

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

**Неорганическая химия:
вопросы и задачи по химии элементов**

Учебное пособие
для студентов 1 курса Института химии СГУ

Саратов 2012

Авторы-составители:
Ирина Владимировна Кузнецова
Сергей Сергеевич Хмелев

Пособие предназначено для самостоятельной подготовки к практическим занятиям по дисциплине «Неорганическая химия» студентов 1 курса Института химии направления «Химия». Может быть полезно также студентам, обучающимся по направлениям «Химическая технология» и «Техносферная безопасность».

Работа представлена в авторской редакции.

© Кузнецова И. В., Хмелев С.С., 2012

Содержание

Предисловие

1. Химия p-элементов VII группы Периодической системы.....	5
2. Химия p-элементов VI группы периодической системы	11
Кислород.....	11
Сера, Селен, Теллур	16
3. Химия p-элементов V группы Периодической системы.....	23
Азот	23
Фосфор.....	28
Мышьяк, Сурьма, Висмут.....	332
4. Химия p-элементов IV группы Периодической системы	36
Углерод.....	366
Кремний.....	41
Германий, Олово, Свинец.....	455
5. Химия p-элементов III группы Периодической системы.....	50
Бор.....	511
Алюминий, Галлий, Индий, Таллий.....	51
6. Химия s-элементов II группы Периодической системы	52
7. Химия s-элементов I группы Периодической системы.....	52
8. Химия d-элементов Периодической системы.....	53
Редкоземельные элементы.....	53
Титан, цирконий, гафний.....	54
Ванадий, Ниобий, Тантал	554
Хром, Молибден, Вольфрам.....	55
Марганец, Технеций, Рений	609
Железо, Кобальт, Никель.....	63
Платиновые металлы.....	688
Медь, Серебро, Золото	688
Цинк, Кадмий, Ртуть	72
9. Перечень основной и дополнительной литературы.....	74

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие предназначено для состоятельной подготовки к практическим занятиям по неорганической химии студентов Института химии, обучающихся по направлению 020100 «Химия» (бакалавриат).

Целью изучения дисциплины «Неорганическая химия» является экспериментальное исследование и теоретическая интерпретация строения и свойств всех элементов и всех их соединений за исключением углеводов и большинства их производных. Поэтому на практических занятиях студенты должны научиться:

- записывать электронные конфигурации атомов в основном и возбужденном состоянии всех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева и предсказывать возможные валентные состояния и степени окисления;
- объяснять характер изменения основных атомных характеристик (атомных и ионных радиусов, энергий ионизации, электроотрицательности) и иллюстрировать изменение металлических и неметаллических свойств в группах и периодах; на основании этих данных предсказывать тип химической связи в кислородных соединениях и их кислотно-основные свойства;
- иллюстрировать изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств неорганических веществ в группах и периодах и с ростом степени окисления;
- использовать для сравнительной оценки реакционной способности связей в молекулах их основные характеристики: энергию, длину и кратность;
- устанавливать корреляции между строением и свойствами ковалентных соединений;
- оценивать термодинамическую возможность протекания реакций в водных растворах, газовой и твердой фазах на основании закона Гесса, уравнения Гиббса, по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и константы равновесия и предсказывать направление их преимущественного протекания;
- описывать кислотно-основные равновесия и равновесия реакций комплексообразования по величинам констант диссоциации, произведения растворимости и констант устойчивости и предсказывать направление их преимущественного протекания.

1. Химия p-элементов VII группы Периодической системы

Общая характеристика p-элементов VII группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Основные типы химической связи. Прогноз свойств соединений элементов VII группы. Особенность химии фтора. Проявление вторичной периодичности и причины неустойчивости соединений брома в степени окисления +7.

Особенность группы: преобладание неметаллических свойств.

Распространенность и нахождение галогенов в природе. Получение в лаборатории и промышленности.

Строение молекул галогенов. Изменение величины энергии связи галоген – галоген и химической активности в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - J_2$. Причины отсутствия корреляции. Влияние изменения межмолекулярных взаимодействий на агрегатное состояние простых веществ.

Химические свойства. Взаимодействие с металлами и неметаллами. Сравнительная характеристика растворения в воде и водных растворах щелочей. [Термодинамические и кинетические характеристики взаимодействия галогенов с водой. Влияние концентрации протонов на смещение равновесия в водных растворах галогенов.] Межгалогидные взаимодействия в газовой фазе, воде и водных растворах щелочей.

Галогеноводороды. Получение в промышленности и лаборатории. Строение молекул (энергия связи, длина связи). Изменение прочности и типа связи в ряду $HF - HCl - HBr - HI$. Галогеноводородные кислоты. Особенности строения фтороводородной кислоты. Сравнительная характеристика кислотных и восстановительных свойств в ряду $HF - HCl - HBr - HI$.

Общая характеристика оксидов галогенов (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , Br_2O , J_2O_5). Строение молекул (энергия связи, длина связи, валентный угол). Термодинамическая и кинетическая устойчивость. Взаимодействие оксидов с водой.

Кислородсодержащие кислоты хлора: хлорноватистая, хлористая, хлорноватая, хлорная и их соли. Получение. Строение молекул и ионов. Валентность, координационное число, степень окисления, тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома. Устойчивость кислот и их солей. Важнейшие химические свойства. Сравнительная характеристика кислотных и окислительных свойств в ряду $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$.

Кислородсодержащие кислоты брома и иода. Причины неустойчивости кислородных кислот и оксидов брома. Амфотерность иодноватистой кислоты. Иодная кислота и ее гидратные формы. Взаимное вытеснение галогенов из кислородсодержащих соединений.

Сравнительная характеристика устойчивости, кислотных и окислительных свойств кислородсодержащих кислот галогенов в степенях окисления +1, +3, +5 и +7.

Вопросы к семинару:

1. Приведите возможные лабораторные и промышленные способы получения галогенов.

а) Рассчитайте ЭДС реакции взаимодействия дихромата калия с соляной кислотой и сделайте вывод о возможности ее протекания в стандартных условиях. Рассчитайте ЭДС при различных концентрациях дихромата и соляной кислоты. Какие условия благоприятствуют протеканию этой реакции? С чем связано влияние температуры – с зависимостью ЭДС от температуры или с зависимостью скорости от температуры?

б) Почему при получении иода окислением иодидов свободный иод часто не выделяется из раствора? Как этот факт связан с количеством вводимого окислителя?

в) Почему при получении брома используют дешевый хлор, а при получении иода – более дорогой нитрит натрия?

г) Какой галоген нельзя получить химическим путем и почему?

2. Как изменяются значения межъядерных расстояний и энергий связи в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$ и чем это объясняется? Сопоставьте характер изменения этих значений с изменением химической активности в этом ряду, используя значения $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций $H_2 + X_2 = 2HX$.

3. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства галогенов:

а) приведите значения энергий сродства к электрону молекул галогенов;

б) приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов галогенов;

в) сопоставьте характер изменения значений энергии сродства к электрону и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов галогенов; как изменяется их окислительная активность?

г) пользуясь значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, какие реакции будут протекать при сливании водных растворов: сероводородной и бромной воды; хлорной и иодной воды.

4. Охарактеризуйте кислотные свойства галогенводородных кислот:

а) приведите значения ΔH_f° , энергии связи и степени диссоциации галогенводородов;

б) проанализируйте термическую устойчивость и силу кислот в ряду HF – HCl – HBr – HI; сформулированный вывод сопоставьте со значениями констант диссоциации соответствующих кислот;

в) почему формулу плавиковой кислоты записывают как HF и как H₂F₂? Почему в водном растворе плавиковой кислоты образуются ионы HF₂⁻, но не H₂F⁺? В чем заключается своеобразие химических связей в ионе HF₂⁻?

5. Охарактеризуйте восстановительные свойства галогенид-ионов:

а) рассмотрите характер и причины изменения восстановительной способности в ряду галогеноводородов; ответ подтвердите соответствующими уравнениями химических реакций;

б) концентрированная соляная кислота обладает восстановительными свойствами; характерны ли восстановительные свойства для растворов ее солей?

6. Рассмотрите строение оксокислот хлора, объясните их свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) как меняется степень окисления, валентность и координационное число хлора в кислотах HClO – HClO₂ – HClO₃ – HClO₄? Какова геометрия этих молекул?

б) как и почему меняется устойчивость в ряду кислот HClO – HClO₂ – HClO₃ – HClO₄? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

в) как и почему меняется устойчивость соединений при переходе от кислот к соответствующим солям? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

г) как и почему меняется сила кислот в ряду HClO – HClO₂ – HClO₃ – HClO₄? В подтверждение ответа приведите соответствующие значения констант диссоциации.

д) как и почему меняются окислительные свойства в ряду HClO – HClO₂ – HClO₃ – HClO₄? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

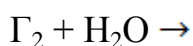
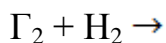
7. Как и почему меняются устойчивость, окислительные и кислотные свойства в ряду кислот $\text{HClO}_3 - \text{HIO}_3$? Какими справочными данными Вы можете подтвердить Ваш вывод? Приведите соответствующие уравнения реакций.

8. Как и почему меняются устойчивость, окислительные и кислотные свойства в ряду кислот $\text{HClO}_4 - \text{HIO}_4$? Какими справочными данными можно подтвердить Ваш вывод? Приведите соответствующие уравнения реакций.

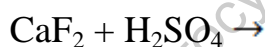
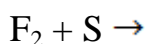
Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

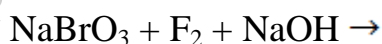
общие реакции Cl, Br, J:



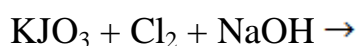
реакции F:



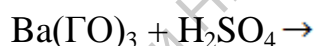
реакции Br:



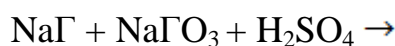
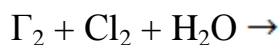
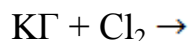
реакции J:



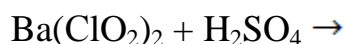
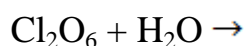
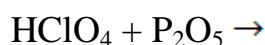
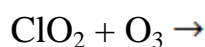
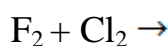
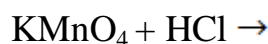
общие реакции Cl, Br:

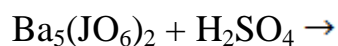


общие реакции Br, J:



реакции Cl:





Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Как объяснить разное агрегатное состояние галогенов в стандартных условиях и наблюдаемую закономерность в изменении температур плавления и кипения при переходе от фтора к астату?

2. Выделите отличительные свойства фтора и его соединений от свойств остальных галогенов.

3. В чем проявляются признаки металличности в физических и химических свойствах иода? Обладают ли металлическими свойствами бром и астат?

4. Если аналогично ряду напряжений металлов составить ряд активностей неметаллов, то в какой последовательности должны располагаться в нем галогены?

5. Константы гидролиза галогенов имеют следующие значения:

	Cl_2	Br_2	I_2
K_h	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-13}$

а) Напишите уравнение реакции и выражение константы равновесия реакции взаимодействия галогенов с водой. Рассчитайте концентрации ионов $[\text{Г}^-]$, если концентрации $[\text{Г}_2]_{\text{гидр}}$ соответственно равны 0,061; 0,21 и 0,0013 моль/л. Чему равна полная растворимость галогенов в воде. Полученные значения сопоставьте с табличными данными для 20 °С: Cl_2 – 229,9 мл/ 100 г H_2O ; Br_2 – 3,58 г и I_2 – 0,03 г в 100 г воды.

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 окислительно-восстановительных потенциалов систем $\text{Hal}_2 + 2e = 2\text{Hal}^-$ и $1/2 \text{O}_2 (\text{газ}) + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ_{298} = 1,23 \text{ В}$)

6. Как значение эффективного заряда на атоме кислорода (δ_0) будет влиять на прочность связи Н–О и как это должно отражаться на изменении силы оксокислот хлора? Ответ сопоставьте со значениями $K_{\text{дис}}$ этих кислот.

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

7. Какие из перечисленных факторов позволяют объяснить ослабление окислительной активности в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$: изменение пространственной конфигурации молекул; увеличение кратности связи О – Cl; увеличение стабильности положительной степени окисления атома хлора в молекуле кислоты?

8. Хлорноватистая кислота HClO практически не диссоциирует на H^+ и ClO^- ($K_a = 3,5 \cdot 10^{-8}$), а распадается на HCl и атомарный кислород. Предложите возможные объяснения этому факту.

9. Объясните изменение устойчивости следующих кислородных соединений хлора, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) почему HClO_3 в свободном состоянии не существует, а KClO_3 вполне устойчив?

б) почему KClO_4 разлагается около 400°C , HClO_4 и Cl_2O_7 при нагревании взрываются, разбавленные растворы HClO_4 вполне стабильны, а Cl_2O_7 термически устойчив?

10. Как изменяется устойчивость, окислительные и кислотные свойства в ряду кислот $\text{HBrO} - \text{HBrO}_2 - \text{HBrO}_3$ и $\text{HJO} - \text{HJO}_3 - \text{HJO}_4$? Какими справочными данными Вы можете подтвердить Ваш вывод? Приведите соответствующие уравнения реакций.

11. Как изменяется устойчивость, окислительные и кислотные свойства в ряду кислот $\text{HClO} - \text{HJO}$? Какими справочными данными Вы можете подтвердить Ваш вывод? Приведите соответствующие уравнения реакций.

12. Какие из перечисленных факторов позволяют объяснить изменение состава молекул кислот от HClO_4 к H_5IO_6 : увеличение радиуса атома; увеличение характерного координационного числа атома; уменьшение энергии π -связи между атомами галогена и кислорода; влияние вакантных $(n-2)f$ атомных орбиталей у иода; изменение типа гибридизации валентных орбиталей атома галогена?

13. Объясните, почему бром и астат в степени окисления +7 образуют мало стабильные соединения.

14. Составьте ряд устойчивости оксидов галогенов. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

15. Молекула ClO_2 является свободным радикалом с одним не спаренным электроном, но в отличие от аналогичного свободного радикала NO_2 она не проявляет тенденции к димеризации. Почему?

2. Химия p-элементов VI группы периодической системы

Общая характеристика p-элементов VI группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Прогноз свойств соединений элементов VI группы. Особенность химии кислорода. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Основные типы химической связи.

Особенность группы: преобладание неметаллических свойств, проявление первых признаков металличности у теллура.

Кислород

Распространенность и нахождение кислорода в природе. Получение в лаборатории и промышленности.

Строение молекулы кислорода (метод МО). Порядок, длина и энергия связи, парамагнетизм кислорода. Устойчивость и реакционная способность молекулярного кислорода. Энергия двойной и ординарной связи кислород – кислород. Сопоставление с энергиями связи углерод – углерод. Причины неустойчивости σ -связи кислород – кислород и кислород – фтор в молекулах пероксида водорода и фторида кислорода.

Оксиды. Классификация оксидов. Закономерности в изменении типа химической связи и кислотно-основных свойств в группах и периодах.

Пероксид водорода. Строение иона O_2^{2-} (метод МО). Строение молекулы (энергия связи, длина связи, валентные углы, дипольный момент). Термодинамическая неустойчивость. Физические свойства. Кислотные и окислительные свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и влияние среды на окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода.

Озон. Строение молекулы (энергия связи, длина связи, валентные углы, дипольный момент). Физические свойства. Устойчивость и реакционная способность. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов с сравнение окислительных свойств кислорода, пероксида водорода и озона. Озониды.

Вопросы к семинару:

1. Объясните закономерность изменения энергий ординарной связи:

	O – O	S – S	Se – Se	Te – Te
$E_{св}$, кДж/моль	144	266	192	153

2. Приведите лабораторные способы получения кислорода.

а) Вычислите реакций разложения 1 моль $KClO_3$ (к) и Na_2SO_4 (к) до молекулярного кислорода и KCl и Na_2SO_3 , соответственно. Какое из этих соединений менее устойчиво к нагреванию и может быть использовано для получения кислорода?

б) К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся реакции термоллиза $KClO_3$, $KMnO_4$ и KNO_3 ?

3. С какими простыми веществами кислород непосредственно не соединяется?

4. Рассмотрите строение пероксида водорода и объясните его свойства:

а) постройте энергетическую диаграмму орбиталей и приведите электронную конфигурацию для основного состояния молекулярного иона O_2^{2-} ;

б) какова устойчивость пероксида водорода и пероксидов металлов? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

в) приведите ионно-электронные уравнения и соответствующие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окисления перок-

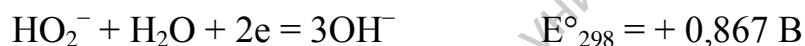
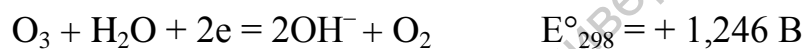
сида водорода в кислой и щелочной средах. В какой среде пероксид водорода является более сильным восстановителем?

г) приведите ионно-электронные уравнения и соответствующие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов восстановления пероксида водорода в кислой и щелочной средах. В какой среде пероксид водорода является более сильным окислителем?

