрации HF могут быть получены  $[\text{NbF}_6]^-$  и  $[\text{NbF}_7]^{2-}$ . Оксиды ниобия и тантала также взаимодействуют с плавиковой кислотой. Составьте уравнения реакций.

6. Какой из двух восстановителей – магний или алюминий – можно использовать для получения гафния из его оксида при 1200 К?

7. Какую массу антимонита, содержащего 75% сульфида сурьмы (III), необходимо взять для получения 1 т сурьмы путем обжига антимонита и последующего восстановления образующегося двойного оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  углем.

Практический выход 1-й реакции 60%, 2-й – 100%.

12

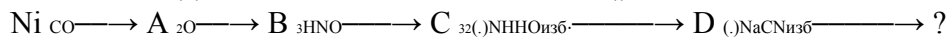
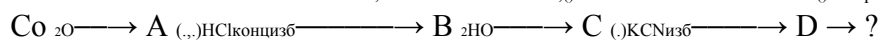
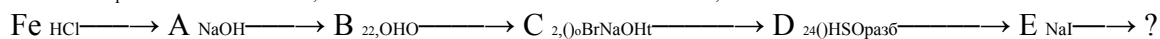
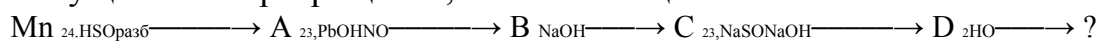
### Занятие 8. Переходные элементы. Ч.2.

Теоретические вопросы для предварительной подготовки к занятию: металлы семейств железа и платины, подгрупп меди и цинка; строение атомов; структура и свойства простых веществ, полиморфизм железа; взаимодействие с неметаллами, кислотами, щелочами; оксиды и гидроксиды; комплексные соединения; разделение платиновых металлов;

Упражнения и задачи:

1. Объясните строение ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Какой из них имеет более интенсивную окраску и почему?

2. Осуществите превращения, назовите вещества:



Для комплексов кобальта и никеля отметьте окраску. Направление ОВР в данных схемах превращений подтвердите значениями  $\phi^\circ$ .

3. Приведите качественные реакции на железо, кобальт и никель в растворах.

4. Изменится ли окраска раствора роданидного комплекса железа (+3) при добавлении к нему избытка фторида калия; цианида калия? Объясните причины. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в 0,1 М растворе гексафтороферрата (III) калия.

5. Образуется ли осадок при сливании растворов 0,001 М  $\text{CoCl}_2$  и 0,01 М  $\text{NaOH}$ ?

6. Возможно ли окисление гидроксида кобальта (+2) пероксидом водорода, бромом (среда щелочная)? Составьте полуреакции.

7. Определите массы пиролюзита (85 %  $\text{MnO}_2$ ) и магнетита (95 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), необходимых для выплавки 1 т ферромарганца (60% Mn) путем восстановления оксидов коксом. Практический выход сплава – 90 %.

8. Опишите строение молекулы гексакарбонила ванадия; укажите тип гибридизации, геометрическую форму молекулы, магнитные свойства.

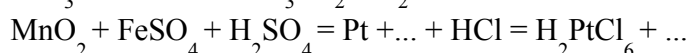
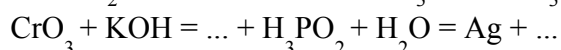
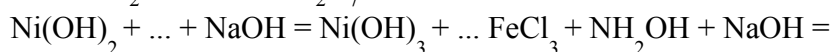
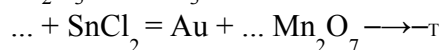
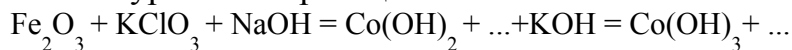
9. На основе ВС опишите строение молекулы  $\text{OsO}_4$ , укажите тип гибридизации, геометрическую форму молекулы.

10. Определите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

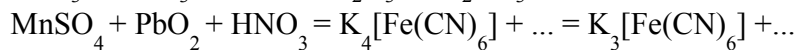
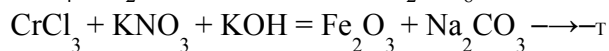
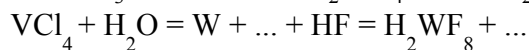
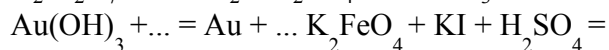
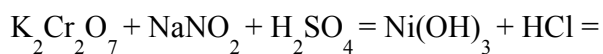
11. Могут ли в растворе существовать одновременно ионы:  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ ?  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^-$ ? Какие комбинации невозможны и почему? Подтвердите ответ на основе значений ОВ-потенциалов.

12. Какой объем такого 20%-ного раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,19$ ) можно получить при электролизе раствора хлорида калия в течение суток, если сила тока 40 А и выход по току 90%? Написать схемы электродных процессов и общую реакцию электролиза.

13. Дописать уравнения реакций:



13



14. Определите массу молибденита, содержащего 8% примесей, необходимого для получения 1 т молибдена, если выход реакции обжига 90% (выход второй реакции – наиболее вероятной – принять за 100%).