5. Чем обусловлена аллотропия кислорода? Обсудите строение молекулы озона. Приведите $\Delta G_{f, 298}^{\circ}(\text{O}_3)$? Какие условия и почему необходимы для получения озона из кислорода?

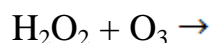
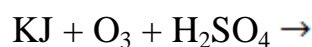
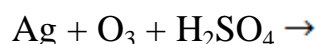
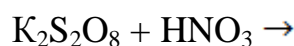
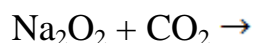
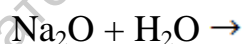
6. Сравните окислительную активность атомарного кислорода, O_3 , O_2 и H_2O_2 на основании значений E° соответствующих полуреакций. Оцените термодинамическую вероятность протекания реакций взаимодействия этих веществ с растворами хлорида, бромида и иодида калия.

Приложения:



Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Охарактеризуйте возможные валентные состояния и степени окисления кислорода.

а) Могут ли атомы кислорода иметь положительные степени окисления +1; +2; выше, чем +2?

б) Могут ли ионы O^- и O_2^{2-} существовать в газообразном состоянии и входить в решетку твердых оксидов? (При ответе учесть величины сродства к первому и второму электронам, которые соответственно равны 1,48 и -7,3 эВ).

2. Известно, что при определенных условиях кислород может окислять благородные металлы. Какие это условия?

3. Проанализируйте характер изменения значений эффективного заряда на атоме кислорода в оксидах элементов II и III периодов:

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
δ_0 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_0 0,81–	0,42–	0,31–	0,23–	0,13–	0,06–	0,01–

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

б) Приведите примеры реакций, характерных для основных, амфотерных и кислотных оксидов.

в) Составьте уравнения реакций и вычислите $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ 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 . Сформулируйте вывод о характере изменения кислотно-основных свойств оксидов элементов III периода.

4. Исходя из значений эффективного заряда на атоме кислорода δ_0 , сопоставьте свойства оксидов элементов II и III периодов:

	BeO/Al_2O_3	B_2O_3/SiO_2	CO_2/P_2O_5	N_2O/SO_3
δ_0	0,35–/0,31–	0,24–/0,23–	0,11–/0,13–	0,05–/0,06–

Какой вид периодичности свойств проявляется у элементов каждой указанной пары? Ответ проиллюстрируйте уравнениями однопипных реакций.

5. На основании длин связей d_{O-O} в молекулах:

	KO_2	BaO_2
d_{O-O} , нм	0,128	0,149

определите, какое соединение является пероксидом, а какое надпероксидом.

6. Напишите уравнения реакций гидролиза пероксидов и надпероксидов.

7. Разложение пероксида водорода может быть представлено двумя уравнениями: $H_2O_2 = H_2 + O_2$ и $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Термодинамически обоснуйте наиболее вероятный путь разложения.

8. Пероксид водорода в обычных условиях – жидкость, имеет сравнительно высокую температуру кипения, хорошо смешивается с водой, является хорошим ионизирующим растворителем. Какие из перечисленных факторов обуславливают эти свойства:

а) относительная молекулярная масса H_2O_2 равна 19;

б) дипольный момент молекулы равен 2,1D;

в) $\Delta H_{f298}^\circ(H_2O_{2(ж)}) = -187,8$ кДж/моль; $\Delta H_{f298}^\circ(H_2O_{2(г)}) = -137,0$ кДж/моль;

г) молекула имеет угловое пространственное строение;

д) молекулы образуют межмолекулярные связи.

9. Почему разбавленные растворы пероксида водорода более устойчивы, чем концентрированные? Какие частицы присутствуют в водном растворе пероксида водорода? Как они называются и какое имеют строение? Как можно доказать наличие этих частиц в растворе?

10. Для получения озона из пероксодисульфата калия можно использовать концентрированные азотную и серную кислоты. Составьте соответствующие уравнения реакций. Обсудите возможный химизм, преимущества и недостатки каждой из реакций.

11. Какая вода – оксид протия, оксид дейтерия (тяжелая вода) или оксид трития (сверхтяжелая вода) – имеет наибольшую температуру кипения и наименьшую температуру замерзания?

Сера, Селен, Теллур

Распространенность и нахождение в природе. Получение. Аллотропные (и полиморфные) модификации серы, термодинамическая устойчивость. Физические и химические свойства серы, селена и теллура.

Сероводород. Получение. Строение молекулы (энергия связи, длина связи, валентный угол, дипольный момент). Сравнение со строением воды, селеноводорода и теллуrowодорода. Физические и химические свойства. Водный раствор сероводорода. Константы диссоциации и кислотные свойства. Сульфиды металлов. Получение в лаборатории. Производство растворимости и условия растворения осадков в растворах кислот. Восстановительные свойства сульфидов. Сравнительная характеристика кислотных и восстановительных свойств в ряду $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$.

Сульфаны. Получение, физические и химические свойства. Влияние длины цепи на кислотные свойства сульфанов. Персульфиды. Окислительно-восстановительные свойства.

Оксиды серы, селена, теллура (IV). Получение. Строение молекулы SO_2 (энергия связи, длина связи, валентный угол, дипольный момент). Устойчивость. Физические и химические

свойства. Водный раствор оксида серы (IV). Константа протолитического равновесия и кислотные свойства. Сульфиты. Устойчивость сернистой кислоты и сульфатов. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: зависимость окислительно-восстановительных свойств от кислотности среды. Тионилхлорид – хлорангидрид "сернистой кислоты". Получение. Строение молекулы. Физические и химические свойства. Селенистая и теллуристая кислоты. Важнейшие свойства. Сравнительная характеристика устойчивости, кислотных и окислительно-восстановительных свойств в ряду соединений $\text{S(IV)} - \text{Se(IV)} - \text{Te(IV)}$.

Оксиды серы, селена, теллура (VI). Получение. Строение молекулы SO_3 (в газовой, жидкой и твердой фазах). Устойчивость. Физические и химические свойства.

Серная кислота. Нитрозный и контактный способы получения серной кислоты. Строение молекулы (валентность, координационное число, степень окисления, тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома). Строение сульфат-иона. Влияние природы катиона на термическую устойчивость сульфатов. Константы диссоциации и кислотные свойства разбавленной серной кислоты. Окислительные свойства концентрированной серной кислоты. Серная кислота как дегидратирующий агент.

Полисерные кислоты. Олеум. Влияние длины цепи на устойчивость и кислотные свойства полисерных кислот.

Тиосерная, амидосерная, пероксомоносерная, фторсульфоновая кислоты как продукты замещения атома кислорода и гидроксогруппы серной кислоты. Строение молекул. Сравнительная характеристика устойчивости и кислотных свойств. Пероксодисерная кислота и ее соли. Характерные химические реакции. Получение кислот и их солей.

Сравнительная характеристика кислотных и окислительных свойств серной, селеновой и теллуровой кислот. Проявление вторичной периодичности в свойствах кислородных кислот элементов подгруппы серы.

Вопросы к семинару:

1. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства серы:

а) приведите примеры реакций взаимодействия серы с простыми и сложными веществами. В каких реакциях сера играет роль окислителя; восстановителя?

б) возможно ли диспропорционирование серы, и какие условия должны благоприятствовать его протеканию?

б) какие реакции протекают при обычной температуре; при нагревании? Какова химическая активность элементной серы?

г) может ли сера окисляться азотной кислотой до оксида серы (IV); серной кислоты? Каковы при этом продукты восстановления азотной кислоты? Ответ подтвердите расчетом.

2. Охарактеризуйте восстановительные свойства сероводорода:

а) напишите два уравнения реакций горения газообразного сероводорода;

б) напишите уравнение реакции окисления сероводородной воды кислородом воздуха;

в) как и почему меняются окислительные свойства при переходе от сероводорода к сульфидам металлов? Рассмотрите отношение сульфидов металлов в растворе и твердой фазе к кислороду воздуха.

г) сравните восстановительные свойства сероводорода и сульфид-ионов в газообразном состоянии и в водном растворе.

3. Сравните устойчивость и кислотные свойства H_2O_2 и H_2S_n :

а) рассмотрите строение полисульфанов; укажите максимально возможное значение n;

б) как и почему меняется устойчивость и кислотные свойства полисульфанов с увеличением длины цепи?

в) объясните, почему H_2S_n получают при вливании раствора полисульфида металла в избыток сильно охлажденного концентрированного раствора соляной кислоты; что будет наблюдаться, если изменить порядок сливания?

г) как и почему меняется устойчивость и кислотные свойства в ряду $H_2O_2 - H_2S_2$?

д) какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляют дисульфиды металлов? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

4. Опишите, что происходит при растворении $SO_2(г.)$ в воде:

а) приведите уравнения реакций протолитических равновесий в водном растворе оксида серы (IV); укажите условия их смещения.

б) как называют водный раствор SO_2 , и в чем заключается условность этого названия?

в) почему в выражение для первой константы диссоциации сернистой кислоты входит концентрация растворенного сернистого газа? Обсудите кислотные свойства сернистой кислоты.

5. Рассмотрите строение серной кислоты и сульфат-иона, объясните их свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) чему равны координационное число, валентность и степень окисления серы? Укажите тип гибридизации атомных орбиталей серы. Какова геометрия молекулы серной кислоты и сульфат-иона? Какова устойчивость серной кислоты и ее солей?

б) приведите графическую формулу дисерной и трисерной кислот. Объясните многообразие образуемых серой кислот.

в) на какой атом возможно замещение атомов кислорода в сульфат- и полисульфат-ионах? Назовите соответствующие кислоты и укажите их основность. Каково их строение и устойчивость? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

г) на какие атомы или группы атомов возможно замещение гидроксогруппы в серной кислоте? Назовите соответствующие кислоты и укажите их основность. Каково их строение и устойчивость? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

д) назовите самый устойчивый ион и самую неустойчивую молекулу из рассмотренных Вами соединений.

6. Охарактеризуйте кислотные свойства кислородных кислот серы (VI):

а) напишите уравнения реакций диссоциации серной кислоты и приведите соответствующие им значения констант диссоциации;

б) напишите уравнения реакций диссоциации тиосерной кислоты и приведите соответствующие им значения констант диссоциации;

в) напишите уравнение реакции диссоциации фторсульфоновой кислоты и приведите соответствующее значение константы диссоциации;

г) назовите самую сильную из кислородных кислот серы (VI) и аргументируйте свой выбор;

д) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотные свойства серной кислоты.

7. Охарактеризуйте окислительные свойства серной кислоты:

а) приведите значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала восстановления сульфат-иона до сероводорода. Какие восстановители могут быть для этого использованы? В подтверждение ответа напишите полные уравнения химических реакций.

б) приведите значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала восстановления сульфат-иона до серы. Какие восстановители могут быть для этого использованы? В подтверждение ответа напишите полные уравнения химических реакций.

в) приведите значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала восстановления сульфат-иона до оксида серы (IV). Какие восстановители могут быть для этого использованы? В подтверждение ответа напишите полные уравнения химических реакций,

г) рассчитайте концентрацию серной кислоты, выше которой серная кислота восстанавливается за счет SO_4^{2-} , а ниже которой – за счет H^+ .

8. Охарактеризуйте окислительные свойства пероксокислот серы, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) рассмотрите строение пероксомоносерной и пероксодисерной кислот. Какая из них более устойчива и почему?

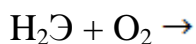
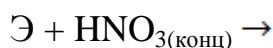
б) какая из кислот обладает более сильными окислительными свойствами?

в) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих окислительные свойства пероксокислот и пероксосульфатов.

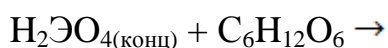
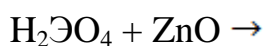
Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

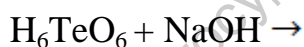
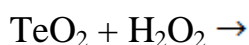
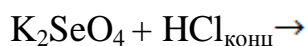
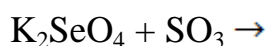
общие реакции S, Se, Te:



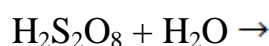
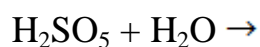
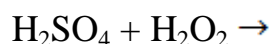
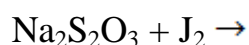
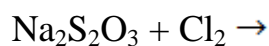
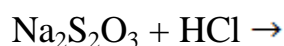
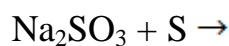
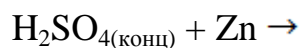
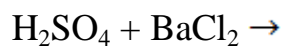
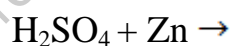
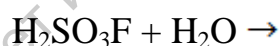
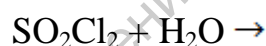
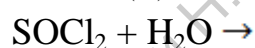
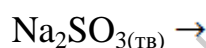
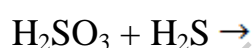
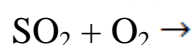
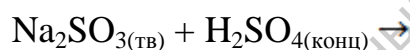
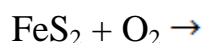
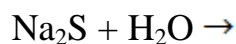
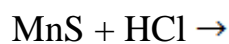
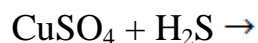
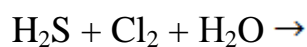
общие реакции S, Se:



общие реакции Se, Te:



реакции S:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Охарактеризуйте возможные валентные состояния и степени окисления серы.

2. Чем объяснить склонность серы к образованию гомоцепей? В каких условиях могут существовать двухатомные молекулы серы? Предскажите их электронное строение и магнитные свойства.

3. Если аналогично ряду напряжений металлов составить ряд активностей неметаллов, то в какой последовательности должны располагаться в нем галогены и халькогены?

4. Приведите возможные лабораторные способы получения сероводорода. Предложите способ его очистки и осушки.

5. Вычислите рН и молярную концентрацию насыщенного водного раствора сероводорода, если растворимость H_2S составляет 0,378 г в 100 г раствора при 20 °С. Плотность раствора принять равной $\rho = 1$ г/см³. При какой температуре – 0 или 20 °С – растворимость сероводорода будет больше? Дайте логическое объяснение Вашему выводу. Ответ сопоставьте со справочными данными.

6. Иногда увеличение кислотности в ряду $H_2O - H_2Te$ объясняется следующим образом: при переходе от H_2O к H_2Te увеличивается радиус отрицательного иона, а чем больше радиус, тем меньшая энергия требуется для отрыва положительно заряженного иона водорода от молекулы и тем в большей степени идет диссоциация молекул, В чем недостаток подобного объяснения? Дайте более правильное объяснение увеличению кислотности в этом ряду.

7. Существует ли аналогия в закономерностях изменения свойств в рядах халькогеноводородов и галогеноводородов?

8. По величинам стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования газообразных SO_2 и SO_3 следует предположить, что при окислении серы должен образовываться триоксид? Почему в реальных условиях образуется диоксид?

9. Рассчитайте константу равновесия реакции $SO_2 + O_2 \rightleftharpoons SO_3$ при 298 и 773 К и сформулируйте вывод о степени, ее обратимости. Как можно увеличить

выход оксида серы (VI)? Назовите вещества, которые могут необратимо окислить SO_2 до SO_3 ?

10. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства оксида серы (IV) в различных средах. Какие свойства в целом преобладают у SO_2 ?

11. Охарактеризуйте термодинамическую устойчивость газообразной и твердой модификаций SO_3 ?

12. Охарактеризуйте устойчивость тиосерной кислоты и тиосульфатов.

а) какова термическая устойчивость кристаллического тиосульфата натрия?

б) известно что тиосульфат-ион в сильноокислой среде распадается с образованием диоксида серы и элементной серы, а в сильнощелочной среде – с образованием сульфат- и сульфид-ионов. Объясните это различие.

в) почему при обработке тиосульфата натрия хлорной водой может выпасть осадок? Каков его состав?

г) какие продукты образуются при взаимодействии водных растворов тиосульфата натрия и брома; тиосульфата натрия и иода? Каков возможный химизм этих реакций?

13. Напишите общую структурную формулу молекул политионовых кислот. Какие свойства – окислительные или восстановительные – для них более характерны?

14. Рассмотрите строение и устойчивость оксохлоридов серы (IV) и (VI). Напишите уравнения гидролиза и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.

15. Назовите соединение, в котором сера проявляет максимальное координационное число. Охарактеризуйте его устойчивость и химическую активность.

16. Для качественного обнаружения ионов SO_4^{2-} в присутствии SO_3^{2-} к исследуемому раствору добавляют раствор SrCl_2 , к полученной суспензии приливают раствор BaCl_2 , а затем HNO_3 (разб.). Наличие осадка в конечном растворе указывает на присутствие SO_4^{2-} . Дайте химическое обоснование этого способа анализа.

17. Для качественного обнаружения ионов SO_3^{2-} в присутствии SO_4^{2-} к исследуемому раствору приливают раствор SrCl_2 к полученной суспензии добавляют HCl (разб), а затем по каплям раствор KJ_3 . Обесцвечивание раствора указывает

на присутствие ионов SO_3^{2-} . Дайте химическое обоснование этого способа анализа.

18. Предложите способы химической идентификации ионов S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии в водном растворе.

3. Химия p-элементов V группы Периодической системы

Общая характеристика p-элементов V группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Прогноз свойств соединений элементов V группы: особенность химии азота; общность химии фосфора и мышьяка; сурьмы и висмута. Эффект инертной пары: влияние $6s^2$ электронной конфигурации на устойчивость валентных состояний висмута.

Особенность группы: ярко выраженный переход от свойств типичного неметалла к свойствам металла.

Азот

Нахождение азота в природе. Строение молекулы азота (метод МО). Порядок, длина и энергия связи. Химическая инертность молекулярного азота, эндотермичность бинарных соединений азота. Энергия ординарной и двойной связи азот – азот, сопоставление с энергиями связи углерод – углерод. Причины неустойчивости связей азот – азот и азот – кислород в молекулах гидразина, гидроксиламина, оксида азота (III) и оксида азота (V).

Физические свойства и получение азота в лаборатории и промышленности. Применение молекулярного азота.

Аммиак. Строение молекулы: энергия связи, длина связи, валентный угол и гибридное состояние валентных орбиталей, электронодонорные свойства аммиака; дипольный момент и прочность водородных связей. Основные типы химических реакций: окисления, замещения, присоединения. Водный раствор аммиака. Основные свойства водного раствора аммиака. Константа протолитического равновесия. Соли аммония. Гидролиз солей аммония. Кислотно-основной и окислительно-восстановительный термолиз солей аммония. Термодинамика образования аммиака из простых веществ. Получение аммиака в лаборатории и промышленности.

Ионные и ковалентные нитриды. Получение. Устойчивость. Гидролиз нитридов металлов и галогенидов азота.

Гидразин, гидроксилламин. Термодинамическая неустойчивость молекул. Строение молекул. Физические свойства. Основные типы химических реакций: присоединения, окисления, восстановления. Основные свойства водных растворов гидразина и гидроксилламина. Константы протолитического равновесия. Гидролиз солей. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: зависимость окислительно-восстановительных свойств от кислотности среды. Сравнение основных и восстановительных свойств в ряду аммиак – гидразин – гидроксилламин.

Азотистоводородная кислота. Строение молекулы. Физические и химические свойства. Азиды. Получение. Применение.

Оксиды азота N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 . Строение молекул и закономерности в изменении свойств (дипольный момент, термическая устойчивость, кислотные свойства, окислительные свойства). Получение оксидов азота.

Азотистая кислота. Строение молекулы. Гибридное состояние валентных орбиталей центрального атома. Устойчивость. Кислотные свойства. Константа диссоциации. Нитриты. Строение нитрит-иона. Устойчивость азотистой кислоты и ее солей. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в кислой и нейтральной средах. Окислительно-восстановительная двойственность азотистой кислоты и ее солей. Получение.

Азотная кислота. Строение молекулы. Гибридное состояние валентных орбиталей центрального атома. Устойчивость. Кислотные свойства. Константа диссоциации. Окислительные свойства: влияние природы взаимодействующего вещества и концентрации азотной кислоты на продукты ее восстановления. "Царская водка", ее окислительное действие. Нитраты. Строение нитрат-иона (кратность, длина, энергия связи и валентный угол). Устойчивость азотной кислоты и ее солей. Термическая устойчивость нитратов. Окислительные свойства. Получение.

Вопросы к семинару:

1. Рассмотрите строение соединений азота и объясните их свойства:

а) обсудите энергию одинарной, двойной и тройной связей азот – азот. Каковы причины большей прочности π -связей по сравнению с σ -связью между атомами азота? Назовите соединения, содержащие связи азот – азот различной кратности. Предскажите устойчивость этих соединений. Сформулированные выводы подтвердите соответствующими уравнениями химических реакций.

б) между атомами каких элементов следует ожидать аналогичные закономерности? Приведите энергии этих связей и формулы соответствующих соеди-

нений. Какова их устойчивость? Сформулированные выводы подтвердите уравнениями химических реакций.

2. Сравните термодинамическую устойчивость аммиака и гидразина:

а) рассчитайте значения $\Delta_r H^\circ_{298}$, $\Delta_r S^\circ_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций синтеза аммиака и гидразина;

б) охарактеризуйте влияние температуры на величины K_p и $\Delta_r G^\circ_T$, состояние равновесия и скорость протекания реакции синтеза аммиака;

в) обоснуйте выбор условий, при которых осуществляется синтез аммиака в промышленности;

г) объясните, почему тепловой эффект реакции синтеза аммиака возрастает с ростом температуры (92, 106 и 110 кДж при 20, 500 и 700 °С, соответственно).

3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства водородных соединений азота:

а) приведите уравнения реакций протолитических равновесий в водных растворах аммиака, гидразина и гидроксилamina; укажите реакцию среды и условия смещения равновесия;

б) приведите выражения и значения констант протолитических равновесий в водных растворах аммиака, гидразина и гидроксилamina; рассчитайте pH среды в 1 моль/л водных растворах этих веществ и сравните их основность;

в) напишите уравнения реакций гидролиза хлоридов аммония, гидразония и гидроксиламмония в молекулярной и ионно-молекулярной форме, укажите реакцию среды. Какая из солей наиболее гидролизована в водном растворе?

г) приведите выражение и значение константы диссоциации азотистоводородной кислоты; рассчитайте степень ее диссоциации в растворе с концентрацией 1 моль/л и укажите силу электролита.

4. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства водородных соединений азота:

а) напишите возможные реакции окисления аммиака кислородом воздуха. Какая из приведенных реакций термодинамически наиболее вероятна в стандартных условиях; при высокой температуре (учитывая, что изменение энтальпии и энтропии не зависит от температуры)? Каким образом достигают окисления NH_3 до NO в промышленности?

б) сравните значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов гидразина и гидроксилamina в кислой и щелочной средах. В какой среде гидразин и гидроксиламин проявляют преимущественно окислительные;

преимущественно восстановительные свойства? Приведите соответствующие уравнения реакций и рассчитайте их ЭДС в стандартных условиях.

в) объясните, почему азотистоводородная кислота аналогична по свойствам азотной кислоте? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

5. Охарактеризуйте термодинамическую устойчивость оксидов азота при различных температурах:

а) приведите значения $\Delta_r H_f^\circ$ и $\Delta_r S_f^\circ$ образования оксидов азота; полагая, что в интервале температур 298 – 2000К значения изменений энтальпии и энтропии реакции мало зависят от температуры, для каждого из оксидов постройте график зависимости $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$;

б) укажите условия окисления азота кислородом;

в) укажите оксид, который может образоваться при непосредственном окислении азота кислородом;

г) приведите уравнения реакций промышленных и лабораторных способов получения оксидов азота.

6. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов азота:

а) оксиды N_2O и NO иногда называют "безразличными" оксидами; объясните смысл, который вкладывают в этот термин; рассмотрите применимость этого термина к оксиду NO_2 ;

б) напишите возможные реакции взаимодействия оксидов азота с водой и щелочью и укажите условия их протекания.

7. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства оксидов азота:

а) рассмотрите строение оксидов азота. Какой из оксидов наиболее устойчив; обладает наиболее сильными окислительными свойствами? Сопоставьте полученные выводы со значениями ΔG_f° образования и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих оксидов. Приведите соответствующие уравнения реакций.

б) какие оксиды могут проявлять восстановительные свойства? В подтверждение ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и уравнения возможных реакций.

8. Рассмотрите строение кислородных кислот азота и объясните их свойства:

а) объясните различие в строении азотистой кислоты и нитрит-иона, азотной кислоты и нитрат-иона; сформулируйте вывод об их устойчивости;

б) сравните кислотные свойства этих кислот; в подтверждение ответа приведите значения констант диссоциации и уравнения соответствующих реакций.

9. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства азотистой и азотной кислот:

а) сравните значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов азотистой кислоты в кислой и щелочной средах; приведите примеры реакций, иллюстрирующие окислительные, восстановительные свойства, а также примеры диспропорционирования иона NO_2^- ; рассчитайте ЭДС приведенных реакций в стандартных условиях.

б) укажите соединения азота, которые могут получаться при восстановлении азотной кислоты металлами, неметаллами;

в) рассмотрите влияние концентрации азотной кислоты на ее окислительные свойства; в подтверждение ответа рассчитайте значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакции $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях $[\text{H}^+] = 10, 5, 1$ и $0,5$ моль/л;

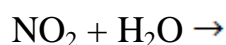
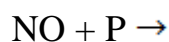
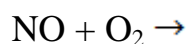
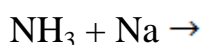
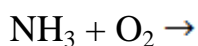
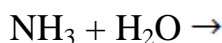
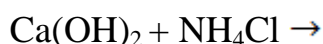
в) рассмотрите влияние активности металла на глубину восстановления азотной кислоты; напишите уравнения возможных реакций взаимодействия цинка и меди с разбавленной (3–5%), крепкой (30%) и концентрированной азотной кислотой;

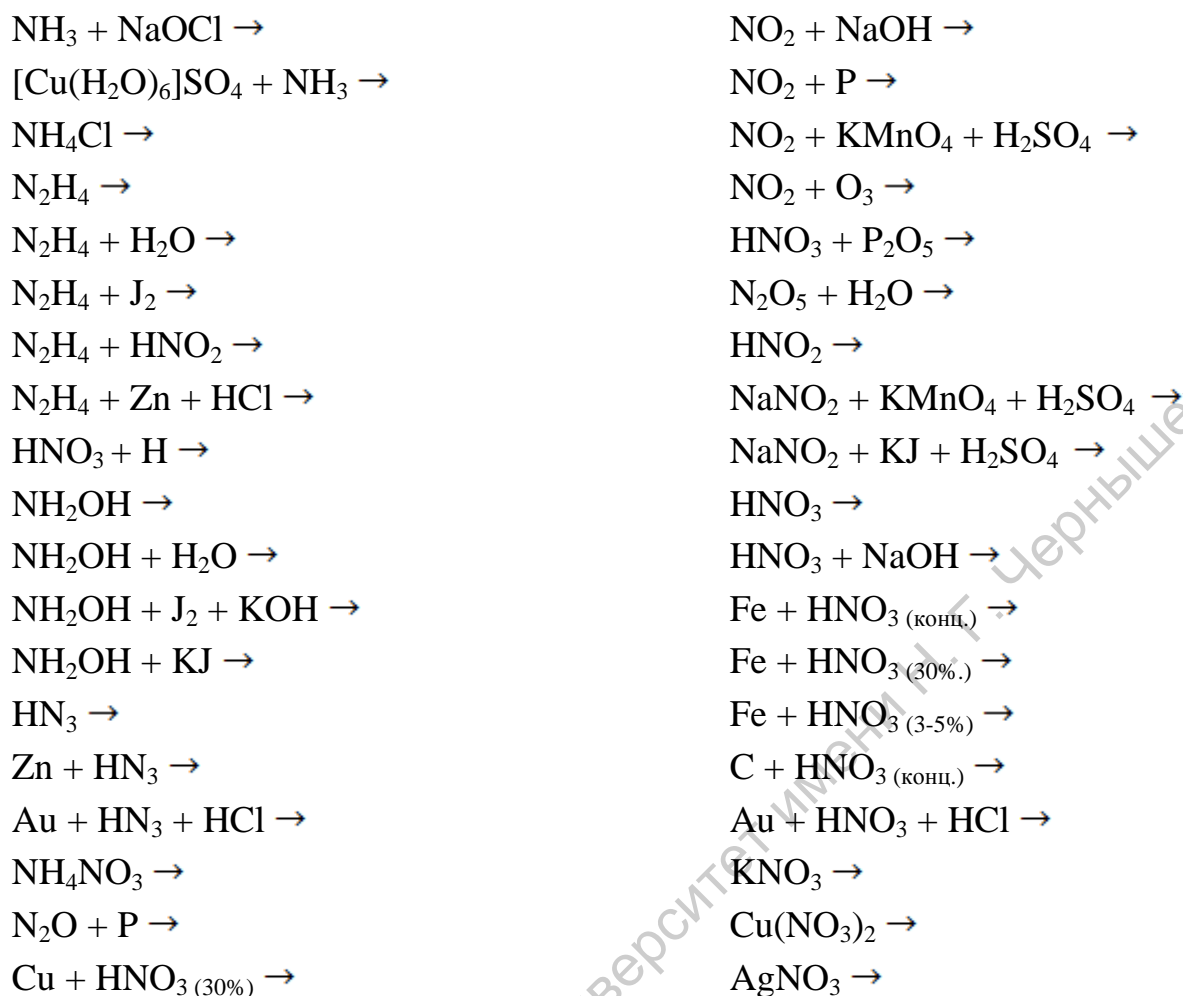
г) напишите уравнение реакции взаимодействия фосфора с концентрированной HNO_3 .

10. Назовите продукты термоллиза нитратов металлов различной активности. Напишите уравнения реакций термического разложения нитратов магния и меди. Какие справочные данные необходимы для мотивированного ответа? Нитраты каких металлов можно использовать для получения NO_2 ?

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:





Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Фосфор

Валентные состояния и степени окисления. Основные типы перекрытия атомных орбиталей. d_π - p_π – связывание и причины горизонтального сродства фосфора с хлором, серой и кремнием, примеры.

Нахождение в природе. Получение. Аллотропные модификации, термодинамическая устойчивость. Строение. Физические и химические свойства. Термодинамика реакций взаимодействия белого фосфора со щелочью. Применение.

Фосфин. Строение молекулы (энергия связи, длина связи, валентный угол, дипольный момент). Сравнение со строением молекулы аммиака. Физические свойства. Основные типы химических реакций: окисления, замещения и присоединения. Сравнительный анализ с аналогичными реакциями аммиака. Соли фосфония, их термическая и гидролитическая устойчивость. Получение.

Фосфиды металлов. Классификация по типу химической связи. Гидролиз ионных фосфидов. Получение.

Фосфорноватистая кислота. Строение молекулы. Валентность, координационное число и степень окисления фосфора. Гибридное состояние валентных орбиталей. Устойчивость. Кислотные свойства, константа диссоциации. Гипофосфиты. Строение гипофосфит-иона. Сравнение устойчивости фосфорноватистой кислоты и ее солей. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и окислительно-восстановительные свойства. Получение.

Оксид фосфора (III). Строение молекулы в газовой и твердой фазах. Физические и химические свойства. Термолиз. Получение. Фосфористая кислота. Строение молекулы. Валентность, координационное число и степень окисления фосфора. Гибридное состояние валентных орбиталей. Кислотные свойства, константа диссоциации. Фосфиты. Строение фосфит-иона. Устойчивость фосфористой кислоты и ее солей. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и окислительно-восстановительные свойства. Получение. Галогениды фосфора (III). Строение молекул. Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика гидролитической устойчивости PF_3 и PCl_3 .

Оксид фосфора (V). Строение кристаллических модификаций. Физические и химические свойства. Получение. Фосфорные кислоты (мета-, пиро- и орто-кислоты). Строение молекулы H_3PO_4 . Валентность, координационное число и степень окисления фосфора. Гибридное состояние валентных орбиталей. Кислотные свойства, константа диссоциации. Получение. Соли фосфорных кислот. Строение фосфат-иона. Устойчивость фосфорной кислоты и ее солей. Термолиз. Растворимость средних и кислых фосфатов. Причина многообразия кислородных соединений фосфора.

Галогениды и оксогалогениды фосфора (V). Строение молекул. Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика гидролитической устойчивости PCl_3 и PCl_5 . Фосфонитрилхлорид. Неорганические каучуки.

Сравнительная характеристика кислотных и окислительно-восстановительных свойств фосфорноватистой, фосфористой и фосфорных кислот.

Вопросы к семинару:

1. Оцените термодинамическую вероятность двух возможных направлений протекания реакции:

а) напишите уравнения реакций диспропорционирования фосфора в растворе щелочи до фосфина и гипофосфита; водорода и гипофосфита;

б) рассчитайте значения $\Delta_r G_{298}^\circ$ и констант равновесия этих реакций; укажите термодинамически наиболее выгодную из реакций (для полуреакции $\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- = \text{P}_{\text{бел}} + 2\text{OH}^-$, $E_{298}^\circ = -2,05 \text{ В}$);

в) какова степень чистоты фосфина, получаемого по реакции взаимодействия фосфора со щелочью?

2. Сравните термодинамическую устойчивость аммиака и фосфина:

а) приведите значения $\Delta H_{f,298}^\circ$, $\Delta S_{f,298}^\circ$ и $\Delta G_{f,298}^\circ$ образования аммиака и фосфина;

б) объясните различие в устойчивости аммиака и фосфина, привлекая к объяснению значения длины и энергии связей, валентных углов;

в) как изменение устойчивости фосфина проявляется в кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

3. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства фосфорноватистой и фосфористой кислот:

а) сравните значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов фосфорноватистой кислоты в кислой и щелочной средах; укажите в какой среде фосфорноватистая кислота проявляет преимущественно окислительные; преимущественно восстановительные свойства; приведите соответствующие уравнения реакций и рассчитайте их ЭДС в стандартных условиях;

б) сравните значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов фосфористой кислоты в кислой и щелочной средах; обратите внимание существуют ли среды, в которых фосфористая кислота проявляет преимущественно окислительные или преимущественно восстановительные свойства; приведите соответствующие уравнения реакций и рассчитайте их ЭДС в стандартных условиях.

4. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и галогенидов фосфора, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) напишите уравнения реакций взаимодействия оксида фосфора (III) с холодной и горячей водой. Какая из этих реакций позволяет отнести оксид фосфора (III) к кислотным оксидам? Можно ли считать, что в данной реакции оксид фосфора (III) проявляет кислотные свойства? Ответ обоснуйте.

б) какие продукты могут образоваться при растворении оксида фосфора (V) в воде? Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите условия их протекания.

в) сравните гидролизуемость соединений: PCl_3 и PCl_5 ; в ряду $\text{PF}_3 - \text{PCl}_3 - \text{PBr}_3 - \text{PI}_3$. Какой из галогенидов гидролизуется легче и почему?

5. Рассмотрите строение кислородных кислот фосфора и объясните их свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) что такое $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывание и как оно влияет на строение кислородных кислот фосфора? Чему равны координационное число, валентность и степень окисления фосфора? Укажите тип гибридизации атомных орбиталей фосфора. Определите основность фосфорных кислот. Объясните многообразие образуемых фосфором кислот.

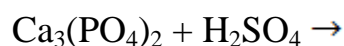
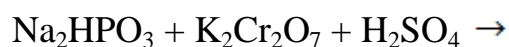
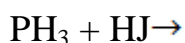
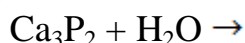
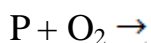
б) как и почему меняется устойчивость в ряду кислот $\text{H}_3\text{PO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

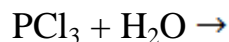
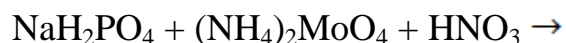
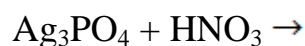
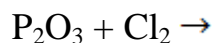
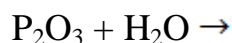
в) как и почему меняется сила кислот в ряду $\text{H}_3\text{PO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$? В подтверждение ответа приведите значения соответствующих констант диссоциации.

г) как и почему меняются окислительно-восстановительные свойства в ряду $\text{H}_3\text{PO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$? В подтверждение ответа приведите значения соответствующих стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:





Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Мышьяк, Сурьма, Висмут

Валентные состояния мышьяка, сурьмы и висмута. Значения стандартных энтальпий образования и изменение устойчивости соединений, содержащих элементы подгруппы мышьяка в степенях окисления +3 и +5.

Природные соединения и принципы их переработки.

Аллотропные модификации и физические свойства. Химические свойства. Положение в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Отношение к простым и сложным веществам. Изменение металлических свойств в ряду мышьяк – сурьма – висмут.

Гидриды мышьяка, сурьмы и висмута. Строение молекул. Сравнительная характеристика термической устойчивости и химических свойств гидридов. Получение.

Оксиды E_2O_3 . Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду $\text{N}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Получение оксидов. Гидроксиды. Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика устойчивости и кислотно-основных свойств в ряду $\text{HNO}_2 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{AsO}_3 - [\text{Sb}(\text{OH})_3] - [\text{Bi}(\text{OH})_3]$. Влияние кислотности среды и силы окислителя на восстановительные свойства гидроксидов р-элементов группы V группы Периодической системы. Получение гидроксидов.

Галогениды ECl_3 . Сравнительная характеристика строения, характера химической связи и кислотно-основных свойств в ряду $\text{NCl}_3 - \text{PCl}_3 - \text{AsCl}_3 - \text{SbCl}_3 - \text{BiCl}_3$. Термодинамика реакций гидролиза хлоридов элементов подгруппы мышьяка. Оксосоли сурьмы и висмута. Получение.

Сульфиды E_2S_3 . Получение. Изменение кислотно-основных и восстановительных свойств. Тиосоли, получение, устойчивость.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$. Получение. Растворимость в воде и термическая устойчивость. Получение. Мышьяковая и сурьмяная кислоты. Арсенаты, антимонаты, висмутаты. Получение. Химические свойства.

Сравнительная характеристика кислотных и окислительных свойств в ряду $\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} - [\text{HBiO}_3]$.

Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_5$. Получение. Изменение кислотных и окислительно-восстановительных свойств. Тиосоли, получение, устойчивость.

Изменение кислотных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов подгруппы мышьяка с ростом их степени окисления.

Качественные реакции на р-элементы V группы.

Вопросы к семинару:

1. Проиллюстрируйте изменение металлических свойств простых веществ в ряду $\text{P} - \text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$:

а) на примере изменения межъядерных расстояний устойчивых при обычных условиях модификаций;

б) на примере их взаимодействия с разбавленной (30%) и концентрированной азотной кислотой.

2. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений мышьяка, сурьмы и висмута (+3), последовательно отвечая на следующие вопросы:

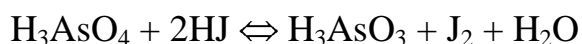
а) напишите уравнения реакций взаимодействия оксидов мышьяка, сурьмы и висмута (+3) с гидроксидом натрия и соляной кислотой. Какая из функций – кислотная или основная – преобладает у каждого из оксидов?

б) напишите уравнения реакций взаимодействия сульфидов мышьяка, сурьмы и висмута (+3) с гидроксидом, карбонатом, сульфидом натрия и соляной кислотой. Какая из функций – кислотная или основная – преобладает у каждого из сульфидов?

в) сравните гидролизуемость хлоридов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута (+3). Рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ и константу их гидролиза. В каком случае гидролиз обратим, а в каком – протекает практически необратимо? Какой вывод можно сделать о характере изменения кислотно-основных свойств в ряду $\text{PCl}_3 - \text{AsCl}_3 - \text{SbCl}_3 - \text{BiCl}_3$?

3. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений мышьяка, сурьмы и висмута (+3), последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции:



при концентрациях $[\text{H}^+] = 1,0$ и $0,1$ моль/л. В какой среде мышьяковистая кислота проявляет восстановительные свойства?

б) в какой среде соединения сурьмы (+3) проявляют преимущественно восстановительные свойства? Какие окислители могут быть для этого использованы? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

в) какие соединения висмута (+3) и в какой среде могут проявлять восстановительные свойства? Какие окислители могут быть для этого использованы? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

г) как изменяется восстановительная активность в ряду $\text{P}(+3) - \text{As}(+3) - \text{Sb}(+3) - \text{Bi}(+3)$?

д) проиллюстрируйте изменение окислительных свойств на примере взаимодействия оксидов мышьяка, сурьмы и висмута (+3) с углеродом. Ответ подтвердите соответствующими термодинамическими данными.

4. Рассмотрите строение мышьяковой кислоты и объясните ее свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) почему мышьяк, в отличие от сурьмы и висмута, образует кислоту состава H_3AsO_4 подобно ортофосфорной кислоте?

б) какова устойчивость, кислотные и окислительные свойства мышьяковой кислоты? Ответ подтвердите соответствующими справочными данными и уравнениями реакций.

в) как меняется сила кислот с увеличением степени окисления центрального атома?

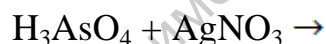
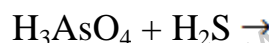
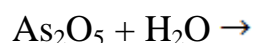
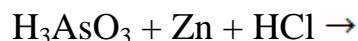
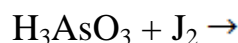
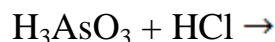
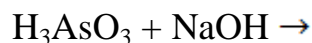
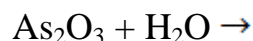
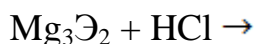
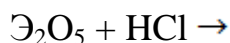
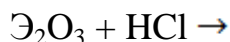
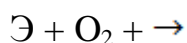
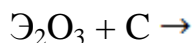
5. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений мышьяка, сурьмы и висмута (+5), последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) напишите уравнения реакций взаимодействия соединений мышьяка, сурьмы и висмута (+5) с сероводородом. Какой сульфид – E_2S_3 или E_2S_5 – образуется в каждой из реакций? В какой среде они протекают и почему?

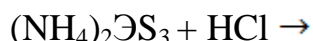
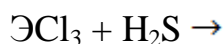
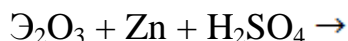
б) как изменяется окислительная активность в ряду $\text{P}(V) - \text{As}(V) - \text{Sb}(V) - \text{Bi}(V)$? В обоснование ответа приведите значения E_{298}° соответствующих полуреакций и полные уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



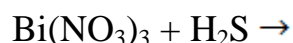
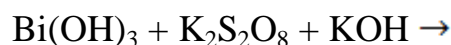
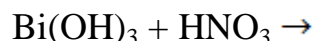
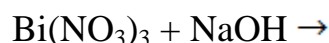
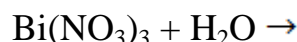
общие реакции As и Sb:



реакции Sb:



реакции Bi:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

4. Химия p-элементов IV группы Периодической системы

Общая характеристика p-элементов IV группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Прогноз свойств соединений элементов IV группы: особенность химии углерода; общность химии кремния и германия. Эффект инертной пары: влияние $6s^2$ -электронной конфигурации на устойчивость валентных состояний свинца.

Особенность группы – ярко выраженный переход от свойств типичного неметалла к свойствам металла.

Углерод

Особенности электронного строения атома углерода в основном и возбужденном состоянии и его способность образовывать связи углерод – углерод различной кратности. Аллотропные модификации: алмаз, графит, карбин, фуллерены, шварцит. Аморфные формы углерода.

Нахождение углерода в природе.

Химические свойства углерода. Углерод как потенциальный восстановитель металлов из их оксидов. Соединения углерода с неметаллами и металлами.

Оксид углерода (II). Термодинамика образования из простых веществ. Получение оксида углерода (II) в промышленности и лаборатории. Строение молекулы (метод МО) и причины совпадения свойств со свойствами молекулярного азота. Физические свойства. Основные типы химических реакций: окисления и присоединения. Причина токсичности оксида углерода (II).

Оксид углерода (IV). Термодинамика образования из простых веществ. Получение углекислого газа в промышленности и лаборатории. Строение молекулы и физические свойства. Химические свойства. Растворимость оксида углерода (IV) в воде. Кислотные свойства водного раствора оксида углерода (IV). Константа протолитического равновесия. Угольная кислота. Строение молекулы (кратность связей, координационное число, гибридное состояние валентных орбиталей). Устойчивость. Константа диссоциации угольной кислоты. Карбонаты. Строение карбонат-иона. Сравнение устойчивости угольной кислоты и ее солей. Растворимость карбонатов и гидрокарбонатов. Гидролитическая устойчивость. Мочевина, получение, свойства. Окислительные свойства оксида углерода (IV): восстановление металлами и неметаллами.

Сероуглерод, тиоугольная кислота и ее соли. Получение. Физические и химические свойства. Эфиры дитиоугольной кислоты – ксантогеновые кислоты.

Галогениды углерода. Термодинамика образования из простых веществ в стандартных условиях и при высоких температурах.

Соединения углерода с азотом. Строение молекулы CN (*метод МО*). Дициан. Строение молекулы, причины сходства химии дициана и хлора. Получение, физические и химические свойства. Строение цианид-иона (*метод МО*) и обоснование возможности образования таутомерных форм циановодородной кислоты. Устойчивость таутомерных форм. Кислотные свойства циановодородной кислоты. Восстановительные и комплексообразующие свойства ионных цианидов. Получение циановодородной кислоты и ионных цианидов в промышленности и лаборатории.

Псевдогалогены: оксоциан, тиоциан. Получение, физические и химические свойства. Циановая и тиоциановая кислоты. Строение цианат- и тиоцианат-ионов и обоснование возможности образования таутомерных форм. Устойчивость таутомерных форм. Строение тиоцианатов. Кислотные свойства циановой и тиоциановой кислот. Окислительно-восстановительные свойства тиоцианатов. Термическая устойчивость тиоцианатов. Получение.

Карбиды металлов. Получение. Классификация по типу химической связи. Гидролиз ионных карбидов. Применение.

Вопросы к семинару:

1. Рассмотрите строение аллотропных модификаций углерода и объясните их свойства:

а) опишите строение алмаза, графита, карбина и их физические свойства;

б) сравните термодинамическую устойчивость алмаза и графита, используя табличные значения ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° ; укажите какое полиморфное превращение может самопроизвольно протекать при стандартных условиях; приведите условия взаимного превращения модификаций;

в) чем объясняется различное поведение кристаллических и аморфных модификаций углерода в химических реакциях, например, по отношению к фтору и кислотам-окислителям?

2. Охарактеризуйте восстановительные свойства углерода:

а) рассчитайте значения $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ и $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ реакций получения оксидов углерода (II) и (IV). Полагая, что в интервале температур 298 – 2000 К изменение энтальпии и энтропии реакции мало зависит от температуры, постройте график зависимости $\Delta_r G_T^{\circ} = f(T)$ для каждого из оксидов. Образование какого оксида – СО или СО₂ – наиболее вероятно при сгорании угля?

б) постройте аналогичный график зависимости для оксидов магния и висмута (III);

в) почему повышение температуры по-разному сказывается на характере изменения $\Delta_r G^\circ_T$ образования оксидов металлов и оксидов углерода?

г) почему при соответствующих условиях углерод может быть потенциальным восстановителем почти всех металлов из их оксидов? Сформулируйте правило выбора восстановителя в реакции получения металлов из их оксидов.

3. Рассмотрите строение кислородных соединений углерода (IV) и объясните их свойства:

а) обсудите строение молекулы оксида углерода (IV): приведите значения порядка, длины связи, дипольного момента молекулы, температуры сублимации; объясните агрегатное состояние оксида углерода (IV) и его плохую растворимость в воде;

б) опишите, что происходит при растворении CO_2 в воде и запишите уравнения реакций протолитических равновесий в водном растворе оксида углерода (IV); укажите условия их смещения;

в) приведите выражения константы протолитического равновесия в водном растворе оксида углерода (IV), константы диссоциации угольной кислоты и их численные значения; обсудите кислотные свойства угольной кислоты;

г) объясните, почему карбонаты щелочных металлов, в отличие от угольной кислоты, устойчивы в водных растворах?

4. Рассмотрите строение соединений углерода с азотом и объясните их свойства:

а) напишите электронную конфигурацию молекулы CN по методу молекулярных орбиталей; объясните легкость ее превращения в молекулу $(\text{CN})_2$ и цианид-ион CN^- ;

б) объясните, почему дициан часто называют псевдогалогеном; в обоснование ответа приведите уравнения соответствующих реакций;

в) запишите электронную конфигурацию иона CN^- по методу молекулярных орбиталей; определите какая структурная формула H-CN или H-NC наиболее вероятна для циановодородной кислоты; приведите значение её константы диссоциации и рассчитайте степень диссоциации кислоты в растворе с концентрацией 1 моль/л; укажите силу электролита;

г) приведите эффективные заряды на атомах водорода, углерода и азота, и на этом основании припишите соответствующим атомам степени окисления; укажите какие свойства – окислительные или восстановительные – характерны

для циановодородной кислоты; в подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций и рассчитайте их ЭДС в стандартных условиях.

5. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства циановодородной, циановой и тиоциановой кислот, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) как и почему меняется сила кислот в ряду $\text{HCN} - \text{HNCO} - \text{HNCS}$? Ответ подтвердите справочными данными.

б) охарактеризуйте восстановительные свойства кислот HCN , HNCO , HNCS и их солей. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями химических реакций.

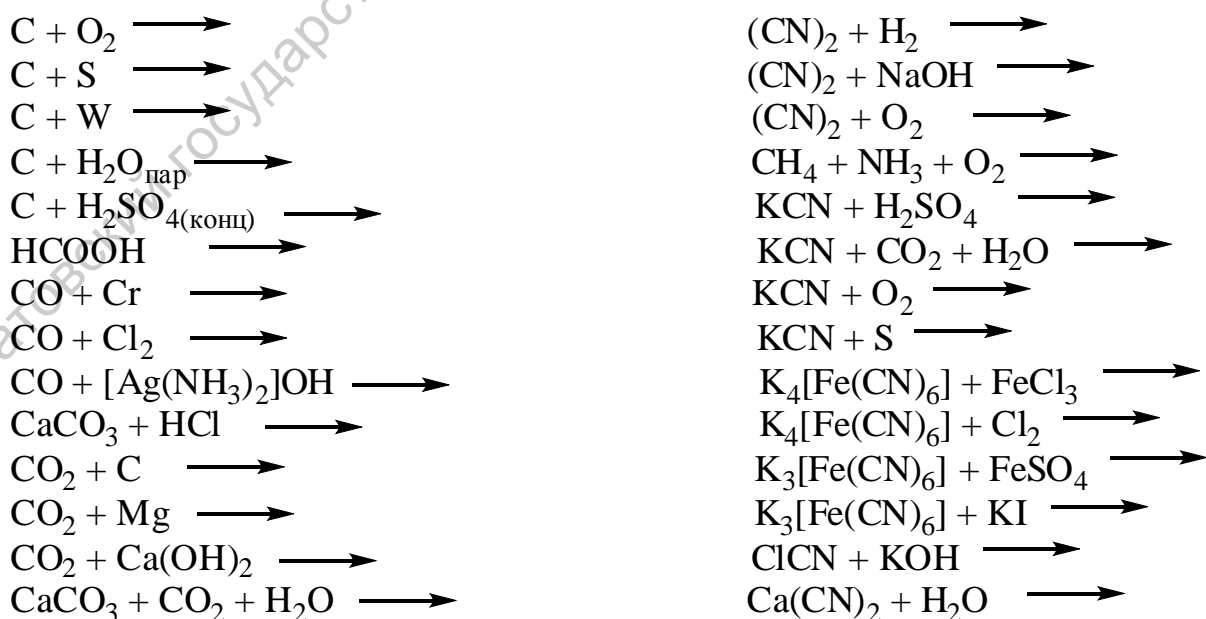
6. Охарактеризуйте комплексообразующие свойства оксида углерода (II) и цианид-иона:

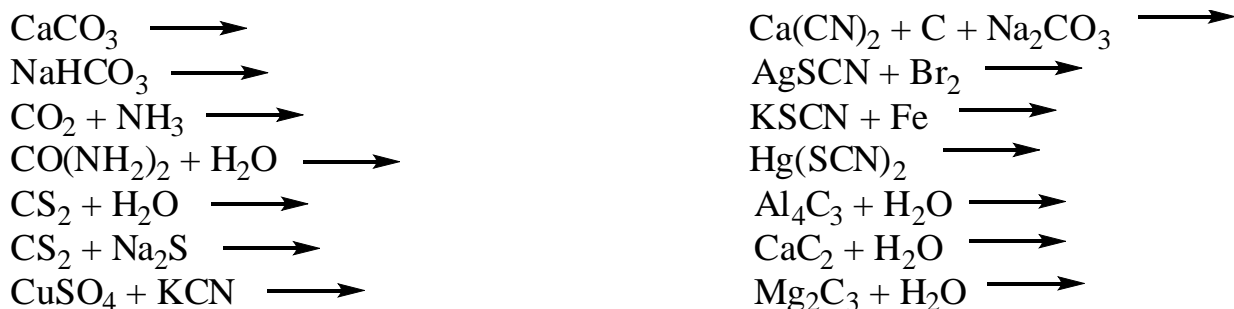
а) опишите строение оксида углерода (II) и цианид-иона по методу молекулярных орбиталей; приведите соответствующие длины и энергия связей; объясните термин "изоэлектронность"; приведите примеры молекул и ионов, изоэлектронных оксиду углерода (II) и цианид-иону;

б) чем обусловлена способность оксида углерода (II) и цианид-иона входить во внутренние координационные сферы комплексных соединений? Приведите формулы соответствующих соединений и способы их получения.

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:





Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Почему межъядерные расстояния углерод – углерод неодинаковы в решетках алмаза (0,1545 нм), графита (0,1415 нм) и карбина (0,1284 нм)?

2. Обсудите строение молекулы CO. Сравните порядок, длину и энергию связей, энергию ионизации, стандартную энтропию, температуры плавления и кипения монооксида углерода и молекулярного азота и объясните особую близость их физических свойств.

3. Приведите уравнение реакции получения оксида углерода (II) из щавелевой кислоты.

а) Укажите агрегатное состояние и концентрацию реагирующих веществ.

б) Можно ли эту реакцию считать окислительно-восстановительной? Какова роль каждого из исходных веществ?

в) Можно ли щавелевую кислоту заменить оксалатом натрия?

г) Будет ли проходить эта реакция в концентрированной азотной кислоте?

4. Рассчитайте $\Delta_r H^\circ_{298}$, $\Delta_r S^\circ_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции разложения карбоната кальция на оксид кальция и оксид углерода (IV).

а) Полагая, что в интервале температур 373 – 1573 К изменение энтальпии и энтропии реакции мало зависит от температуры, постройте график зависимости $\Delta_r G^\circ_T = f(T)$;

б) Рассчитайте равновесное давление (в атм) диоксида углерода при каждой температуре. Определите температуру, выше которой начинается разложение CaCO_3 в атмосфере чистого углекислого газа.

в) Постройте график зависимости давления CO_2 от температуры. Каков вид полученной зависимости? Предложите способ ее «выпрямления».

г) Рассчитайте изменение изобарно-изотермического потенциала при атмосферном давлении $p = 760$ мм.рт.ст. Определите температуру, выше которой начинается разложение карбоната кальция.

5. Рассчитайте pH насыщенного раствора углекислого газа в воде (растворимость CO_2 при нормальных условиях составляет 171,3 мл в 100 г воды).

6. Рассчитайте pH 0,1 моль/л раствора гидрокарбоната натрия.

7. Почему в водных растворах щелочных карбонатов pH всегда выше, чем в растворах гидрокарбонатов в той же молярной концентрации?

8. Для соединений ряда $CF_4 - CCl_4 - CBr_4 - CI_4$ графически представьте влияние природы галогена на изменения длины и энергии связи $C - Hal$, ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° при 298 К.

а) Объясните ход полученных кривых.

б) Полагая, что в интервале температур 298 – 1000 К изменение энтальпии и энтропии реакции мало зависит от температуры, постройте график зависимости $\Delta_r G_T^{\circ} = f(T)$.

в) Какие галогениды углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ в указанном интервале температур?

9. Обсудите строение молекулы тиоциановой кислоты.

а) Аргументируйте, почему тиоциановая кислота существует преимущественно в изо-форме?

б) Обсудите, почему родановодородная кислота – это сильная кислота, а ее кислородный аналог – циановая кислота – кислота средней силы?

Кремний

Сравнительная характеристика электронных конфигураций углерода и кремния. Различие строения одноподобных соединений углерода и кремния. Характерные типы реакций. Максимальное координационное число углерода и кремния.

Нахождение кремния в природе. Получение технического и сверхчистого кремния. Физические и химические свойства кремния. Применение.

Оксид кремния (IV). Природные разновидности кристаллического, скрытокристаллического строения и аморфной формы. Кристаллические модификации кремнезема, кварцевое стекло. Химические свойства оксида кремния (IV). Термодинамика реакций взаимодействия оксидов углерода (IV) и кремния (IV)

с оксидом кальция и сравнение кислотных свойств оксидов. Кремниевые кислоты и их соли. Условия получения ортокремниевой кислоты, геля и золя метакремниевой кислоты. Растворимое стекло. Гидролиз. Кремнекислородный тетраэдр – основная структурная единица кристаллических решеток силикатов; причины многообразия кислородных соединений кремния. Островные и полимерные (цепочечные, ленточные и сетчатые) структуры. Примеры природных силикатов. Замещенные силикаты (алюмосиликаты, цеолиты). Искусственные силикаты, стекла. Принципы промышленного получения стекла. Применение различных стекол в технике.

Галогениды кремния. Получение. Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика гидролитической устойчивости галогенидов углерода и кремния, фторида и хлорида кремния. Гексафторокремниевая кислота и ее соли.

Силициды металлов. Методы получения. Классификация по типу химической связи. Гидролиз силицидов. Силаны. Строение. Получение. Физические и химические свойства. Важнейшие кремнийорганические соединения – силосан, силиконы, их применение в технике.

Карборунд. Строение. Получение. Физические и химические свойства. Применение.

Соединения кремния (II) – фторид, оксид, получение и свойства.

Вопросы к семинару:

1. Охарактеризуйте отношение кремния к простым и сложным веществам и приведите соответствующие уравнения реакций.

а) Чем объясняется, что кремний, в отличие от фосфора, серы и галогенов, не диспропорционирует в водных растворах щелочей?

б) Почему кремний, в отличие от фосфора и серы, не растворяется в крепкой и концентрированной азотной кислоте?

в) Чем объясняется, что кремний не растворяется в "царской водке", но растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот?

2. Рассмотрите строение кислородных соединений кремния и объясните их свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) как соотносятся между собой энергии связей E_{C-O} и E_{Si-O} , и как это сказывается на агрегатном состоянии CO_2 и SiO_2 ?

б) чем объясняется многообразие образуемых кремнием соединений?

в) почему в ряду Cl(VII) – S(VI) – P(V) – Si(IV) резко возрастает число возможных оксосоединений?

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
$(\text{SiO}_3)_n^{2-}$	$(\text{PO}_3)_n^-$	$(\text{SO}_3)_n$	
$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$	$(\text{P}_2\text{O}_5)_n$		
(SiO_2)			

3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений кремния (IV):

а) составьте схемы гидролиза SiF_4 и SiCl_4 ; объясните, почему CF_4 и CCl_4 не гидролизуются, а гидролиз SiF_4 и SiCl_4 протекает активно;

б) сравните гидролизуемость SiF_4 и SiCl_4 ;

в) укажите побочные продукты, которые могут образовываться при гидролизе SiF_4 ;

г) приведите примеры реакций, подтверждающие кислотные свойства оксида и сульфида кремния (IV).

4. Сравните кислотные свойства CO_2 и SiO_2 .

а) Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций получения CaCO_3 (к) и CaSiO_3 (к) из оксидов.

б) Какой из оксидов – CO_2 или SiO_2 – проявляет кислотные свойства в большей степени?

в) Вычислите $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции взаимодействия CaCO_3 (к) с SiO_2 (к). При каких условиях возможно ее протекание? При какой температуре давление $p(\text{CO}_2) = 101,325$ кПа? Какой из оксидов – CO_2 или SiO_2 – проявляет в этом случае кислотные свойства в большей степени и чем это объясняется?

5. Охарактеризуйте формы существования в растворе и силу кремниевых кислот, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) какая из кремниевых кислот может существовать в мономерной форме в сильно разбавленных растворах? Что происходит при концентрировании раствора? Рассмотрите схему процесса конденсации мономерной кремниевой кислоты в водном растворе.

б) для угольной и кремниевой кислот сравните изменения следующих свойств: термической устойчивости; кислотных свойств водных растворов. Объясните выявленные закономерности. Напишите уравнения гидролиза кар-

бонатов и силикатов щелочных металлов. В какой системе и почему гидролиз протекает более полно?

6. Рассмотрите строение силанов и объясните их свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) как соотносятся между собой энергии связей E_{C-C} и E_{Si-Si} ? Сопоставьте их с энергиями связей E_{N-N} и E_{P-P} ; E_{O-O} и E_{S-S} ; E_{F-F} и E_{Cl-Cl} . Объясните наблюдаемую закономерность.

б) чем объясняется, что кремнийводородов существует значительно меньше, чем углеводородов? Как объяснить, что аналоги этилена, ацетилена, бензола для кремния неустойчивы?

в) как соотносятся между собой энергии связей E_{C-H} и E_{Si-H} ? Как это сказывается на термодинамической устойчивости силана и метана и способах их получения?

г) как меняется химическая активность при переходе от углеводородов к силанам; с увеличением молярной массы силанов? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

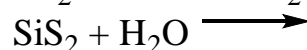
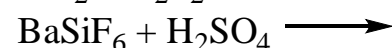
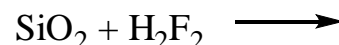
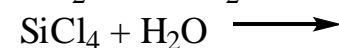
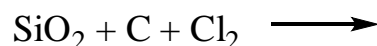
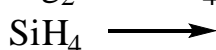
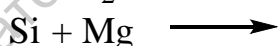
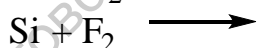
7. Сравните свойства карбидов и силицидов.

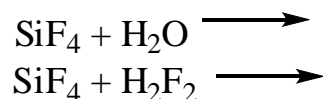
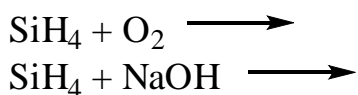
а) Приведите способы классификации карбидов и силицидов по типу химической связи и укажите причину их различия.

б) Какие свойства – кислотные или основные – характерны для ионных и ковалентных карбидов; ионно-ковалентных силицидов?

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:





Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Сопоставьте строение и радиусы атомов кремния и углерода, значения их энергий ионизации, проявляемые ими степени окисления, устойчивые для них координационные числа.

2. Используя термодинамические данные, выберите восстановители, которые можно использовать для получения кремния из его диоксида. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какими методами получают кремний для полупроводниковой техники?

3. Возможно ли образование трех аллотропных модификаций кремния, по структуре аналогичных алмазу, графиту и карбину.

4. Сравните химические свойства углерода и кремния на примере их отношения к кислотам и щелочам.

5. Напишите уравнения реакций растворения в щелочи хлора, серы, фосфора и кремния. В чем сходство и различие этих процессов?

6. Почему при взаимодействии силицида магния с водой наблюдается самовоспламенение?

7. Почему получение силанов проводят в неводных средах?

8. Сравните особенности получения тетрагалогенидов кремния: SiF_4 и SiCl_4 ; CCl_4 и SiCl_4 . Предложите возможные способы получения SiBr_4 и SiI_4 .

9. Возможно ли взаимодействие SiO_2 (к) с HCl (г), HF (г) и H_2F_2 (р) при обычных условиях? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G^\circ_{298}$ соответствующих реакций. Объясните травление стекла плавиковой кислотой.

Германий, Олово, Свинец

Нахождение германия, олова и свинца в природе. Принципы переработки природных минералов.

Аллотропные модификации германия и олова. Физические свойства германия, олова и свинца. Отношение к простым веществам. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Взаимодействие со щелочами. Изменение металлических свойств в ряду германий – олово – свинец. Применение.

Гидриды элементов подгруппы германия. Принципы получения. Сравнение термической устойчивости. Отношение гидридов р-элементов IV группы к щелочам.

Оксиды ЭО. Получение. Полиморфные модификации PbO. Физические и химические свойства. Гидроксиды $\text{ЭO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Получение. Кислотно-основные свойства. Термодинамика реакций взаимодействия гидроксида олова (II) с соляной кислотой и щелочами. Сравнительная характеристика восстановительных свойств в ряду гидроксидов элементов подгруппы германия.

Галогениды ЭГ₂. Получение. Восстановительные и комплексообразующие свойства хлоридов.

Сульфиды ЭS. Получение. Изменение кислотно-основных и восстановительных свойств. Тиосоли, получение, устойчивость.

Оксиды ЭО₂. Получение. Физические и химические свойства. Изменение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Сравнительная характеристика кислотных и окислительных свойств в ряду $\text{CO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{PbO}_2$. Гидроксиды $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. α - и β -оловянные кислоты. Кислотно-основные свойства гидроксидов. Получение. Свинцовый сурик, свойства, получение.

Галогениды ЭГ₄. Получение. Сравнительная характеристика гидролитической устойчивости SnCl_2 и SnCl_4 , термодинамическое обоснование. Изменение кислотно-основных свойств соединений с ростом степени окисления центрального атома.

Сульфиды ЭS₂. Получение. Кислотно-основные и восстановительные свойства. Тиосоли, получение, устойчивость.

Изменение кислотных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов подгруппы германия с ростом степени окисления их атомов.

Качественные реакции на р-элементы IV группы.

Вопросы к семинару:

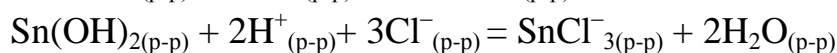
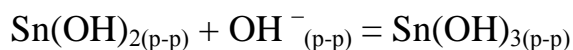
1. Проиллюстрируйте усиление металлических признаков в ряду Ge – Sn – Pb:

а) на примере их взаимодействия с азотной, соляной и серной кислотами;

- б) на примере их взаимодействия с гидроксидом натрия;
- в) выберите оптимальный растворитель для металлических германия, олова и свинца;
- г) предложите схему полного растворения сплава из олова и свинца, содержащего некоторое количество кремния.

2. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений германия, олова и свинца (+2):

а) рассчитайте значения ΔG°_{298} реакций:



Какая из функций – кислотная или основная – преобладает у гидроксида олова (II)?

б) напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида свинца (II) с гидроксидом натрия и азотной кислотой. Какая из функций – кислотная или основная – преобладает у гидроксида свинца (II)?

в) сравните условия взаимодействия гидроксидов олова и свинца (II) с гидроксидом натрия и сформулируйте вывод об изменении кислотно-основных свойств в ряду $\text{Sn(OH)}_2 - \text{Pb(OH)}_2$;

г) каким способом можно разделить GeS , SnS и PbS ?

3. Сравните кислотно-основные свойства соединений германия, олова и свинца (+2) и (+4):

а) напишите уравнения реакций гидролиза хлоридов олова (+2) и (+4);

б) рассчитайте значения ΔG°_{298} реакций и константы их равновесия;

в) какой вывод можно сделать о характере изменения кислотно-основных свойств с ростом степени окисления элемента?

г) каким способом можно разделить GeS и GeS_2 , SnS и SnS_2 ?

4. Сравните кислотно-основные свойства соединений олова (+2) и сурьмы (+3):

а) сравните значения ΔG°_{298} и констант равновесия реакций гидролиза хлоридов олова (+2) и сурьмы (+3);

б) сформулируйте вывод о характере изменения кислотно-основных свойств с уменьшением номера группы периодической системы;

в) сравните кислотно-основные свойства сульфидов олова (+2) и сурьмы (+3).

5. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений германия, олова и свинца (+2), последовательно отвечая на следующие вопросы:

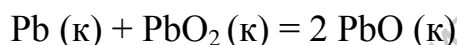
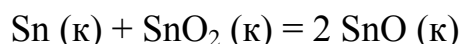
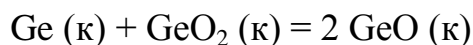
а) в какой среде соединения олова (+2) проявляют преимущественно восстановительные свойства? Ответ подтвердите справочными данными и соответствующими уравнениями химических реакций.

б) почему соли олова (II) в солянокислом растворе являются более сильными восстановителями, чем в сернокислом?

в) какие соединения свинца (+2) и в какой среде могут проявлять восстановительные свойства? Какие окислители могут быть для этого использованы? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

6. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений германия, олова и свинца (+4):

а) вычислите значения $\Delta_r G^\circ_{298}$ следующих реакций:



определите, в каком направлении они протекают;

б) сделайте заключение о характерных степенях окисления германия, олова и свинца на основании знака и значений найденных $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакций;

в) приведите значения ΔG°_f образования одновалентных соединений германия, олова и свинца (+2) и (+4) в растворе; отметьте совпадает ли устойчивость соединений германия, олова и свинца в растворе и твердой фазе;

г) проследите окислительную активность соединений в ряду Ge(+4) – Sn(+4) – Pb(+4); в подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

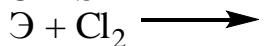
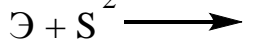
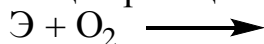
Приложения:

Вещество	$\text{Sn(OH)}_3^- \text{ (p-p)}$	$[\text{Sn(OH)}_2] \text{ (p-p)}$	$\text{SnCl}_3^- \text{ (p-p)}$	$\text{SnOH}^+ \text{ (p-p)}$	$\text{SnCl}_2 \text{ (к)}$
$\Delta G^\circ_{298, f}$ кДж/моль	-646	-492	-433	-252	-288

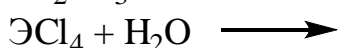
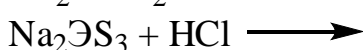
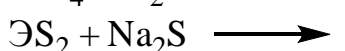
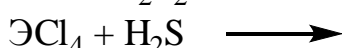
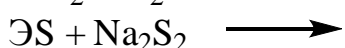
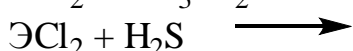
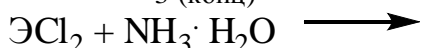
Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

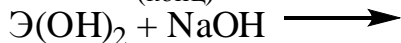
общие реакции Ge, Sn, Pb:



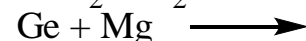
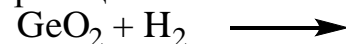
общие реакции Ge, Sn:



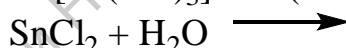
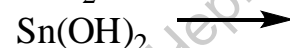
общие реакции Sn, Pb:



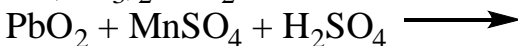
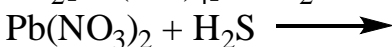
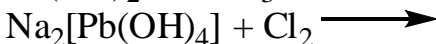
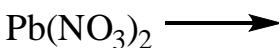
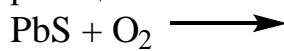
реакции Ge:



реакции Sn:



реакции Pb:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Рассмотрите способы получения германия, олова и свинца:

а) рассчитайте, при какой температуре можно использовать в качестве восстановителя углерод для получения свинца из PbO , олова из SnO_2 и германия из GeO_2 ;

б) опишите способы получения олова особой чистоты для полупроводниковой техники.

2. Объясните различия в свойствах железа и цинка в качестве восстановителя олова (IV) в растворах.

3. Чем объясняется тот факт, что нерастворимые в воде хлорид и гидроксид олова (II) растворяются соответственно в избытке концентрированной соляной кислоты и щелочи?

4. Чем объяснить, что по составу и строению оксогерманаты разнообразней, чем оксосиликаты?

5. Известно, гидроксид олова (IV) имеет переменный состав и при стоянии или повышении pH склонен к «старению»:

а) предложите объяснение этому факту;

б) покажите отличие химической активности α - и β - оловянных кислот.

6. Каким способом можно разделить сульфиды: GeS_2 и SnS ; PbS и SnS ; PbS и SnS_2 ?

7. Как объяснить, 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?

8. Как и почему изменяется окислительно-восстановительный потенциал системы $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$ в присутствии ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- ? Приведите примеры, иллюстрирующие окислительные свойства диоксида свинца.

5. Химия p-элементов III группы Периодической системы

Общая характеристика p-элементов III группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Прогноз свойств со-

единений элементов III группы: особенность химии бора и диагональное сходство химии бора и кремния; общность химии алюминия, галлия и индия.

Возможные степени окисления бора, алюминия, галлия и индия. Эффект инертной пары: влияние $6s^2$ -электронной конфигурации на устойчивость валентных состояний таллия.

Особенность группы – амфотерность соединений p-элементов III группы периодической системы.

Бор

Природные соединения бора. Получение. Физические и химические свойства бора.

Возможные валентные состояния и степень окисления атома бора в соединениях. Координационная ненасыщенность соединений бора и условия их стабилизации.

Галогениды бора. Получение. Строение молекул (кратность связи, гибридное состояние валентных орбиталей). Устойчивость. Физические и химические свойства. Тетрафтороборная кислота и ее соли.

Кислородные соединения бора. Оксид бора (III). Получение. Физические и химические свойства. Борные кислоты и их соли. Бура. Кислотные свойства ортоборной кислоты, константа диссоциации. Сложные эфиры борной кислоты и их применение.

Соединения бора с азотом. Нитрид бора. Полиморфные модификации. Боразол – изоэлектронный аналог бензола. Строение молекулы. Общие и специфические свойства.

Гидриды бора. Получение. Строение молекулы диборана. Природа химической связи в борородородах. Физические и химические свойства. Гидридобораты и бориды металлов. Свойства. Получение.

Алюминий, Галлий, Индий, Таллий

Природные соединения. Получение. Физические свойства. Отношение к простым веществам. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Взаимодействие со щелочами. Сравнительная характеристика восстановительных свойств алюминия в кислых и щелочных средах. Аллюмотермия. Применение.

Оксиды Al_2O_3 и гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$. Получение, физические и химические свойства. Соли алюминия, алюминаты и гидроксиалюминаты, квасцы. Гидролитическая устойчивость солей алюминия. Термодинамика реакций взаимодействия оксида алюминия с основными и кислотными оксидами, амфотерность

оксида алюминия. Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду бор (III) – алюминий (III) – галлий (III) – индий (III) – таллий (III).

Гидрид алюминия и гидридоалюминаты щелочных металлов.

Соединения таллия (I). Сходство химии таллия (I), рубидия (I) и серебра (I). Окислительно-восстановительные свойства соединений таллия.

6. Химия s-элементов II группы Периодической системы

Общая характеристика s-элементов II группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Прогноз свойств соединений s-элементов II группы: особенность химии бериллия и диагональное сходство химии бериллия и алюминия, основные свойства соединений.

Валентные состояния и степени окисления бериллия, магния, кальция, стронция и бария.

Нахождение в природе. Получение. Физические и химические свойства.

Гидриды s-элементов II группы. Получение. Физические и химические свойства.

Оксиды и гидроксиды s-элементов II группы периодической системы. Получение. Термическая устойчивость. Физические и химические свойства. Сравнительная характеристика основных свойств оксидов и гидроксидов в ряду бериллий – магний – кальций – стронций – барий.

Соли s-элементов II группы периодической системы. Растворимость и гидролитическая устойчивость солей. Изменение термической устойчивости карбонатов, сульфатов и нитратов в ряду бериллий – магний – кальций – стронций – барий.

7. Химия s-элементов I группы Периодической системы

Общая характеристика s-элементов I группы: электронные конфигурации атомов; закономерности в изменении атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности. Характер химических связей в соединениях. Немонотонность изменения стандартных окисли-

тельно-восстановительных потенциалов. Прогноз свойств соединений s-элементов I группы: особенность химии лития и диагональное сходство химии лития и магния, основные свойства соединений.

Валентные состояния и степени окисления щелочных металлов.

Нахождение в природе. Методы получения.

Физические свойства щелочных металлов. Химическая активность и ее изменение в ряду литий – цезий. Отношение металлов к простым и сложным веществам.

Гидриды щелочных металлов. Получение. Свойства.

Оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды. Получение. Отношение к воде. Окислительные свойства пероксидов.

Гидроксиды щелочных металлов. Свойства. Сравнительная характеристика основных свойств гидроксидов в ряду литий – цезий. Принципы получения гидроксидов натрия и калия. Меры техники безопасности при работе со щелочами.

Соли щелочных металлов. Растворимость и гидролитическая устойчивость солей. Изменение термической устойчивости карбонатов, сульфатов и нитратов в ряду литий – натрий – калий – рубидий – цезий.

8. Химия d-элементов Периодической системы

Электронные конфигурации атомов. Изменение атомных радиусов по группам и периодам. Возможные степени окисления. Изменение устойчивости соединений в высших степенях окисления с увеличением порядкового номера элемента. Причины устойчивости соединений в низших степенях окисления (на примере соединений хрома и марганца).

Характер химических связей в соединениях. Комплексообразующие свойства d-элементов.

Характерные физические свойства. Химическая активность и ее изменение по группам, периодам. Горизонтальное сходство химии элементов V и VI периодов.

Редкоземельные элементы

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Валентные состояния и степени окисления. Лантаноидное сжатие.

Нахождение в природе и способы получения. Физические и химические свойства простых веществ.

Оксиды, гидроксиды и соли редкоземельных элементов. Получение, физические и химические свойства. Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду скандий – лютетий.

Соединения церия (IV), европия (II) и иттербия (II). Получение. Важнейшие свойства.

Титан, цирконий, гафний

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Валентные состояния и степени окисления. Изменение по группе атомных радиусов и прогноз свойств соединений титана, циркония и гафния: общность химии кремния и титана, циркония и гафния. Закономерности в изменении свойств в ряду соединений углерод – кремний – титан – цирконий – гафний.

Нахождение в природе и основные способы получения.

Физические и химические свойства простых веществ. Применение металлов.

Оксиды, гидроксиды и галогениды титана, циркония, гафния (IV). Получение. Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств соединений в ряду титан – цирконий – гафний. Состояние ионов четырехвалентных титана, циркония и гафния в водных растворах, влияние pH среды на равновесие гидролиза.

Соединения титана (II) и титана (III). Способы получения и важнейшие свойства.

Ванадий, Ниобий, Тантал

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Валентные состояния и степени окисления. Изменение по группе атомных радиусов и прогноз свойств соединений ванадия, ниобия и тантала: общность химии фосфора (V) и ванадия (V), ниобия и тантала.

Нахождение в природе и основные способы получения.

Физические и химические свойства простых веществ. Применение металлов.

Оксиды и гидроксиды ванадия, ниобия, тантала (V). Получение. Кислотно-основные свойства. Ванадаты, поливанадаты, пероксованадаты, гетерополиванадаты. Окислительные свойства.

Галогениды ванадия, ниобия, тантала (V). Комплексообразующие свойства и методы разделения ниобия и тантала.

Соединения ванадия, ниобия, тантала (IV). Получение. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений ванадия (IV). Особен-

ность строения и устойчивость аквакомплекса ванадия (IV). Восстановительные свойства ниобия, тантала (IV).

Соединения ванадия (II) и ванадия (III). Получение. Свойства.

Сравнительная характеристика устойчивости соединений в высших и низших степенях окисления элементов в ряду ванадий – ниобий – тантал.

Хром, Молибден, Вольфрам

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Изменение по группе атомных радиусов и прогноз свойств соединений хрома, молибдена и вольфрама: общность химии серы (VI) и хрома (VI), молибдена и вольфрама. Валентность и характерные степени окисления. Изменение по группе устойчивости соединений в высших степенях окисления.

Нахождение в природе и способы получения металлов.

Физические и химические свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Применение.

Карбонилы хрома, молибдена, вольфрама. Получение. Строение молекул. Свойства. Применение.

Соединения хрома (II): оксид, гидроксид. Получение солей хрома (II): хлорида, сульфата, ацетата. Основные свойства соединений хрома (II). Строение и устойчивость аквакомплекса хрома (II). Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала и восстановительные свойства солей хрома (II) на воздухе и в инертной атмосфере.

Соединения хрома (III). Оксид хрома (III). Получение. Физические свойства. Термодинамика взаимодействия с основными и кислотными оксидами. Амфотерные свойства. Гидроксид хрома (III). Получение. Физические свойства. Амфотерные свойства. Соли хрома (III). Строение аквакомплекса хрома (III). Гидролитическая устойчивость солей. Гидратная изомерия хлорида хрома (III). Комплексные и двойные соли хрома (III). Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома (III). Влияние кислотности среды и силы окислителя на восстановительные свойства соединений хрома (III).

Соединения хрома, молибдена и вольфрама (VI). Оксиды. Получение. Отношение к воде, кислотам и щелочам. Сравнительная характеристика устойчивости, окислительных и кислотных свойств в ряду $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$. Хромовая, молибденовая и вольфрамовая кислоты. Сравнительная характеристика устойчивости, кислотных и окислительных свойств в ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$. Полимеризация в подкисленных растворах их солей. Кислотно-

основное равновесие в водных растворах хроматов. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и окислительные свойства хроматов и дихроматов в различных средах. Изополикислоты и гетерополикислоты молибдена и вольфрама.

Пероксосоединения хрома. Пероксид хрома.

Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома с ростом степени окисления атома.

Вопросы к семинару:

1. Рассмотрите строение карбонила хрома и объясните его свойства:

а) объясните, почему межъядерное расстояние $d(\text{CO})$ в карбониле хрома (0,116 нм) больше, чем в молекуле CO (0,113 нм), а эффективный заряд на атоме хрома положительный ($\delta = 0,4+$);

б) охарактеризуйте устойчивость карбониллов, привлекая соответствующие справочные данные;

в) укажите характерные типы реакций для карбониллов и приведите примеры;

г) какое практическое значение имеет карбонил хрома?

2. Рассмотрите строение аквакомплекса хрома (II) и объясните его свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) какое координационное число и какая геометрия характерны для аквакомплекса хрома (II)?

б) какова устойчивость соединений хрома (II) в водных растворах? В обоснование ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и соответствующие уравнения реакций.

в) почему окраска даже изолированных от воздуха растворов соединений хрома (II) при стоянии изменяется? В обоснование ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и соответствующее уравнение реакции.

г) приведите способы получения соединений хрома (II). Объясните, почему при растворении металлического хрома в кислотах-неокислителях вначале образуются соли хрома (II), а потом – соли хрома (III).

3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений Cr(III):

а) вычислите значения ΔG_{298}° реакций образования $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ из оксидов. Какие свойства – кислотные или основные – преобладают у Cr_2O_3 ?

б) в какой форме ионы Cr(III) существуют в кислом и щелочном растворах? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III).

в) для какого элемента характерны аналогичные реакции и с чем это может быть связано?

4. Рассмотрите строение аквакомплекса хрома (III) и объясните его свойства, последовательно отвечая на следующие вопросы:

а) какое координационное число и какая геометрия характерны для аквакомплекса хрома (III)?

б) в какой среде соединения хрома (III) проявляют окислительные свойства? Какие восстановители могут быть для этого использованы? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

б) соединения хрома (III) можно окислить либо в кислой среде пероксодисульфатом калия, либо в щелочной среде хлором, бромом, иодом, пероксидом водорода и т.п. Напишите уравнения реакций и рассчитайте, в какой среде и с каким окислителем окисление протекает легче?

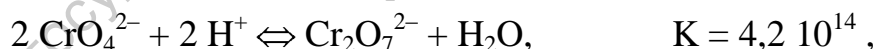
5. Рассмотрите строение кислородных кислот хрома (VI) и объясните их свойства:

а) чему равны координационное число, валентность и степень окисления хрома в кислородных кислотах хрома (VI)? Объясните многообразие образуемых хромом кислот.

б) как и почему меняется устойчивость в ряду кислот $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$?

в) как и почему меняется сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$?

г) учитывая значение константы равновесия



рассчитайте, при каком значении pH в 0,1 моль/л растворе соли хрома (VI) концентрации хромат и дихромат-ионов одинаковы; при каком значении pH 99% соли хрома содержится в виде дихромат-ионов?

д) почему при использовании нейтрального раствора дихромата не происходит количественного осаждения хроматов (например, хромата бария)?

6. Охарактеризуйте окислительные свойства соединений хрома (VI):

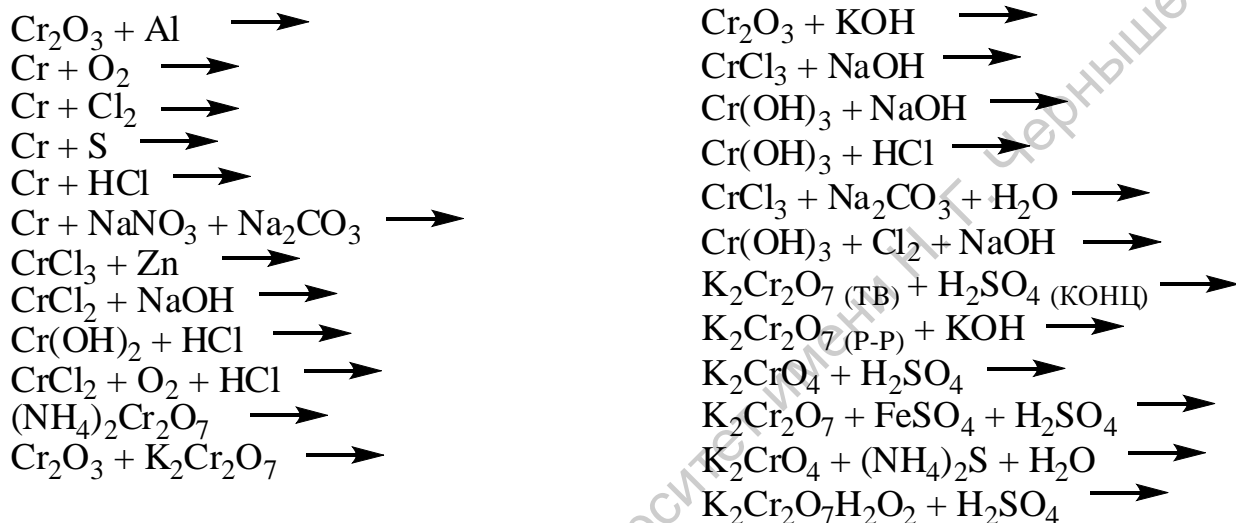
а) в какой среде соединения хрома (VI) проявляют наиболее сильные окислительные свойства? В подтверждение ответа приведите значения стандартных

окислительно-восстановительных потенциалов и соответствующие уравнения реакций.

б) как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений хрома с ростом степени окисления элемента?

Вопросы для самоконтроля:

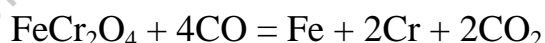
Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Вычислите значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ 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 и какое он имеет практическое применение?

2. Объясните и проиллюстрируйте уравнениями реакций следующие промышленные процессы. Хромистый железняк спекают с содой при температуре 1000 – 1300 °С на воздухе. Получается расплав желто-бурого цвета, в результате выщелачивания которого образуется желтый раствор. При подкислении этот раствор меняет окраску на оранжевую, а после концентрирования выпадают оранжевые кристаллы. Восстановление последних углем дает твердое вещество

зеленого цвета, которое далее восстанавливают алюминием. Каков конечный продукт?

3. Что такое окислительно-щелочное плавление? Напишите уравнения реакций окислительно-щелочного плавления хрома.

4. Почему подкисленный соляной кислотой раствор хлорида хрома (II) используют для поглощения кислорода?

5. Известно, что соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует в виде трех изомеров. Назовите их и укажите тип изомерии. Как можно различить изомеры?

6. Учитывая значения констант диссоциации гидроксида хрома по второй и третьей ступени ($-\lg K_2 = 8,45$; $-\lg K_3 = 10,05$), рассчитайте степень гидролиза 0,1 моль/л раствора хлорида хрома (III).

7. Известно, что хроматы (VI) изоструктурны сульфатам (VI).

а) Приведите примеры малорастворимых хроматов.

б) Опишите строение CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, CrO_3 . Какие условия способствуют полимеризации иона CrO_4^{2-} в растворе?

в) Почему сходство химии хрома и серу можно проследить только для высших степеней окисления элементов?

8. Как изменяются кислотно-основные свойства одновалентных соединений с повышением степени окисления хрома в рядах:

$\text{CrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$; $\text{CrF}_2 - \text{CrF}_3 - \text{CrF}_6$? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

9. Рассчитайте ЭДС реакции взаимодействия дихромата калия с соляной кислотой и сделайте вывод о возможности ее протекания в стандартных условиях. Рассчитайте ЭДС при различных концентрациях дихромата и соляной кислоты. Какие условия благоприятствуют протеканию этой реакции? С чем связано влияние температуры – с зависимостью ЭДС от температуры или с зависимостью скорости от температуры?

10. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии оксида хрома (VI) с хлороводородом и концентрированной соляной кислотой.

Марганец, Технеций, Рений

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Изменение по группе атомных радиусов и прогноз свойств соединений марганца, технеция и рения: общность химии хлора (VII) и марганца (VII), технеция и рения. Валентность и характерные степени окисления.

Нахождение в природе и способы получения металлов. Физические и химические свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Применение.

Карбонилы марганца, технеция, рения. Получение. Строение молекул. Свойства. Применение.

Соединения марганца (II): оксид, гидроксид, соли. Получение. Строение и устойчивость аквакомплекса марганца (II). Основные свойства соединений марганца (II). Сравнительная характеристика устойчивости в твердой и водной фазах. Влияние кислотности среды и силы окислителя на восстановительные свойства соединений марганца (II). Сравнительная характеристика восстановительных свойств соединений марганца (II) и хрома (II) на примере реакции разложения воды.

Соединения марганца (III): оксид, гидроксид, соли. Получение. Устойчивость соединений марганца (III).

Соединения марганца (IV): оксид, соли. Получение. Устойчивость соединений марганца (IV). Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (IV).

Соединения марганца, технеция и рения (VI). Устойчивость. Манганаты. Окислительно-восстановительные свойства. Значения констант равновесия реакций диспропорционирования и устойчивость манганатов в нейтральной и кислой средах.

Соединения марганца, технеция и рения (VII): оксиды, кислоты, соли. Получение. Кислотные свойства. Устойчивость. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и окислительные свойства перманганат-иона в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца с ростом степени окисления его атома.

Вопросы к семинару:

1. Рассмотрите строение комплексов марганца (II) и объясните их свойства:

а) какое координационное число и какая геометрия характерны для аква- и гидроксокомплексов марганца (II)?

б) какова их устойчивость в водных растворах? Приведите уравнения реакций и условия получения аква- и гидросокомплексов марганца (II).

в) приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций окисления соединений марганца (II) и восстановления воды до молекулярного водорода. Сформулируйте вывод о возможности разложения воды соединениями марганца (II). Сопоставьте восстановительные свойства ионов Mn^{2+} и ионов Cr^{2+} в растворах и объясните их различие.

г) до каких продуктов соединения марганца (II) окисляются в кислой, нейтральной и щелочной средах? Какие окислители могут быть для этого использованы? В обоснование ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и соответствующие уравнения реакций.

2. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида марганца (IV).

3. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (VI):

а) рассчитайте константы равновесий реакций:



в стандартных условиях и сделайте вывод о сравнительной устойчивости марганатов в нейтральной и кислой средах.

б) Какая среда благоприятствует реакциям перехода ионов MnO_4^{2-} в $Mn(H_2O)_6^{2+}$, MnO_2 и MnO_4^- ? Приведите соответствующие уравнения реакций.

4. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (VII):

а) сравните значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов перманганат-иона в кислой, нейтральной и щелочной средах;

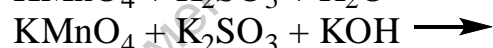
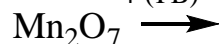
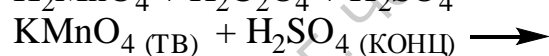
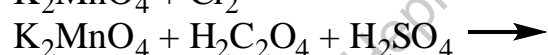
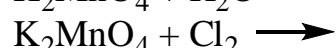
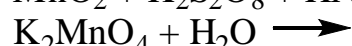
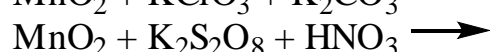
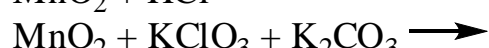
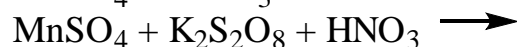
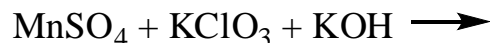
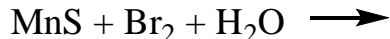
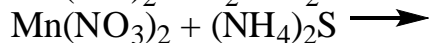
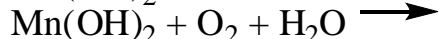
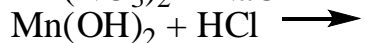
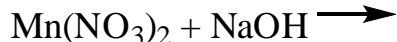
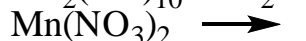
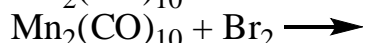
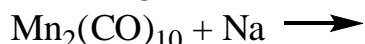
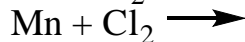
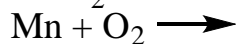
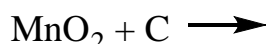
б) какая среда благоприятствует реакциям перехода ионов MnO_4^- в $Mn(H_2O)_6^{2+}$, MnO_2 и MnO_4^{2-} ? Приведите соответствующие уравнения реакций.

в) в какой среде перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства?

г) рассчитайте значение ЭДС реакции взаимодействия перманганата калия с соляной кислотой и сделайте вывод о возможности ее протекания в стандартных условиях. Рассчитайте значения ЭДС при различных концентрациях соляной кислоты и перманганат-иона. Какие условия благоприятствуют протеканию этой реакции?

Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Используя термодинамические данные фазовых превращений

$$\left(\begin{array}{l} \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 14,6 \text{ кДж / моль}, \Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = 9,67 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}, \\ \Delta H_{\text{кип}}^{\circ} = 219,89 \text{ кДж / моль}, \Delta S_{\text{кип}}^{\circ} = 95,4 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \end{array} \right)$$

рассчитайте температуры плавления и кипения марганца.

2. Приведите примеры сходства химии хлора и марганца.

3. Обсудите строение молекулы карбонила марганца. Какие орбитали атома марганца и молекулы СО ответственны за образование химических связей?

4. Рассмотрите строение комплексов марганца (II) и объясните их свойства:

а) какое координационное число и какая геометрия характерны для второ-, хлоро- и цианокомплексов марганца (II)?

б) какова их устойчивость в водных растворах? Приведите уравнения реакций и условия получения второ-, хлоро- и цианокомплексов марганца (II).

в) составьте уравнение реакции образования амминокомплекса марганца (II). Какова его устойчивость.

5. Возможно ли окисление водных растворов соединений марганца (II) кислородом воздуха? В обоснование ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и соответствующие уравнения реакций.

6. Какие условия необходимы для получения манганатов из соединений марганца (II), (IV) и (VII)? Приведите соответствующие уравнения реакций.

7. Предложите 2 способа получения KMnO_4 из MnO_2 .

8. Каким количеством 0,1 моль/л раствора KMnO_4 можно заменить 200 мл 5%-ного раствора дихромата калия ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислом растворе? Изменится ли соотношение количеств KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, если использовать оба раствора для окисления веществ в щелочной среде?

9. Почему растворы KMnO_4 рекомендуют хранить в темной посуде?

10. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства однопериодных соединений с повышением степени окисления марганца в рядах:



11. Объясните характер изменения температуры плавления, растворимости в воде, кислотно-основных и окислительных свойств в ряду $\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$.

Железо, Кобальт, Никель

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Возможные и устойчивые степени окисления.

Нахождение в природе и способы получения металлов.

Физические и химические свойства железа, кобальта, никеля. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Применение.

Оксиды ЭО. Получение. Физические и химические свойства. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$. Получение. Кислотно-основные свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и восстановительные свойства. Тер-

динамика растворения гидроксидов в водных растворах аммиака. Соли. Строение и устойчивость аквакомплексов железа, кобальта, никеля (II). Комплексные и двойные соли. Восстановительные свойства средних и комплексных солей.

Оксиды железа и кобальта $\text{Э}_2\text{O}_3$. Получение. Физические и химические свойства. Термодинамика реакций взаимодействия оксида железа (III) с основными и кислотными оксидами. Амфотерные свойства. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$. Получение. Кислотно-основные свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и окислительно-восстановительные свойства. Соли железа (III). Строение и устойчивость аквакомплекса железа (III). Гидролитическая устойчивость солей. Комплексные соли железа (III) и кобальта (III). Окислительно-восстановительные свойства средних и комплексных солей железа (III). Сравнительная характеристика окислительных свойств в ряду соединений железа (III) – кобальта (III) – никеля (III).

Соединения железа (VI). Ферраты. Получение. Влияние кислотности среды на окислительные свойства феррат-иона.

Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений железа с ростом степени окисления его атома.

Качественные реакции на железо, кобальт, никель.

Вопросы семинарских занятий:

1. Объясните, почему железо, кобальт и никель, различающиеся по количеству электронов на $(n-1)d$ -орбиталях атомов, близки по наиболее характерным и определяющим их химию валентным состояниям?

2. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$:

а) приведите значения условных радиусов ионов Э^{2+} ;

б) вычислите рН насыщенных растворов $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

в) приведите уравнения реакций, подтверждающих основные свойства оксидов, гидроксидов и сульфидов $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$;

г) проявляют ли соединения $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ кислотные свойства? В подтверждение ответа приведите уравнения и условия протекающих реакций.

д) обобщите справочные и экспериментальные данные и сформулируйте вывод об изменении основных свойств в ряду $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Co}(\text{OH})_2 - \text{Ni}(\text{OH})_2$.

3. Рассмотрите строение аквакомплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) и объясните их свойства:

а) какое координационное число и какая геометрия характерны для аквакомплексов Fe(II), Co(II), Ni(II) и какова их устойчивость?

б) какие из гидроксидов Fe(II), Co(II) и Ni(II) могут окисляться кислородом воздуха? В обоснование ответа приведите значения соответствующих стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

в) подберите два окислителя, которые могут быть использованы для получения Fe(OH)₃ из Fe(OH)₂ таким образом, чтобы продукт реакции не загрязнялся твердыми продуктами восстановления окислителя. Напишите соответствующие уравнения реакций.

г) в какой среде соединения Fe(II), Co(II) и Ni(II) проявляют восстановительные свойства? Какие окислители могут быть для этого использованы? В обоснование ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

4. Охарактеризуйте комплексообразующие свойства соединений Fe(II), Co(II) и Ni(II):

а) что произойдет, если к водным растворам сульфатов Fe(II), Co(II) и Ni(II) на воздухе прилить избыток раствора аммиака?

б) учитывая ПР гидроксида кобальта (II) и константу устойчивости аммиачного комплекса кобальта (II), определите, растворим ли осадок Co(OH)₂ в концентрированном растворе аммиака?

в) объясните, почему при добавлении щелочи к водному раствору [Ni(NH₃)₆]Cl₂ выпадает зеленый осадок, а при добавлении щелочи к водному раствору K₂[Ni(CN)₄] осадок не выпадает.

5. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений Fe(III):

а) в какой форме ионы Fe(III) существуют в кислом и щелочном растворах?

б) вычислите ΔG°_{298} реакций образования Fe₂(SO₄)₃ и LiFeO₂ из бинарных оксидов в расчете на 1 моль Fe₂O₃. Какие свойства – кислотные или основные – преобладают у Fe₂O₃ в этих реакциях?

в) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства гидроксида железа (III);

г) как различаются рН насыщенных растворов Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃? Какое основание сильнее? Сформулируйте вывод об изменении кислотно-основных свойств с ростом степени окисления элемента.

д) какие соли железа, Fe(II) или Fe(III), гидролизуются сильнее? Какие продукты могут образоваться при гидролизе солей Fe(III)?

6. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений Fe(III), Co(III) и Ni(III):

а) напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксидов Fe(III), Co(III) и Ni(III) с концентрированными растворами соляной и азотной кислот. Для каких элементов взаимодействие протекает по кислотно-основному, а для каких - по окислительно-восстановительному типу?

б) приведите значения E°_{298} полуреакций восстановления ионов Э^{+3} до Э^{+2} . Как меняются окислительные свойства в ряду $\text{Fe}^{+3} - \text{Co}^{+3} - \text{Ni}^{+3}$?

в) Каковы условия превращения Fe_2O_3 и FeCl_3 в производные железа (VI)? В обоснование ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

г) Сравните условия окисления Fe_2O_3 и FeCl_3 с однотипными соединениями хрома. Предложите возможное объяснение этому факту.

7. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений Fe(VI):

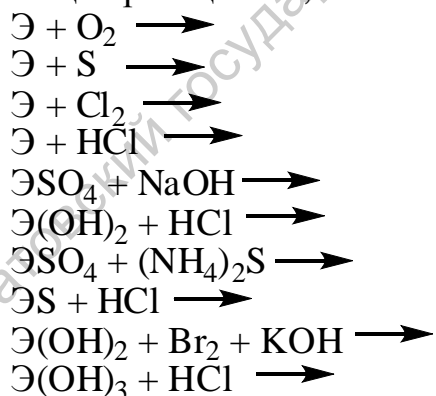
а) ферраты (VI) изоструктурны сульфатам (VI) и хроматам (VI) и образуют с ними твердые растворы. Какой вывод о растворимости BaFeO_4 и K_2FeO_4 можно сделать на основании этих данных? Приведите способ получения BaFeO_4 .

б) каковы окислительно-восстановительные свойства ферратов (VI)? Как влияет pH на устойчивость ферратов (VI)? В обоснование ответа приведите соответствующие уравнения реакций.

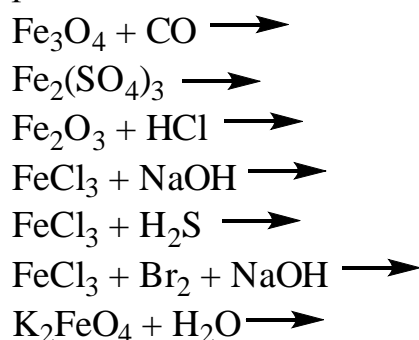
Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

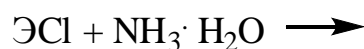
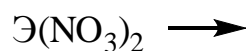
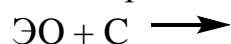
общие реакции Fe, Co и Ni:



реакции Fe:



общие реакции Co и Ni:

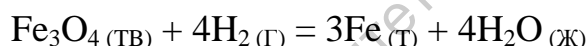


Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Вопросы по выбору:

1. Оцените термодинамическую вероятность получения железа, кобальта и никеля восстановлением их оксидов алюминием, водородом, углеродом, монооксидом углерода. Определите оптимальный температурный интервал процесса восстановления оптимальным восстановителем.

2. Рассчитайте константу равновесия реакции



при стандартных условиях. Как повлияет повышение температуры на это равновесие?

3. Составьте схему коррозии оцинкованного, луженого и никелированного железа. В обоснование ответа приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

4. Реакция, протекающая при разрядке никель-железного аккумулятора, выражается уравнением



При коротком замыкании цепи вся накопившаяся энергия выделяется в виде тепла. Рассчитайте тепловой эффект реакции.

5. Определите, образование какого хлорида железа, (II) или (III), термодинамически более вероятно при взаимодействии железа с хлором; раствора соли железа (III) с раствором хлорида натрия? Напишите уравнение реакции взаимодействия раствора соли железа (III) с раствором иодида натрия. Объясните наблюдаемые отличия.

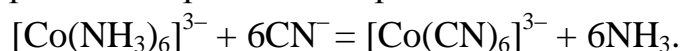
6. Можно ли получить сульфиды Fe(II), Co(II), Ni(II) при взаимодействии растворов их солей с сероводородной водой?

7. Какое основание сильнее – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$? Объясните причину этого различия.

8. Охарактеризуйте комплексообразующие свойства соединений Fe(III) и Co(III):

а) чем объяснить, что ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ парамагнитен, ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – диамагнитен?

б) определите направление протекания процесса:



в) объясните стабилизацию степени окисления +3 в комплексных соединениях кобальта.

Платиновые металлы

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Возможные и устойчивые степени окисления.

Нахождение в природе и основные принципы переработки платиновых концентратов.

Физические и химические свойства платиновых металлов.

Получение и свойства соединений платины (II, IV) и палладия (II). Применение платины и палладия.

Медь, Серебро, Золото

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Возможные и устойчивые степени окисления.

Нахождение в природе и способы получения металлов.

Физические свойства меди, серебра, золота. Химические свойства. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам и щелочным цианидам.

Оксиды меди и серебра $\text{Э}_2\text{O}$. Получение. Физические свойства. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства. Термодинамика растворения в водных растворах аммиака, цианид- и тиосульфат-ионов. Соли. Константа равновесия реакций диспропорционирования ионов Э^{1+} и устойчивость солей в водных растворах. Термодинамика растворения в водных растворах аммиака, цианид- и тиосульфат-ионов. Реакция «серебряного зеркала».

Оксиды меди и серебра ЭO . Получение. Физические свойства. Устойчивость. Кислотно-основные, окислительные и комплексообразующие свойства оксида меди (II). Гидроксид меди (II). Получение. Кислотно-основные, восстано-

тельные и комплексообразующие свойства. Термодинамика растворения в водных растворах аммиака. Соли. Строение и устойчивость аквакомплекса меди (II). Средние и комплексные соли. Термическая и гидролитическая устойчивость.

Оксид и гидроксид золота (III). Получение. Устойчивость и кислотно-основные свойства. Соли золота (III). Тетрахлорозолотая кислота. Получение. Свойства.

Качественные реакции на медь, серебро, золото.

Вопросы к семинару:

1. Проиллюстрируйте изменение металлических свойств в ряду Cu – Ag – Au:

а) приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов Cu^{+2}/Cu , Ag^{+}/Ag и Au^{+3}/Au .

б) приведите по три реакции, с помощью которых можно перевести в раствор медь, серебро и золото.

в) используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, объясните причину растворения меди, серебра и золота в водных растворах щелочных цианидов на воздухе. Возможен ли процесс растворения металлов в инертной атмосфере? В чем заключается роль цианид-ионов в растворе?

г) обобщите справочные и экспериментальные данные и сформулируйте вывод об изменении активности металлов в ряду Cu – Ag – Au.

2. Охарактеризуйте комплексообразующие свойства соединений Cu(I), Ag(I) и Au(I):

а) сравните растворимость хлорида и сульфида серебра в водном растворе аммиака;

б) сравните растворимость хлоридов меди, серебра и золота в водном растворе цианида калия;

в) сравните растворимость хлорида серебра в водных растворах аммиака и цианида калия;

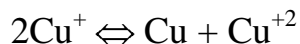
г) от каких факторов зависит растворимость осадков в водных растворах комплексообразователей?

3. Охарактеризуйте устойчивость в растворах соединений Cu(I), Ag(I) и Au(I):

а) как изменяется устойчивость степени окисления +1 в ряду Cu – Ag – Au, если энергия перехода электрона $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ составляет (кДж/моль): 262,5 (Cu), 469,9 (Ag) и 180,5 (Au).

б) рассчитайте константы равновесия реакций диспропорционирования ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ в растворе.

в) какие лиганды вызывают смещение равновесия



вправо, а какие – влево? Приведите соответствующие уравнения реакций.

г) какие лиганды вызывают смещение равновесия



вправо, а какие – влево? Приведите соответствующие уравнения реакций.

д) Какой вывод о сравнительной устойчивости степеней окисления Cu, Ag и Au можно сделать на основании полученных данных?

4. Сравните кислотно-основные свойства соединений Cu(I) и Cu(II):

а) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства оксида меди (I).

б) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства оксида меди (II).

в) приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства гидроксида меди (II).

г) какие свойства – кислотные или основные – преобладают для соединений Cu(I) и Cu(II)?

д) как изменяются кислотно-основные свойства соединений с ростом степени окисления элемента?

5. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений Au(III):

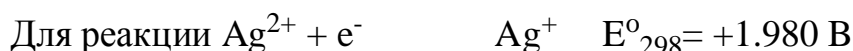
а) напишите уравнение реакции гидролиза AuCl_3 .

б) напишите уравнения реакций взаимодействия Au_2O_3 и $\text{Au}(\text{OH})_3$ с кислотами и щелочами.

в) напишите уравнение реакции взаимодействия тригалогенидов золота с галогенидами щелочных металлов.

г) сформулируйте вывод о кислотно-основных свойствах соединений золота (III).

Приложение:



Произведение растворимости
малорастворимых веществ (ПР):

Ag ₂ S	$2 \cdot 10^{-50}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
AuCl	$1,8 \cdot 10^{-12}$

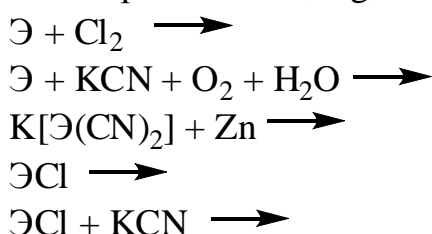
Константы устойчивости
комплексных ионов ($K_{уст}$):

Ag(NH ₃) ₂ ⁺	$1,74 \cdot 10^7$
Ag(CN) ₂ ⁻	$7,08 \cdot 10^{19}$
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	$2,88 \cdot 10^{13}$
Cu(NH ₃) ₂ ⁺	$7,25 \cdot 10^{10}$
Cu(CN) ₂ ⁻	$1,00 \cdot 10^{24}$
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	$1,86 \cdot 10^{12}$

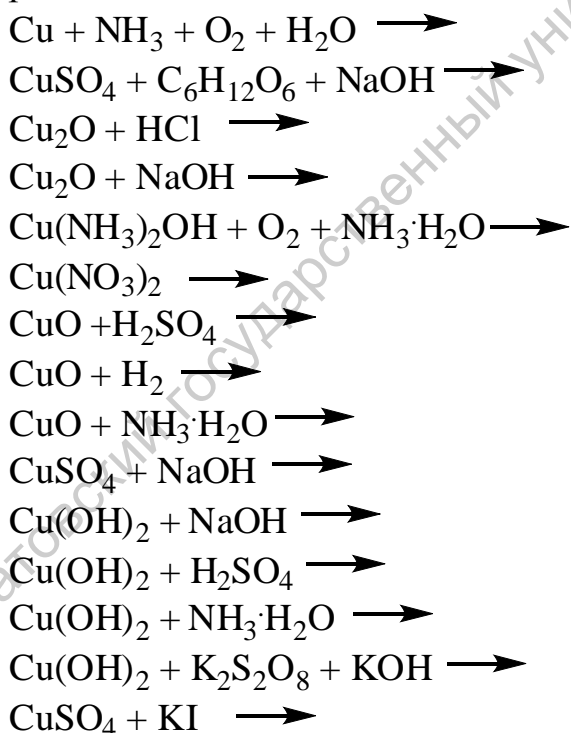
Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты.

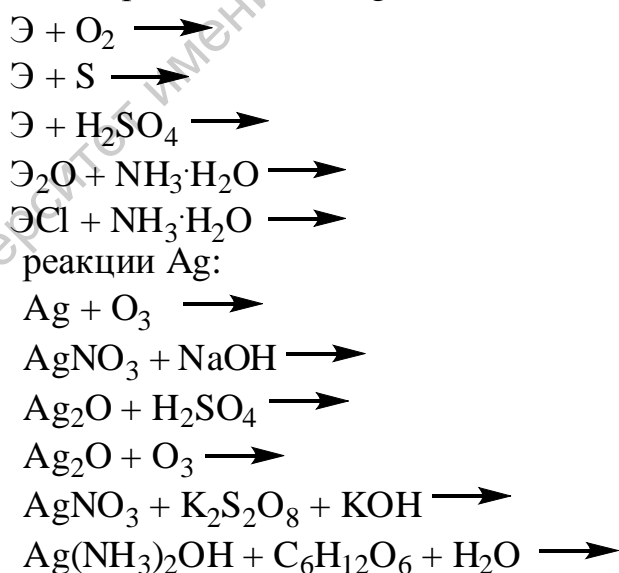
общие реакции Cu, Ag, Au:



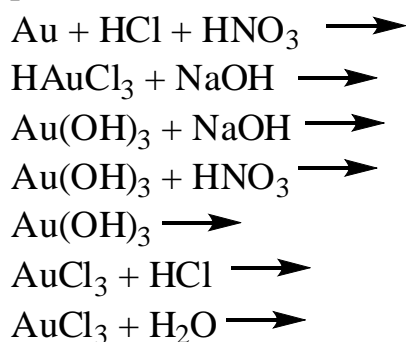
реакции Cu:



общие реакции Cu и Ag:



реакции Au:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

Цинк, Кадмий, Ртуть

Общая характеристика элементов. Электронные конфигурации атомов. Возможные и устойчивые степени окисления.

Нахождение в природе и способы получения металлов.

Физические и химические свойства цинка, кадмия, ртути. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и отношение металлов к кислотам. Сравнительная характеристика восстановительных свойств цинка в кислой и щелочной средах. Амальгамы. Применение.

Оксиды ЭО. Получение. Физические свойства. Полиморфные модификации оксида ртути (II). Кислотно-основные свойства. Основание Миллона. Соли основания Миллона. Получение. Гидроксиды цинка и кадмия $\text{Э}(\text{ОН})_2$. Получение. Физические свойства. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства. Термодинамика взаимодействия с кислотами и щелочами.

Сульфиды ЭS. Оптимальные условия осаждения. Свойства.

Комплексные соединения. Аммино- и галогенок комплексы. Их устойчивость в ряду цинк – кадмий – ртуть.

Оксид ртути (I). Получение. Физические и химические свойства. Средние и комплексные соли ртути (I). Получение. Константа равновесия реакции диспропорционирования иона Hg_2^{2+} в водном растворе и устойчивость солей ртути (I). Окислительно-восстановительные свойства.

Качественные реакции на цинк, кадмий, ртуть.

Вопросы к семинару:

1. Чем объяснить, что для ртути в отличие от цинка и кадмия характерна переменная степень окисления (+1 и +2)?

2. Проиллюстрируйте изменение металлических свойств в ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$:

а) приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов системы Zn^{+2}/Zn в кислой и щелочной средах и полные уравнения химических реакций.

б) приведите значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем M^{+2}/M для кадмия и ртути в кислой среде и полные уравнения химических реакций.

в) как изменяется химическая активность в ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$?

3. Охарактеризуйте термическую устойчивость соединений $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{II})$:

- а) приведите температуры разложения оксидов Zn(II), Cd(II) и Hg(II).
б) рассмотрите особенности термолиза нитратов Zn(II), Cd(II) и Hg(II).
в) как меняется термическая устойчивость в ряду соединений Zn(II), Cd(II) и Hg(II)? Где находит применение термическая неустойчивость этих соединений?

4. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства соединений Zn(II), Cd(II) и Hg(II):

- а) вычислите ΔG°_{298} реакций взаимодействия $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ с ионами H^+ и OH^- в растворе.
б) охарактеризуйте отношение оксидов Zn(II), Cd(II) и Hg(II) к щелочам. В обоснование ответа приведите соответствующие уравнения реакций.
в) обобщите расчетные и экспериментальные данные и сформулируйте вывод об изменении кислотно-основных свойств в ряду соединений Zn(II) – Cd(II) – Hg(II).

5. Охарактеризуйте комплексообразующие свойства соединений Zn(II), Cd(II) и Hg(II):

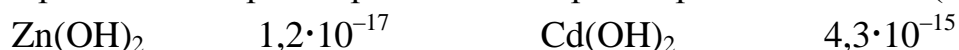
- а) сравните растворимость гидроксидов Zn(II) и Cd(II) в водном растворе аммиака.
б) объясните увеличение координационного числа центрального атома в амино- и гидроксокомплексах.
в) аналогичны ли по природе и составу продукты, образующиеся при пропускании аммиака в растворы нитратов Zn(II), Cd(II) и Hg(II)?

6. Охарактеризуйте устойчивость и окислительно-восстановительные свойства соединений $(Hg_2)^{+2}$:

- а) рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования иона $(Hg_2)^{+2}$ в растворе.
б) в каком направлении должно сместиться равновесие реакции при добавлении к раствору $Hg_2(NO_3)_2$ сульфид-ионов, хлорид-ионов и иодид-ионов?
в) какие свойства – окислительные или восстановительные – проявляют соединения $(Hg_2)^{+2}$?
г) как можно предотвратить диспропорционирование соединений ртути (I)?

Приложение:

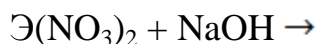
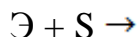
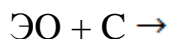
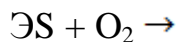
Произведение растворимости малорастворимых веществ (ПР):



Вопросы для самоконтроля:

Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

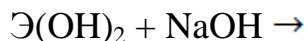
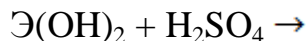
общие реакции Zn, Cd и Hg:



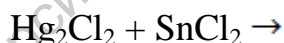
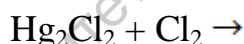
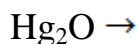
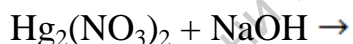
реакции Sn:



общие реакции Zn, Cd и Hg:



реакции Hg:



Укажите назначение каждой реакции (лабораторный или промышленный способ получения, кислотные и т.п. свойства), а также приведите ещё и другие реакции аналогичного назначения.

9. Перечень основной и дополнительной литературы

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1994.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2-х т. М.: Химия, 1973.
4. Аноорганикум: В 2-х т./Под ред. Л.Кольдица. - М.: Мир, 1984.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2008.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Структура вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.

7. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. В 2-х т. М.: Академкнига, МГУ, 2007.

8. Гринвуд Н.Н. , Эрншо А. Химия элементов. В 2-х т. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2008.

9. Зайцев О.С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во Московск. Ун-та, 1972.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского