В. В. СВИРИДОВ
Г. А. ПОПКОВИЧ
Г. И. ВАСИЛЬЕВА

ЗАДАЧИ, ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия для студентов
химических специальностей
высших учебных заведений

Издание третье,
переработанное и дополненное

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага ўніверсітэта
імя У. І. Леніна

МИНСК
„УНИВЕРСИТЕТСКОЕ"
1991

(самостоятельную работу студентов), в сборнике приведены схемы решения типичных, в ряде случаев — и наиболее сложных задач, на некоторые вопросы даются ответы и пояснения. Последнее особенно важно для студентов, самостоятельно изучающих предмет.

Приложение включает справочный материал, необходимый для составления ответов. Численные ответы в сборнике приведены в предположении использования табличных данных приложения.

Последовательность изложения материала в пособии соответствует последовательности его изложения в лекционном курсе, установившейся в течение ряда лет на химическом факультете Белорусского университета: все теоретические разделы рассматриваются до начала изучения свойств конкретных элементов. Студентам учебных заведений, в которых материал курса общей и неорганической химии изучается в другой последовательности, полезно предварительно ознакомиться с пояснениями к теоретическим вопросам первых разделов сборника, данных в ответах, поскольку они более подробны, чем пояснения к вопросам разделов химий элементов.

В третье издание пособия включены вопросы и упражнения по разделам программы «Периодический закон как основа химической систематики» и «Токсичные и опасные неорганические соединения», переработаны разделы «Химическая термодинамика», «Окислительно-восстановительные процессы» и др.

Авторы с благодарностью примут все замечания, пожелания, предложения, которые просят направлять по адресу: 220080, г. Минск, Университетский городок, Белгосуниверситет, химический факультет, кафедра неорганической химии.

Глава 1
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

§ 1. Молекулярное и немолекулярное состояние вещества. Стехиометрические законы

1.1. Какие из приведенных утверждений не отражают или не совсем правильно отражают современные представления о строении вещества: для ионных кристаллов характерна немолекулярная структура; все вещества состоят из молекул; в случае веществ с атомной, ионной или металлической решеткой молекулой следует называть весь кристалл?

1.2. Как согласуется существование нестехиометрических соединений с требованиями стехиометрических законов? Можно ли существование нестехиометрических соединений расценивать как свидетельство несостоятельности законов постоянства состава, кратных отношений и эквивалентов?

1.3. Чем обусловлена возможность образования нестехиометрических соединений? Могут ли иметь нестехиометрический состав соединения с молекулярной структурой?

1.4. Чем можно объяснить, что нестехиометрический состав имеют многие неорганические вещества, но абсолютное большинство органических веществ стехиометрично?

1.5. Можно ли соединению состава $FeO_{1,14}$ приписать формулу $Fe_{0,88}O$? Можно ли это соединение рассматривать как смесь FeO и Fe_2O_3 в соответствующей пропорции?

1.6. Насколько справедливо использование понятия «моль» в применении к соединениям с немолекулярной структурой; к нестехиометрическим соединениям?

1.7. Молекулу иногда определяют как наименьшую частицу вещества, сохраняющую все его свойства. В чем неточность такого определения?

1.8. Вычислить молярную массу газа, если его масса

280 мл при температуре 21 °С и давлении $2{,}026 \cdot 10^5$ Па равна 0,65 г.

1.9. Молекулярная масса сульфида некоторого элемента главной подгруппы IV группы Периодической системы элементов относится к молекулярной массе бромида этого же элемента как 23:87. Определить атомную массу и название элемента. Проанализировать возможные варианты решения задачи.

1.10. Молекулярная масса оксида элемента (IV) относится к молекулярной массе хлорида того же элемента как 2:7. Определить атомную массу и название элемента.

1.11. Выразить значение молярной массы эквивалента через молярную массу вещества для:

1) фосфорной кислоты в реакциях

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O;$$
$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O;$$
$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O;$$

2) гидроксида меди в реакциях

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O;$$

3) основного хлорида железа в реакциях

$$Fe(OH)_2Cl + HCl = FeOHCl_2 + H_2O;$$
$$Fe(OH)_2Cl + 2HCl = FeCl_3 + 2H_2O;$$
$$Fe(OH)_2Cl + NaOH = Fe(OH)_3 + NaCl;$$

4) сульфата хрома в реакциях

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3 + 3K_2SO_4;$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 12KOH = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3K_2SO_4;$$

5) сульфата марганца в реакциях

$$MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2 + K_2SO_4;$$
$$MnSO_4 + 2Cl_2 + 8KOH = K_2MnO_4 + 4KCl + K_2SO_4 + 4H_2O;$$
$$2MnSO_4 + 5K_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 2H_2SO_4 + 10KHSO_4.$$

1.12. Для реакции

$$2C_4H_{10} + 13O_2 = 8CO_2 + 10H_2O$$

заполнить пропуски в соотношениях

1) молей: 2 моль + ... = ... + ...
2) граммов: 116 г + ... = ... + ...
3) молекул: $12{,}04 \cdot 10^{23}$ молекул + ... = ... + ...
4) объемов: 44,8 л + ... = ... + ...

1.13. Не проводя расчета, оценить, в каком случае расходуется больше кислорода — при полном окислении 18 г магния или 18 г алюминия; в каком случае выделит-

ся больше водорода — при взаимодействии 1,12 г железа с избытком соляной кислоты или 1,12 г алюминия с избытком гидроксида калия?

1.14. В одинаковой ли мере обоснована запись структурных (графических) формул для соединений с молекулярной и ионной структурой? Дает ли структурная (графическая) формула сведения о пространственном строении молекул?

1.15. Проанализировать возможность использования структурных формул для описания строения H_2SO_4; SO_4^{2-}; Na_2SO_4; $Al_2(SO_4)_3$.

1.16. Установить истинную формулу органического вещества, если известно, что при сжигании 4,6 г его было получено 8,8 г углекислого газа и 5,4 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна 23.

1.17. Установить формулу вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, если известны отношения их масс — 6 : 1 : 8 и плотность паров вещества по воздуху — 2,07.

1.18. Установить формулу одного из кристаллогидратов сульфата натрия, если известно, что при его обезвоживании потеря массы составляет 47 % от массы кристаллогидрата.

1.19. При прокаливании 2,42 г кристаллогидрата нитрата меди масса вещества уменьшилась на 1,62 г. Установить формулу кристаллогидрата.

1.20. Вывести формулу для расчета объема кислорода, измеренного при нормальных условиях, необходимого для полного сгорания 1 г разных по составу углеводородов. Проверить применимость этой формулы для случая сгорания C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2.

1.21. Определить молекулярную формулу аллотропной модификации кислорода, если известно, что плотность этого вещества по оксиду углерода (II) равна 1,714.

1.22. Для установления формулы кристаллогидрата двойного сульфата железа и аммония 19,28 г его растворили в воде и к раствору добавили избыток крепкой щелочи. При этом выделился газ, занявший при нормальных условиях объем 896 мл, и бурый осадок, масса которого после прокаливания равна 3,2 г. Установить формулу исходного соединения.

1.23. Для установления формулы кристаллогидрата двойного сульфата $xK_2SO_4 \cdot yCr_2(SO_4)_3 \cdot zH_2O$ 39,92 г этого соединения растворили в воде. К одной половине

полученного раствора добавили избыток раствора нитрата бария, ко второй — избыток раствора аммиака. В первом случае образовалось 18,64 г, во втором — 4,12 г осадка. Установить формулу исходного соединения.

1.24. Установить формулу карналлита $x\mathrm{KCl} \cdot y\mathrm{MgCl_2} \times \times z\mathrm{H_2O}$, если известно, что при прокаливании 5,55 г его масса уменьшилась на 2,16 г, а при прокаливании осадка, полученного действием раствора щелочи на раствор, содержащий 5,55 г карналлита, потери составили 0,36 г.

1.25. При сжигании некоторого газообразного углеводорода в хлоре расходуется четырехкратный объем хлора. Одним из продуктов реакции является углерод. При сжигании этого же газообразного углеводорода в кислороде требуется пятикратный объем последнего. Установить формулу углеводорода.

1.26. К 400 мл смеси некоторого углеводорода с азотом добавили 900 мл (избыток) кислорода и подожгли. Объем полученной после сгорания смеси составил 1,4 л, а после конденсации паров воды сократился до 800 мл. Новое сокращение объема до 400 мл наблюдалось в результате пропускания газов через раствор гидроксида калия. Объемы измерялись при одинаковых условиях. Установить формулу углеводорода.

1.27. 200 мл паров органического вещества, не содержащего азот, серу и фосфор, подожгли с 900 мл кислорода, взятого в избытке. Объем газов после реакции составил 1,3 л, после конденсации паров воды — 700 мл, после пропускания через раствор щелочи — 100 мл. Объемы всех газов измерены при одинаковых условиях. Установить формулу вещества.

1.28. К 300 мл смеси некоторого углеводорода с аммиаком добавили избыток кислорода и подожгли. После полного сгорания объем вновь полученной смеси газов составил 1250 мл. После конденсации паров воды он сократился до 550 мл, после обработки щелочью — до 250 мл, из которых 100 мл приходилось на долю азота. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установить формулу углеводорода.

1.29. Некоторый газ реагирует с хлором, образуя азот и хлороводород. Объемы вступившего в реакцию хлора и образовавшегося азота относятся как 3:1. Установить формулу вещества.

1.30. Через раствор щелочи пропустили 100 мл смеси газов, полученных при обработке водяными парами

раскаленного чистого угля. При этом объем газовой смеси сократился на 5 мл. Вычислить объемный состав смеси в процентах.

1.31. В каком объемном отношении следует смешать метан и водород, чтобы для полного сгорания любого объема этой смеси расходовался такой же объем кислорода, взятого при тех же условиях? Изменится ли это отношение, если изменить условия, при которых измеряются объемы смеси и кислорода?

1.32. В каком объемном отношении следует смешать метан и угарный газ, чтобы для полного сгорания любого объема этой смеси расходовался такой же объем кислорода, взятого при тех же условиях?

1.33. Рассчитать, какой объем кислорода нужен для сжигания A л смеси метана и оксида углерода (II), взятых соответственно в объемном отношении 1:4. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

1.34. К 3 л смеси NO и NO_2 с относительной плотностью смеси по водороду 18,2 добавили 2 л кислорода. Объемы газов измерены при нормальных условиях. Определить сокращение общего объема после добавления кислорода.

1.35. При сжигании 8,96 л смеси метана, оксида углерода (II) и этана получено 13,44 л углекислого газа. Определить молярное содержание в смеси этана, если объемы газов измерены при нормальных условиях (н. у.).

1.36. Смесь водорода с хлором в объемном отношении 3:2 поместили в закрытый стеклянный сосуд над водой и рядом сожгли ленту магния. Как изменится давление в сосуде, если известно, что при этом прореагировало 50 %; 75 % хлора? Упругостью водяных паров и растворенного вещества можно пренебречь.

1.37. При растворении 11,5 г смеси алюминия, меди и магния в соляной кислоте выделилось 7 л газа, измеренного при температуре 0 °С и давлении $0{,}81 \cdot 10^5$ Па. Нерастворившийся остаток переведен в раствор концентрированной азотной кислотой. При этом выделилось 4,48 л (при н. у.) газа. Определить состав исходной смеси.

1.38. Сколько молей сульфата алюминия следует взять на 1 моль сульфата цинка, чтобы в смеси веществ, полученных добавлением эквивалентного количества щелочи к раствору смеси указанных солей, гидроксид цинка составлял 20 %?

1.39. Составить алгоритм действий при вычислениях, позволяющих определить формулы химического соедине-

ния по массовой доле элементов, входящих в состав соединения. Проверить этот алгоритм на конкретном примере.

1.40. Вычислить степень термической диссоциации паров серной кислоты на оксид серы (VI) и воду, если плотность паров по водороду образовавшейся равновесной смеси равна 35.

1.41. При некоторой температуре плотность диоксида азота по водороду равна 25. Какова массовая доля примеси в нем оксида N_2O_4?

1.42. Определить плотность пара оксида серы (VI) по водороду, если к моменту наступления равновесия 4 % его распались на сернистый газ и кислород.

1.43. Вывести общую формулу для расчета степени термической диссоциации газообразных веществ по плотности исходного газа и образовавшейся равновесной смеси.

Глава 2
СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

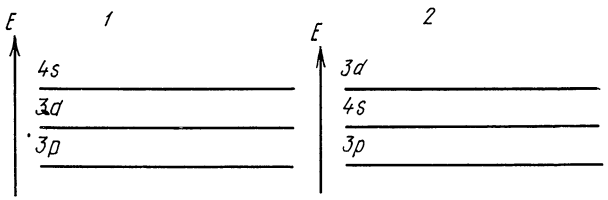
§ 2. Электронная структура атомов

2.1. Как в рамках представлений волновой теории строения атома обосновать справедливость формулы $N=2n^2$, определяющей емкость электронного слоя?

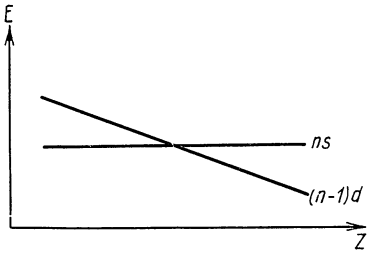
2.2. Расположить в ряд по мере усложнения их атомных спектров элементы бериллий, водород, рубидий, литий.

2.3. Чем объяснить, что для наблюдения спектров испускания атомарного рубидия и ионов Rb^+ необходимо нагревать пары рубидия до различных температур? В каком случае необходим нагрев до более высокой температуры?

2.4. Могут ли быть характерными для каких-либо реальных случаев относительные расположения энергетических подуровней атомов, приведенные на схемах:



2.5. Известно, что по мере увеличения заряда ядра относительное расположение $(n-1)d$- и ns-подуровней атомов изменяется в соответствии со схемой



Привести примеры соответствующих элементов. Как сказывается на свойствах атомов изменение расположения энергетических подуровней?

2.6. Какие из приведенных факторов могут быть использованы для объяснения того, что заполнение электронами ns-орбиталей опережает заполнение $(n-1)d$-орбиталей атомов: ns-электроны проникают в нижележащие электронные слои сильнее, чем $(n-1)d$-электроны; ns-электроны связаны с ядром атома сильнее, чем $(n-1)d$-электроны; $(n-1)d$-электроны сильно экранируются плотным и симметричным s^2p^6-слоем?

2.7. Для каких из f-элементов, лантаноидов или актиноидов, ближе по энергии $(n-2)f$- и $(n-1)d$-орбитали? Как сказывается различие энергии этих орбиталей на химических свойствах лантаноидов и актиноидов?

2.8. Различаются ли по энергии, максимальному числу электронов и форме атомные орбитали $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$?

2.9. Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов: $1s^22s^2p^5$; $1s^22s^2p^63s^2p^54s^1$; $1s^22s^2p^63s^2p^6d^54s^1$?

2.10. Привести полную электронную конфигурацию атомов элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $3s^2$; $6s^1$; $7s^2p^2$. У какого из этих элементов и почему наиболее выражены металлические свойства?

2.11. Могут ли две различные электронные конфигурации, $1s^22s^2p^63s^2$ и $1s^22s^2p^63s^14s^1$, соответствовать одному и тому же элементу? Если да, то какой это элемент?

2.12. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n-1)d$-; ns-; np-орбиталей.

2.13. Для какого элемента электронная структура атома не укладывается в общее эмпирическое правило: «На внешнем электронном слое атомов не бывает больше 8 электронов»? Почему аномалия в электронной структуре атома этого элемента мало сказывается на его химических свойствах?

2.14. Какую электронную конфигурацию имеют атомы хрома, иттрия, гафния, актиния, элемента с порядковым номером 105?

2.15. Какую электронную конфигурацию имеют атом висмута и ион Bi^{3+}; атом хрома и ион Cr^{2+}?

2.16. Сравнить электронную конфигурацию внешнего слоя атомов элементов главной и побочной подгрупп VII группы.

2.17. Охарактеризовать изменение электронных кон-

фигураций атомов и ионов в ходе следующих превращений:

$$Al \rightarrow Al^{3+};\ Pb \rightarrow Pb^{4+};$$
$$Sc \rightarrow Sc^{3+};\ Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$$

2.18. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства элементов, имеются у атомов титана, криптона, урана?

§ 3. Периодический закон. Периодическая система. Периодические свойства атомов элементов

3.1. Проанализировать, как влияют на свойства атомов элементов следующие факторы: общее число электронов; форма электронных облаков; степень заселенности атомных орбиталей; размеры и протяженность орбиталей; число неспаренных электронов на внешних орбиталях; наличие вакантных орбиталей и их энергия; структура предпоследнего электронного слоя.

3.2. На чем основывается деление элементов со сходной электронной конфигурацией внешних слоев атомов на полные и неполные аналоги? Выделить полные аналоги среди *s*-элементов I и II групп; среди *p*-элементов V и VI групп Периодической системы.

3.3. Чем можно объяснить, что в каждой из групп Периодической системы для *s*- и *p*-элементов наблюдается скачок в изменении химических свойств при переходе от элементов II к элементам III периода и от элементов IV к элементам V периода?

3.4. Какова физическая сущность явления вторичной периодичности свойств элементов?

3.5. Как объяснить правомерность включения водорода в I и VII группы, тория — в семейство 5*f*-элементов?

3.6. Какую предположительно структуру должен иметь VIII период Периодической системы? Повторит ли он целиком VII период?

3.7. Какой смысл вкладывается в понятия: орбитальный, эффективный, ковалентный, металлический, ван-дерваальсов радиусы? Как можно объяснить, что численные значения таких радиусов могут различаться?

3.8. Изменяется ли радиус атома при электронном возбуждении? Рассмотреть, как влияют следующие случаи

возбуждения (на примере конкретных атомов) на размеры атомов:

1) $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$; 3) $ns^2p^4 \rightarrow ns^2p^3d^1$;
2) $p_x^1p_y^1 \rightarrow p_z^2$; 4) $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)s^2p^6d^9ns^1p^1$.

3.9. Насколько точно определение ковалентного радиуса некоторого атома A как половины межъядерного расстояния в молекуле A_2; как части межъядерного расстояния $r_A = d_{AB} - r_B$ в молекуле AB?

3.10. Можно ли определить атомные радиусы азота, хлора, серы, исходя из межъядерных расстояний в молекулах N_2, Cl_2, HCl, S_8?

3.11. Назвать соединения азота, пригодные и непригодные для определения ковалентного радиуса азота, исходя из межъядерных расстояний.

3.12. Одинаковы ли ковалентные радиусы атомов кислорода в молекулах O_2 и H_2O_2; углерода в кристаллах алмаза и графита?

3.13. Как согласовать различие в длине двойных и тройных связей между одинаковыми атомами с тем фактом, что каждый элемент характеризуется определенным табличным значением атомного радиуса?

3.14. Как перечисленные факторы влияют на величину атомных радиусов: количество электронных слоев атома; структура внешнего электронного слоя; форма облаков валентных электронов; заряд ядра атома; координационное число химически связанного атома; эффективный заряд ядра атома; порядковый номер элемента; эффект экранирования ядра атома; тип образуемой атомом химической связи; кратность образуемой атомом связи; тип кристаллической решетки простого вещества, образуемого атомами элемента?

3.15. Как изменяются атомные радиусы элементов по периоду и группе? Монотонно ли они изменяются по периоду? Почему при переходе от галогена к элементу подгруппы гелия атомный радиус увеличивается?

3.16. Чем объяснить разный характер изменения величин атомных радиусов в различных подгруппах Периодической системы? Сравнить изменение атомных радиусов s- и d-элементов I группы; p- и d-элементов III группы; p- и d-элементов IV группы.

3.17. Насколько обоснованно с позиций современных представлений об ионных радиусах следующее соотношение (для одного и того же элемента): $r_{\text{катион}} \ll r_{\text{атом}} \ll r_{\text{анион}}$?

3.18. В таблице приведены значения орбитальных и эффективных радиусов атомов и ионов натрия и хлора:

Атом	Радиус, нм			
	атомный орбитальный	атомный эффективный	ионный орбитальный	ионный эффективный
Na	0,180	0,189	0,028	0,098
Cl	0,073	0,099	0,074	0,181

Чем объяснить, что величины орбитального и эффективного радиусов атома близки; величины эффективного радиуса иона намного больше орбитального; орбитальные радиусы атома и иона хлора практически одинаковы?

3.19. Как объяснить закономерность изменения ионных радиусов *d*-элементов IV периода?

3.20. От каких из перечисленных факторов зависит величина потенциала ионизации атома химического элемента: радиус атома; атомная масса; заряд ядра атома; эффективный заряд ядра атома; структура внешнего электронного слоя атома; заселенность орбиталей внешнего слоя атома; эффект экранирования; порядковый номер элемента; положение элемента в Периодической системе?

3.21. Расположить по мере возрастания потенциалов ионизации следующие атомы: 1) $1s^2$; 2) $1s^22s^2p^2$; 3) $1s^22s^2p^5$; 4) $1s^22s^2p^6$; 5) $1s^22s^2p^63s^1$.

3.22. Чем объяснить, что при переходе от водорода к литию потенциал ионизации уменьшается более резко, чем при переходе от лития к натрию; от натрия к калию и т. д.?

3.23. Какое из значений — 13,6, $>13{,}6$ или $<13{,}6$ эВ — может иметь электрон в возбужденном атоме водорода, если потенциал ионизации водорода равен 13,6 эВ?

3.24. Используя табличные данные, рассмотреть характер изменения значений потенциалов ионизации в ряду I_1, I_2, I_3, I_4 для атомов натрия, алюминия, хлора и объяснить наблюдаемую закономерность.

3.25. Почему разница в значениях первого и второго потенциалов ионизации у атома лития больше, чем у атома бериллия?

3.26. Какой из атомов с электронной конфигурацией: 1) $1s^22s^2p^4$; 2) $1s^22s^2p^63s^1$; 3) $1s^22s^2p^63s^2$; 4) $1s^22s^2p^63s^2p^1$

имеет наибольшее значение второго потенциала ионизации?

3.27. Как объяснить последовательное уменьшение экранирующего влияния электронов в ряду $ns > np > nd > nf$?

3.28. Как можно объяснить, что при монотонном увеличении заряда ядра и общего количества содержащихся в атоме электронов эффективный заряд ядра атомов ($Z_{эф}$) изменяется немонотонно? Сравнить:

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z_{эф}$	1	1,345	1,26	1,66	1,56	1,82	2,07	2,00	2,28	2,52

Чем объяснить уменьшение эффективного заряда ядра атома при переходе от гелия к литию; от бериллия к бору; от азота к кислороду? Почему у водорода заряд и эффективный заряд ядра равны?

3.29. Чем обусловлена близость значений потенциалов ионизации атомов железа, кобальта и никеля, имеющих разную электронную конфигурацию?

3.30. Почему у *d*-элементов потенциалы ионизации по периоду изменяются в меньшей степени, чем у *p*-элементов?

3.31. Чем обусловлена немонотонность изменения потенциалов ионизации по периоду?

3.32. Почему у *s*- и *p*-элементов кривая, выражающая зависимость потенциала ионизации от заряда ядра атома, поднимается значительно круче, чем у *d*-элементов?

3.33. Чем объяснить, что в отличие от всех остальных *p*-элементов, где в пределах подгруппы потенциал ионизации с увеличением заряда ядра атома элемента уменьшается, для *p*-элементов III группы характерна более сложная закономерность?

3.34. Объяснить наблюдаемую закономерность в изменении потенциалов ионизации элементов II периода:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I, эВ	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56

Будет ли иметь аналогичный характер зависимость потенциала ионизации от заряда ядра для ряда натрий — аргон?

3.35. Какие свойства атомов можно оценить с помощью потенциалов ионизации? Что можно сказать о свойствах некоторых трех элементов, если для них характерны потенциалы ионизации 5,39; 9,75 и 13,6 эВ,

а самый низкий у химических элементов потенциал составляет 3,89 эВ (у цезия), самый высокий — 24,58 эВ (у гелия)?

3.36. Каковы причины наличия у нейтральных атомов большинства элементов положительного сродства к электрону? Могут ли молекулы иметь положительное сродство к электрону?

3.37. Какие из перечисленных факторов влияют на величину сродства атома к электрону: радиус атома; заряд ядра атома; эффективный заряд ядра атома; порядковый номер элемента; электронная конфигурация внешнего слоя атома; атомная масса элемента?

3.38. Почему сродство атома ко второму электрону всегда отрицательно? Как это согласовать с тем, что в химии рассматриваются ионы O^{2-}, S^{2-} и т. д.?

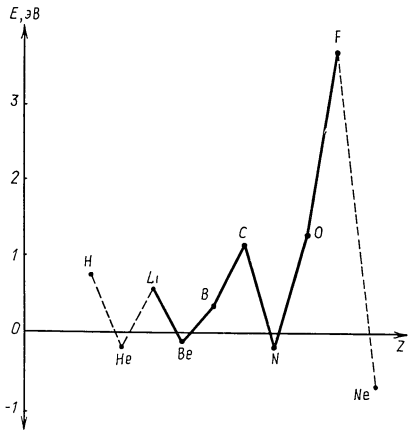
3.39. Расположить в порядке увеличения сродства к электрону атомы с конфигурациями ns^1, ns^2, ns^2p^5.

3.40. Может ли величина сродства к электрону быть равной нулю; иметь отрицательное значение? Чем объяснить, что у атомов щелочных металлов сродство к электрону положительно, а у щелочноземельных отрицательно?

3.41. Как объяснить характер изменения сродства к электрону у атомов галогенов: 3,62 (F); 3,82 (Cl); 3,54 (Br); 3,24 эВ (I)?

3.42. Справедливо ли утверждение, что сродство к электрону увеличивается с увеличением потенциала ионизации атома?

3.43. Как объяснить характер изменения сродства к электрону атомов элементов двух первых периодов:



3.44. С учетом особенностей электронной структуры внешней и предпоследней оболочек атомов и величин атомных радиусов дать обоснование вторичной периодичности свойств элементов; особенностей свойств элементов II периода.

§ 4. Химическая связь. Валентность химических элементов

4.1. Сравнить роль, отводимую в теориях ВС и МО эффектам промотирования и спаривания электронов при образовании атомами химической связи.

4.2. С какими из основных положений теории ВС (условие спаривания электронов; условие образования связи лишь за счет неспаренных электронов; двухэлектронный и двухцентровый характер связи) не согласуются химические связи в ионах NH_4^+ и H_3O^+; молекулах $H_3N \cdot BF_3$ и B_2H_6?

4.3. Как согласовать теоретическую ограниченность теории ВС и возможность удовлетворительного рассмотрения с ее помощью состава и строения большого числа химических соединений?

4.4. Для какого из веществ H_2SO_4, CuS, P_4, KCl, NO_2 характерны ковалентные неполярные связи?

4.5. Выбрать из числа приведенных схему образования химической связи по донорно-акцепторному механизму (A и B — символы химических элементов, точками обозначены электроны):

1) $A^{\cdot} + {}^{\cdot}B = A:B$,
2) $A^{\cdot} + {}^{\cdot}B = A^+B^-$,
3) $A: + B = A:B$,
4) $A^{\cdot} + {}^{\cdot}B = \overset{+\delta\ -\delta}{A \cdot B}$,
5) $2A^{\cdot} + :B = A:B \cdot A$.

4.6. Какие из приведенных пар частиц не способны к образованию между собой связи по донорно-акцепторному механизму:

1) BeF_2 и F^- 2) NH_3 и H^+ 3) BH_3 и H^-
4) BH_3 и H^+ 5) BF_3 и F^- 6) BH_3 и NH_3?

4.7. Что обусловило сложившуюся в современной химии ситуацию, при которой в понятие «валентность элемента» химики вкладывают неодинаковый смысл?

4.8. Почему объяснение возможной валентности атома некоторого химического элемента путем сопоставления энергии промотирования электронов при переходе атома

в валентное состояние и энергии возникающих химических связей не может считаться вполне обоснованным?

4.9. Какие из перечисленных факторов учитываются при обосновании возможности атомов проявлять переменную валентность: наличие у атомов неподеленных электронных пар; номер группы или номер периода, к которым принадлежит элемент; величина радиуса атома; наличие у атома вакантных np-, nd-, $(n-1)d$-; nf-, $(n-1)f$-, $(n-2)f$-орбиталей; энергия вакантных орбиталей; величина атомной массы?

4.10. В рамках теории ВС объяснить, почему у большинства p-элементов с переменной валентностью ее значение различается на 2.

4.11. Для каких элементов, имеющих электронные конфигурации внешнего слоя атома $3s^2p^2$, $4s^2p^3$, $5s^2p^4$, $6s^2p^5$, характерны переменная четная и переменная нечетная валентности?

4.12. Как объяснить, что при одинаковой конфигурации внешнего электронного слоя атомов азота и фосфора, кислорода и серы, фтора и хлора элементы этих пар различаются между собой по валентности?

4.13. Напишите электронные конфигурации основных и валентных состояний атомов бериллия, бора, углерода и азота, в которых эти атомы могут образовывать максимальное число связей.

4.14. Могут ли считаться валентными электроны второй и третьей снаружи электронных оболочек атома?

4.15. Как изменяется склонность к проявлению максимальной валентности у p- и d-элементов в пределах группы?

4.16. Проанализировать (на примере p-элементов II периода, d-элементов I и VIII групп, f-элементов), насколько справедливо утверждение, что максимальная валентность элементов численно равна номеру группы.

4.17. Охарактеризовать валентность атомов элементов II периода и максимальное число связей, которое они могут образовывать.

4.18. Почему для бора, азота и скандия, имеющих разные электронные конфигурации атомов, наиболее характерна одинаковая валентность (3)?

4.19. Сопоставить численное значение валентности и число связей, образуемых центральным атомом, в ионах и молекулах: H_3O^+; NH_4^+; $Fe(C_5H_5)_2$; $Fe(CO)_5$; $Cr(C_6H_6)_2$; $(AlCl_3)_2$.

4.20. Почему при достаточно высокой температуре валентность всех элементов понижается? При низкой или высокой температуре могут существовать частицы BeCl, AlCl, CaCl, LiCl?

4.21. К какому виду образований, молекулы, свободные радикалы, молекулярные ионы, можно отнести газообразные BO, CO, NO, BeH_2, CH_2, NH_2, CH_3, PH_3, OH, NO_2, ClO_2, H_2^+, O_2^-?

4.22. Можно ли отнести к числу свободных радикалов частицы, в состав которых входят атомы *d*-элементов с неспаренными электронами, например $MnCl_2$, $CrCl_2$, $CrCl_3$?

4.23. Чем определяется значение координационного числа атома? Каково максимальное значение координационного числа у атомов бора, углерода, азота?

4.24. Для атомов каких элементов характерны большие координационные числа? Почему координационные числа увеличиваются при переходе от элементов малых периодов к элементам больших периодов?

4.25. Чем отличается понятие «степень окисления» атома от понятий «валентность», «эффективный заряд химически связанного атома», «заряд иона»? Сравнить их значения на примере следующих молекул и ионов: NH_3, NH_4^+, N_2H_4, $N_2H_6^{2+}$, HNO_3, NO_3^-.

4.26. Определить степень окисления атомов кислорода в O_2, O_3, H_2O_2, Na_2O, KO_2, KO_3; степень окисления атомов серы в K_2S, K_2S_2, SO_3^{2-}, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$.

4.27. Чем определяется координационная ненасыщенность атома в соединении? Всегда ли валентно насыщенный атом в соединении является и координационно насыщенным? В каких соединениях, CH_4, SiF_4, SF_4, SF_6, NH_3, H_2O, атомы элементов валентно и координационно насыщены?

4.28. Заполнить таблицу

Соединение	Валентность	Степень окисления	Координационное число

для атомов фосфора в PH_3, PH_4^+, H_3PO_2, H_3PO_3, H_3PO_4.

4.29. На примере элементов второго периода проанализировать возможности теории ВС в объяснении числа связей, которые могут образовывать атомы этих элементов.

4.30. Какие из факторов определяют способность атомных орбиталей образовывать молекулярные орбитали: близость энергий АО; одинаковая симметрия АО относительно оси связи; достаточная протяженность АО и возможность их перекрывания при образовании МО; наличие на АО одиночных электронов с противоположными спинами; одинаковая форма АО?

4.31. В чем заключается различие σ-, π- и δ-молекулярных орбиталей? Какие из этих видов МО формируются в молекуле азота из ss-; $p_x p_x$-; $p_y p_y$-; $p_z p_z$-атомных орбиталей?

4.32. Какие атомные орбитали ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) фтора используются при образовании связывающих молекулярных орбиталей фтороводорода; фтора?

4.33. Из каких атомных орбиталей водорода и хлора формируется связывающая молекулярная орбиталь в молекуле хлороводорода?

4.34. Какие из атомных орбиталей, фтора или брома, вносят больший вклад в образование связывающих и какие в образование разрыхляющих молекулярных орбиталей молекулы BrF?

4.35. Используя теорию МО, рассмотреть возможность существования частиц HeH, HeF, HeH_2, He_2^-, B_2^-, F_2^-, H_2^-.

4.36. Как можно с позиций теории МО объяснить неустойчивость молекул Be_2 и устойчивость B_2, C_2?

4.37. По электронной формуле молекулы $C_2 \times \times [KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_{p_y} \text{ связ})^2 (\pi_{p_z} \text{ связ})^2]$ определить порядок связи в этой молекуле.

4.38. Построить энергетическую диаграмму МО молекулы F_2 и определить порядок связи в этой молекуле.

4.39. В каком состоянии, стационарном или возбужденном, молекулы B_2, N_2 и O_2 имеют следующие электронные структуры:

B_2 $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_{p_y} \text{ св})^2]$,
N_2 $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_{p_y} \text{ св})^2 (\pi_{p_z} \text{ св})^2 (\sigma_{p_x} \text{ св})^2]$;
O_2 $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\sigma_{p_x} \text{ св})^2 (\pi_{p_z} \text{ св})^2 (\pi_{p_y} \text{ св})^2 (\pi_{p_y} \text{ разр})^2]$?

4.40. Сравнить, используя представления теории МО, энергии связей в молекулах и молекулярных ионах в пределах следующих рядов: 1) H_2, H_2^+, H_2^-; 2) N_2, N_2^+, N_2^-; 3) O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}; 4) NO, NO^+, NO^-; 5) CO, CO^+, CO^-.

4.41. Описать электронную структуру молекул CO, NO.

4.42. Объяснить, почему потенциалы ионизации моле-

кул водорода, азота, углерода и оксида углерода выше, чем потенциалы ионизации атомов этих элементов, а потенциалы ионизации молекул фтора, кислорода и оксида азота (II) ниже, чем соответствующих атомов. Сравнить:

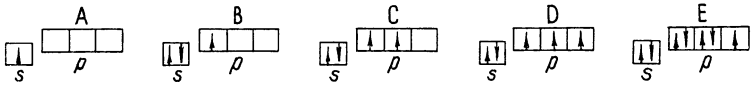
	H	C	N	O	F		
I, эВ	13,59	11,26	14,53	13,61	17,42		
	H_2	C_2	N_2	O_2	F_2	CO	NO
I, эВ	15,43	11,96	15,63	12,17	15,83	14,05	9,47

4.43. В чем заключается преимущество теории МО по сравнению с теорией ВС в описании многоцентровых связей?

4.44. Какие из условий должны соблюдаться, чтобы атомы разных элементов могли образовать металлическую связь: небольшие межъядерные расстояния; высокие координационные числа атомов; малое различие в энергии валентных орбиталей атомов разных элементов; близкие размеры атомных радиусов; близкие значения потенциалов ионизации атомов; низкие значения потенциалов ионизации атомов?

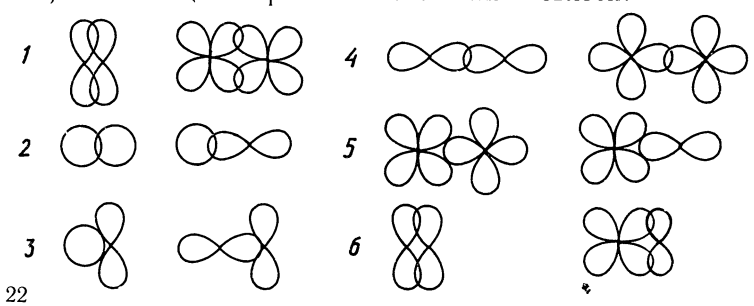
4.45. Как сказывается степень заполнения электронами валентной зоны на способности атомов образовывать металлическую связь?

4.46. Как изменяется по ряду некоторых элементов (A, B, C, D, E) их способность к образованию металлической связи:



4.47. Какие из разновидностей химической связи, σ-, π- или δ-, образуются в результате перекрывания электронных облаков: s и s; s и p_x; p_y и p_y; p_z и p_z; d_{xz} и d_{xz}; p_z и d_{z^2}; $d_{x^2-y^2}$ и $d_{x^2-y^2}$?

4.48. Указать схемы перекрывания атомных орбиталей, отвечающих образованию σ- или π-связей:



4.49. В молекулах каких из веществ, F_2, Cl_2, BCl_3, CO_2, CF_4, SiH_4, N_2, N_2O_3, SO_3, образуются только σ-связи?

4.50. В каких из молекул и ионов, P_4, NH_4^+, HNO_3, PH_3, CO_3^{2-}, O_3, SF_6, SO_4^{2-}, порядок связи >1 и делокализовано π-электронное облако?

4.51. Чем можно объяснить, что атомы элементов, расположенных в Периодической системе ниже второго периода, не образуют *pπ*-связей? Как это сказывается на сравнительной устойчивости молекул $Э_2$ и полимерных цепей —Э—Э—, образуемых атомами O и S; N и P?

4.52. В чем сущность концепции гибридизации атомных орбиталей? Каковы форма и взаимная ориентация гибридных орбиталей при sp, sp^2, sp^3-гибридизации?

4.53. Какие из перечисленных типов гибридизации, sp^3, sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^2f, $sp^3d^2f^2$, наиболее характерны для атомов элементов II, III и V периодов Периодической системы?

4.54. Какие типы гибридизации характерны для элемента с конфигурацией внешнего слоя $2s^2p^3$; $3s^2p^3$ (указать наиболее полный ответ):

1) sp и sp^2;
2) sp^3 и sp^3d^1;
3) sp, sp^2 и sp^3d^2;
4) sp, sp^2 и sp^3;
5) sp и sp^3;
6) sp^3, sp^3d^1 и sp^3d^2?

4.55. Справедливо ли утверждение, что для молекул одного типа, AB, AB_2, AB_3 или AB_4 и т. д., характерна одинаковая геометрическая конфигурация? Сравнить форму молекул трех типов: AB_2 (CO_2, NO_2, OH_2); AB_3 (NH_3, BH_3, $TiCl_3$); AB_4 (CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$).

4.56. Какие из приведенных молекул и ионов имеют форму плоского треугольника: NH_3, BH_3, NO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}?

4.57. Какие из молекул, H_2Se, C_2H_2, F_2O, CO_2, SO_2, HCN, $ZnCl_2$, линейны, а какие — угловые?

4.58. Чем обусловлено сходство пространственной конфигурации молекул CO_2, CS_2, CSe_2?

4.59. Как и почему изменяется пространственная конфигурация частиц при переходе от BF_3 к BF_4^-; от NH_3 к NH_4^+; от H_2O к H_3O^+?

4.60. Проанализировать возможность объяснения формы молекул NH_3 и H_2O с позиций образования связей гибридными орбиталями атомов и с позиций представлений о межэлектронном отталкивании в молекулах.

4.61. Учитывая эффект межэлектронного отталкивания, рассмотреть, какую форму должны иметь молекулы H_2Te, F_2O, SO_2, PCl_3. Согласуются ли полученные выводы с предсказанием формы молекул на основании представлений концепции гибридизации?

4.62. Для молекул какого из тетрахлоридов, $SiCl_4$ или $PbCl_4$, должна быть сильнее выражена тенденция к использованию *d*-орбиталей центрального атома в дативных π-связях с атомами хлора?

4.63. Чем объяснить устойчивость мономерных молекул N_2, O_2, CO, CO_2 (образованы атомами элементов II периода) и склонность к полимеризации молекул P_2, S_2, SiO, SiO_2 (образованы атомами элементов III периода или атомами кислорода и элементов III периода)?

4.64. На основании приведенных данных сделать вывод о зависимости длины связи *d* от ее кратности:

связь	*d*, нм	связь	*d*, нм
C—C	0,154	N—N	0,145
C=C	0,134	N=N	0,124
C≡C	0,120	N≡N	0,109

Объяснить причину наблюдаемой закономерности.

4.65. Объяснить закономерность в изменении длин связей *d* в приведенных рядах молекул:

	$d_{Э-Э}$, нм		$d_{H-Э}$, нм		$d_{H-Э}$, нм
F_2	0,142	HF	0,092	H_2O	0,097
Cl_2	0,20	HCl	0,128	H_2S	0,133
Br_2	0,229	HBr	0,142	H_2Se	0,147
I_2	0,267	HI	0,162	H_2Te	0,167

4.66. Как объяснить разную длину связи N—N в различных молекулах азотсодержащих веществ:

	N_2	HN_3	$N_2(CH_3)_2$	N_2H_4
d_{N-N}, нм	0,11	0,113 и 0,124	0,124	0,147?

4.67. Проанализировать, как зависит энергия химической связи от ее длины; кратности; степени перекрывания электронных облаков; разности электроотрицательности атомов; степени ионности связи; количества электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях.

4.68. Объяснить, почему энергия двойной связи не равна удвоенной энергии одиночной связи, а энергия тройной связи — утроенной энергии одиночной или полуторной энергии двойной.

4.69. Используя представления теорий ВС и МО, объяснить различие в энергии химических связей в молекулах Li_2 (105,34 кДж/моль) и H_2 (431,63 кДж/моль). В обоих случаях связь образуется за счет *ss*-АО.

4.70. Как объяснить закономерности в изменении величин энергий связи в следующих рядах двухатомных молекул: Li_2—Cs_2; H_2—I_2; HF—HI?

4.71. Как различаются по энергии связи сера — кислород в молекуле H_2SO_4 и ионе SO_4^{2-}?

4.72. Как можно объяснить, что энергия связи H—F выше, чем энергия связей F—F и H—H, и больше среднего арифметического из их значений? Почему разность между такой средней энергией и энергией связи H—Г, определенной экспериментально, по ряду HF—HI уменьшается?

4.73. Как объяснить изменение величин энергии связи в ряду двухатомных молекул элементов II периода с учетом величин атомных радиусов; числа валентных электронов у атомов и числа несвязывающих электронов; формы электронных облаков; кратности связи; заселенности электронами связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей?

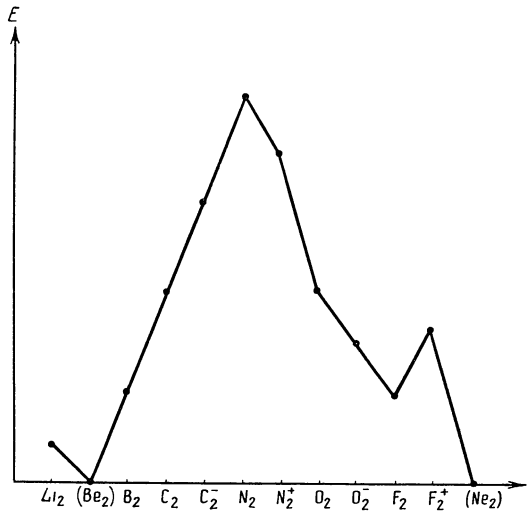
4.74. Объяснить закономерность в изменении длины и энергии связи в ряду частиц:

	O_2	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
d, нм	0,121	0,112	0,13	0,148
E, кДж/моль	493,24	628	407	203

4.75. Объяснить закономерность в изменении величин энергии диссоциации молекулы и соответствующего молекулярного иона для ряда веществ:

	H_2	N_2	O_2	F_2	CO	NO
E, кДж/моль	431,63	940,5	493,24	154,66	1070,1	677,16
	H_2^+	N_2^+	O_2^+	F_2^+	CO^+	NO^+
E, кДж/моль	255	828	628	305	800—1000	1050—1080

4.76. На рисунке приведена примерная графическая зависимость величин энергии связи двухъядерных нейтральных молекул и молекулярных ионов элементов II периода. Объясните характер наблюдаемой закономерности, т. е. причину увеличения энергии связи от B_2 к N_2, от F_2 к F_2^+; ее уменьшение от N_2 к F_2, а также возможные причины близости энергии связей для C_2^- и N_2^+, для O_2^- и F_2^+.



4.77. Для какой из частиц в каждом из трех приведенных случаев энергия связи будет наибольшей: 1) CN, CN^-,CN^+; 2) CF, CF^+; 3) NF, NF^+?

4.78. Будет ли происходить термическая ионизация атомов водорода при температуре, когда начинается диссоциация химических связей в молекулах H_2, если $E_{H-H}=431{,}63$ кДж/моль, а $I_H=13{,}6$ эВ?

4.79. Исходя из значений электроотрицательности (по Полингу) элементов II периода и хлора, определить, хлориды каких рассматриваемых элементов являются неполярными, полярными и ионными соединениями. Насколько надежна подобная оценка ионности связи?

4.80. Какие свойства элементов можно оценить по величинам их электроотрицательности? Где в таблице Менделеева концентрируются элементы с высокой электроотрицательностью? Назвать элемент с самой низкой электроотрицательностью.

4.81. С чем связаны принципиальные недостатки концепции электроотрицательности? Насколько обосновано использование электроотрицательности элементов в качестве их основной характеристики?

4.82. Как согласовать малую полярность связи в молекуле CO (дипольный момент молекулы равен $0{,}0333\times$ $\times 10^{-29}$ Кл·м) со значительным различием в электроотрицательности атомов C и O (электроотрицательность по Полингу углерода 2,5; кислорода 3,5)?

4.83. Используя шкалу Полинга, вычислить разность электроотрицательностей для пар элементов C—H, C—O, C—F. Как согласовать полученные значения со значениями дипольных моментов μ одиночных связей и дипольных моментов молекул, образуемых рассматриваемыми элементами:

связь	μ связи, Кл · м	молекула	μ молекулы, Кл · м
C—H	$0{,}1332 \cdot 10^{-29}$	CH_4	0
C—O	$0{,}2664 \cdot 10^{-29}$	CO_2	0
C—F	$0{,}4995 \cdot 10^{-29}$	CF_4	0

4.84. Чем объяснить уменьшение дипольных моментов молекул в ряду галогеноводородов:

	HF	HCl	HBr	HI
$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл · м	0,579	0,343	0,253	0,127?

4.85. Для каких из приведенных молекул, BeF_2, BF_3, CF_4, NF_3, OF_2, CS_2, COS, можно, не проводя расчетов, оценить величину дипольного момента?

4.86. Как можно объяснить, что аммиак и трифторид азота, имеющие одинаковую пирамидальную форму и содержащие атомы элементов с примерно одинаковым различием в электроотрицательности, существенно различаются по величинам дипольных моментов: $\mu_{NH_3} = 0{,}49 \cdot 10^{-29}$ Кл · м, $\mu_{NF_3} = 0{,}07 \cdot 10^{-29}$ Кл · м?

4.87. Какая из молекул типа $ЭF_3$, BF_3, NF_3 или PF_3, имеет нулевой дипольный момент? Какие из перечисленных отличий в свойствах бора, азота и фосфора позволяют объяснить этот факт: наибольшая атомная масса у фосфора; бор и азот — элементы второго периода, фосфор — элемент третьего периода; молекула трифторида бора — плоская, молекулы трифторидов фосфора и азота — объемны; электроотрицательность азота значительно выше, чем электроотрицательность бора и фосфора; атом азота, в отличие от атомов бора и фосфора, не имеет вакантных орбиталей внешнего слоя; тип гибридизации атомных орбиталей у бора sp^2, а у азота и фосфора — sp^3; степень ионности связи Э—F наибольшая в случае B—F; радиусы атомов бора и азота меньше, чем радиус атома фосфора; атомы фосфора и азота, в отличие от атома бора, в молекулах $ЭF_3$ имеют неподеленные электронные пары; атом фосфора, в отличие от атомов бора и азота, имеет вакантные *nd*-орбитали?

4.88. Расположить приведенные соединения и ионы в ряд по мере увеличения степени ионности химической

связи, используя значения эффективного заряда химически связанного центрального атома:

	$CuCl_2$	$CuBr_2$	$ZnBr_2$	$Fe(CO)_5$	CrO_4^{2-}	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
$Z_{эф}$	+1,1	+1,0	+0,5	+0,4	+0,2	+1,2	+1,0

4.89. Почему элементы в высоких степенях окисления не образуют ионных соединений?

4.90. С учетом значений потенциалов ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности элементов оценить, какие частицы, молекулы или ионы, входят в кристаллическую решетку XeF_4, F_2O, $GaCl_3$, $SiBr_4$, PBr_3, BaO, NOCl, SrF_2.

4.91. Как объяснить высокие координационные числа в ионных соединениях (например, натрия в решетке NaCl—6, цезия в решетке CsCl—8)?

4.92. Ниже приведены значения положительного эффективного заряда $Z_{эф}$ на атоме металла для ряда соединений в твердом состоянии:

	$Z_{эф}$		$Z_{эф}$		$Z_{эф}$		$Z_{эф}$
NaF	0,97	KCl	0,98	MgO	1,48	ZnO	1,20
NaCl	0,90	KBr	0,96	MgS	1,16	ZnS	0,84
NaBr	0,86	KI	0,92	CaO	1,62	FeS	0,60

Какова зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательности элементов в данном случае? Принципиально ли утверждение, что степень ионности связей нигде не достигает 100 %?

4.93. Как изменяется поляризуемость и поляризующее действие ионов в рядах: 1) Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; 2) Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}; 3) O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}; 4) Mg^{2+}, Na^+, F^-, O^{2-}?

4.94. Учитывая высокую поляризующую способность катионов, оценить, можно ли отнести к числу ионных следующие соединения: $AuCl_3$, $TiCl_4$, WF_6, OsO_4.

4.95. Учитывая поляризующее действие катионов, объяснить различие в степени ионности связей в $FeCl_2$ и $FeCl_3$; $FeCl_2$ и $MgCl_2$; $CaCl_2$ и $HgCl_2$.

4.96. При нагревании некоторый гипотетический ионный кристалл A^+B^- испаряется с образованием ионов. Как сказывается следующее сочетание свойств A и B на теплоте испарения такого вещества: сродство к электрону A велико, потенциал ионизации B мал; потенциал ионизации A мал, сродство к электрону B велико; ионные радиусы A^+ и B^- малы; ионные радиусы A^+ и B^- велики; электроотрицательность B больше A?

4.97. Сформулировать общее правило, с помощью которого можно было бы сравнить или объяснить различие в термической устойчивости следующих пар соединений: $LiBH_4$ и $NaBH_4$; Li_2O_2 и Cs_2O_2; $CaCO_3$ и $BaCO_3$.

4.98. Какие, высокие или низкие, значения температур кипения и плавления, растворимости в воде, электропроводности в расплаве, степени электролитической диссоциации должны быть характерны для ионного соединения? Ответ аргументировать.

4.99. Для комплексных соединений $K_4[Mo(CN)_8]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[PtCl_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Co(CNS)_4]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$ указать комплексообразователь, его координационное число и степень окисления. Как называются эти соединения?

4.100. Координационное число комплексообразователя A^{+4} равно 6. Написать формулы аммиачного и цианидного комплексов, которые может образовать данный комплексообразователь.

4.101. Составить координационные формулы следующих соединений: $PtCl_4 \cdot KCl \cdot NH_3$; $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CuSO_4 \cdot 4NH_3$; $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$; $HgI_2 \cdot 2KI$; $CrCl_3 \cdot 5H_2O$; $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

4.102. Определить степень окисления атомов комплексообразователей в соединениях $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; $[Pt(NH_3)_4] \cdot [PtCl_4]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $Cr(CO)_6$; $K_3[Cr(CN)_6]$.

4.103. Определить величины зарядов комплексных ионов состава: $[AgI_2]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Al(H_2O)_6]$, $[AlF_6]$.

4.104. Какие из теорий химической связи в координационных соединениях используют следующие модельные представления:

1) связь возникает в результате электростатического взаимодействия ионов комплексообразователя и лигандов, электронные оболочки которых могут деформироваться;

2) связь носит электростатический характер, причем дополнительно учитывается изменение состояния электронов иона комплексообразователя под воздействием лигандов, а изменение собственной электронной структуры последних во внимание не принимается;

3) связь образуется в результате перехода электронных пар лигандов на вакантные орбитали иона комплексообразователя;

4) связь образуется в результате перекрывания орби-

талей центрального атома и орбиталей лигандов (при этом учитывается изменение в электронной структуре не только комплексообразователя, но и лигандов) и их заселения электронами, причем при образовании химической связи рассматривается расщепление атомных уровней комплексообразователя и лигандов на новые, характерные для всего комплекса энергетические уровни?

Можно ли применить к рассмотрению одного и того же комплекса все модельные представления? Если можно, то как объяснить пригодность существенно различных моделей для описания одного и того же объекта?

4.105. Какими свойствами с точки зрения теории ВС должны обладать типичные лиганды и комплексообразователи? С учетом этого сделать вывод, для каких из приведенных молекул и ионов характерны свойства лигандов, для каких — комплексообразователей: H_2O, OH, OH^-, H_3O^+, F_2, F^-, Li^+, N_2, NO, NO_2^-, NH_3, NH_4^+, CO, CO_2, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}.

4.106. Какие из лигандов могут быть монодентатными, полидентатными, мостиковыми: NH_3, Cl^-, CN^-, H_2O, OH^-, $C_2O_4^{2-}$, $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$?

4.107. Почему различные комплексообразователи, для которых обычно характерно координационное число 6, как правило, присоединяют только 3 таких лиганда, как $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$?

4.108. Почему из двух молекул NH_3 и PH_3, имеющих сходную структуру и неподеленные пары электронов у центрального атома, свойства лиганда более характерны для NH_3?

4.109. Почему ионы со сходной электронной конфигурацией и одинаковым зарядом могут существенно различаться по склонности к комплексообразованию? Сравнить ионы Be^{2+} и Ba^{2+}.

4.110. Какое место в Периодической системе занимают элементы со свойствами типичных комплексообразователей? Чем это обусловлено?

4.111. Как зависит координационное число от электронной структуры и радиуса атома- или иона-комплексообразователя, природы лигандов? Чем объяснить, что ионы $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$ устойчивее, чем соответствующие хлоридные комплексы (для алюминия известен только $[AlCl_4]^-$, хлоридные комплексы кремния и бора не получены)?

4.112. Как с позиций теории ВС объяснить характер

химических связей и координационное число в комплексах $Fe(CO)_5$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $K_4[Fe(CN)_6]$?

4.113. Чем объяснить различную пространственную форму комплексных ионов, образованных разными комплексообразователями:

ион-комплексообразователь:	форма комплексного иона:
Ag^+, Cu^+	линейная
Al^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}	тетраэдрическая
Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}	октаэдрическая?

4.114. Учитывая направленность гибридных орбиталей комплексообразователя (sp^3 и sd^3 — по осям тетраэдра; sp^3d — бипирамиды; sp^3d^2 — октаэдра; sp^3d^4 — куба), определить пространственную форму комплексных ионов $[BF_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[PF_6]^-$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PbCl_4]^{2-}$, $[PbF_8]^{4-}$.

4.115. На основе представлений теории ВС объяснить характер связей в молекуле $Cr(CO)_6$; координационное число атома хрома; наличие на атоме хрома положительного эффективного заряда; пространственную форму молекулы, ее диамагнетизм.

4.116. Какие из связей могут образовываться в многоядерных карбонилах: $Me \leftarrow CO$; $Me \rightarrow CO$; $Me \leftarrow CO \leftarrow Me$; Me—Me; $Me \rightleftarrows CO$?

4.117. Как объяснить парамагнетизм комплекса $[FeF_6]^{4-}$ и диамагнетизм $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с учетом одинаковых типа гибридизации (sp^3d^2) и направленности (октаэдрическая) орбиталей атомов железа в этих комплексах?

4.118. Как объяснить парамагнетизм комплексов $[NiCl_4]^{2-}$ и $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ и диамагнетизм $[Ni(CN)_4]^{2-}$?

4.119. Как сказываются на склонности комплексных ионов к электролитической диссоциации и участию в реакциях замещения связывание лигандов за счет $(n-1)d$- или nd-орбиталей комплексообразователя; наличие вакантных $(n-1)d$- и nd-орбиталей у комплексообразователя?

4.120. Чем объяснить, что ион Co^{3+} в комплексе $[CoF_6]^{3-}$ находится в состоянии с высоким спином, а в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — с низким?

§ 5. Межмолекулярное взаимодействие

5.1. Чем отличается взаимодействие между атомами или молекулами за счет ван-дер-ваальсовых сил от химического взаимодействия?

5.2. Какие из перечисленных видов взаимодействия между атомами, ионами или молекулами могут осуществляться в атомных, молекулярных и ионных кристаллах: ковалентные, ионные, водородные связи, металлическая связь, ван-дер-ваальсово и гравитационное взаимодействия?

5.3. Какого типа решетку, атомную, молекулярную или ионную, имеют в твердом состоянии криптон, диоксид углерода, тетрахлорид углерода, кремний, карбид кремния, фторид калия, нитрид бора?

5.4. За счет каких связей может осуществляться взаимодействие между молекулами H_2 и O_2; H_2 и H_2O; H_2O и NH_3; NH_3 и NF_3; NF_3 и BF_3; HCl и HCl; HF и HF?

5.5. Какие из перечисленных веществ при переходе из газообразного в конденсированное состояние сохраняют молекулярную структуру: O_2, Na_2, C_2, B_2, NaCl, N_2O_5, PCl_5? Какие изменения в структуре претерпевают при этом остальные вещества?

5.6. Определить, для каких из перечисленных веществ характерна наибольшая энергия ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия:

	He	Ar	CO	HCl
$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл · м	0	0	0,04	0,343
поляризуемость, нм^3	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
	NH_3	H_2O		
$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл · м	0,49	0,61		
поляризуемость, нм^3	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$		

5.7. Как влияет характер межмолекулярного взаимодействия на физические свойства вещества?

5.8. Чем объяснить близость температур кипения азота (—195,8 °С), кислорода (—183 °С) и фтора (—187,9 °С)? Почему намного отличается от них температура кипения хлора (—34 °С)?

5.9. Какое влияние оказывает величина диполя и поляризуемость молекул вещества на теплоту его фазовых переходов?

5.10. Объяснить различие во вкладе отдельных видов межмолекулярного взаимодействия в общую энергию

этого взаимодействия для приведенных в таблице веществ. Проанализировать зависимость температуры кипения этих веществ от энергии их межмолекулярного взаимодействия:

Молекула	Энергия взаимодействия, кДж/моль				
	ориентационного	индукционного	дисперсионного	общая	$T_{кип}$, К
Ar	0	0	8,48	8,48	76
CO	0	0	8,74	8,74	81
HCl	3,3	1	16,8	21,1	188
NH_3	17,5	1,55	14,7	29,55	239
H_2O	36,3	1,92	8,98	47,2	373

5.11. Можно ли образование водородных связей между молекулами рассматривать как результат ориентационного взаимодействия сильнополярных молекул?

5.12. Между молекулами каких веществ могут образовываться водородные связи: HF, HI, H_2O, H_2Te, NH_3, PH_3, CH_4, SiH_4?

5.13. Чем объяснить разную энергию водородных связей, образуемых молекулами различных веществ? Сравнить:

связь	F—H···F—	O—H···O—	N—H···N—	O—H···N—
E, кДж/моль	25—33	12—30	12—20	16—30

5.14. Привести примеры соединений с внутримолекулярной водородной связью.

5.15. Какие из перечисленных явлений можно объяснить образованием прочной водородной связи: 1) кальций взаимодействует с водородом с образованием гидрида кальция; 2) реакция взаимодействия хлора с водородом имеет цепной характер; 3) температура кипения H_2O выше, чем H_2S; 4) температура кипения C_7H_{16} выше, чем C_3H_8; 5) температура кипения NH_3 выше, чем PH_3?

5.16. Объяснить причину различия межъядерных расстояний водород — кислород в решетке льда ($\sim$0,1 и $\sim$0,15 нм) и димере уксусной кислоты ($\sim$0,1 и $\sim$0,27 нм).

5.17. С учетом каких факторов можно объяснить закономерности в изменении температур плавления простых веществ в ряду галогенов; в ряду простых веществ, образуемых элементами II периода?

5.18. Какие из соотношений температур плавления и кипения справедливы:

$T_{пл}At_2 > T_{пл}\ I_2$ или $T_{пл}\ At_2 < T_{пл}\ I_2$;
$T_{кип}HAt > T_{кип}HI$ или $T_{кип}HAt_3 < T_{кип}HI$;
$T_{пл}\ H_2P_0 > T_{пл}H_2Te$ или $T_{пл}\ H_2P_0 < T_{пл}\ H_2Te$?

5.19. Как и почему изменяется агрегатное состояние простых веществ при комнатной температуре в ряду фтор — иод? Какое агрегатное состояние должен иметь в этих условиях астат?

5.20. Как и почему изменяются температуры плавления и кипения в ряду инертных газов? Какое вещество и почему имеет самую низкую температуру кипения и плавления?

5.21. Какие из перечисленных факторов можно использовать для объяснения повышения температуры плавления в ряду гидридов $ЭH_4$ *p*-элементов IV группы: увеличение заряда ядра центрального атома в молекуле; уменьшение энергии связи Э—Н; увеличение размера молекул; увеличение поляризуемости молекул; изменение эффективных зарядов на атомах Э и Н в молекулах $ЭH_4$?

5.22. Чем объяснить, что температура плавления воды значительно выше температуры плавления фтороводорода (—83 °С), хотя дипольный момент молекулы H_2O ($0{,}61 \cdot 10^{-29}$ Кл · м) меньше, чем молекулы HF ($0{,}636 \times \times 10^{-29}$ Кл · м)?

5.23. На примере гидридов *p*-элементов V—VII групп проанализировать влияние межмолекулярной водородной связи на температуру кипения веществ.

5.24. Можно ли на основании величин температур плавления веществ судить, какие из неорганических веществ имеют молекулярную решетку? Рассмотрéть на примере:

	Ne	CH_4	HI	H_2O	P_4	$PdCl_2$	SiO_2	Si	NaCl
$T_{пл}$, К	24	89	222,3	273	317	1200	~2000	1700	801

5.25. Как можно объяснить, что многие твердые органические вещества имеют запах, а неорганические чаще всего запаха не имеют?

5.26. Почему теплота фазовых переходов одних соединений по порядку сопоставима с энергией химических связей, других соединений — намного меньше энергии химических связей? Сравнить, например, теплоты плав-

ления LiCl, NaCl, KCl (соответственно 20,1; 26,3; 28 кДж/моль), HF, H_2O, NH_3 (4,56; 6,02; 6,5 кДж/моль), He, H_2, Cl_2(0,03; 0,12; 10,7 кДж/моль).

5.27. Одинаковы ли по природе связи, обусловливающие димеризацию хлорида алюминия; фтороводорода; серной кислоты?

Глава 3
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 6. Скорость химических реакций. Химическое равновесие

6.1. Написать выражения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для одностадийных реакций:

1) $A(г) + 2B(г) = C(г)$;
2) $A(ж) + 2B(ж) = C(ж)$;
3) $2A(ж) + B(г) = C(т)$;
4) $A(р) + 2B(р) = C(р)$.

6.2. Написать выражение зависимости скорости реакций от парциальных давлений реагентов для одностадийной реакции

$$2A(г) + B(г) = C(г) + D(г)$$

6.3. Можно ли ожидать, что зависимость скорости реакции

$$2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$

от концентрации реагентов будет выражаться формулой

$$v = k[MnO_4^-]^2 \cdot [S^{2-}]^5 \cdot [H^+]^{16}?$$

6.4. Корректно ли задание: «Написать выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов на основании стехиометрического уравнения реакции в случае:

1) $Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 14H^+ = 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O$;
2) $4NH_3(г) + 5O_2(г) = 4NO(г) + 6H_2O(г)$;
3) $PbO(т) + TiO_2(т) = PbTiO_3(т)$»?

Ответ обосновать.

6.5. Реакция $2A(г) + 2B(т) = A_2B_2(г)$ идет через стадии:

$2A = A_2$ (быстрая);
$A_2 + B = A_2B$ (медленная);
$A_2B + B = A_2B_2$ (быстрая).

Выразить зависимость скорости реакции от концентраций реагентов.

6.6. Какие факторы определяют значение константы скорости химической реакции? Зависит ли константа скорости, подобно скорости реакции, от природы реагирующих веществ, их концентрации, давления, температуры, катализатора? Может ли изменяться значение константы скорости в ходе реакции?

6.7. Может ли при отношении констант скоростей двух реакций $K_1 > K_2$ быть справедливым отношение скоростей этих реакций $v_1 < v_2$?

6.8. Скорость химической реакции

$$2NO\,(г) + O_2\,(г) = 2NO_2\,(г)$$

при концентрациях реагирующих веществ $[NO] = 0{,}3$ моль/л и $[O_2] = 0{,}15$ моль/л составила $1{,}2 \times 10^{-3}$ моль/(л · с). Вычислить значение константы скорости реакции. Одинакова ли размерность констант для разных реакций?

6.9. При смешении газообразных веществ A и B протекает химическая реакция

$$2A + B = 2C + D.$$

Известно, что через некоторое время после начала реакции концентрации веществ составили: $[A] = 2$ моль/л; $[B] = 1$ моль/л; $[C] = 1{,}6$ моль/л. Вычислить исходные концентрации веществ A и B.

6.10. Реакция протекает согласно уравнению

$$H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г).$$

При некоторой температуре константа скорости этой реакции равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ $[H_2] = 0{,}04$ моль/л; $[I_2] = 0{,}05$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и скорость ее в тот момент, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое.

6.11. Реакция идет согласно уравнению

$$2NO\,(г) + Cl_2\,(г) = 2NOCl\,(г).$$

Концентрации исходных веществ до начала реакции составляли: $[NO] = 0{,}4$ моль/л; $[Cl_2] = 0{,}3$ моль/л. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?

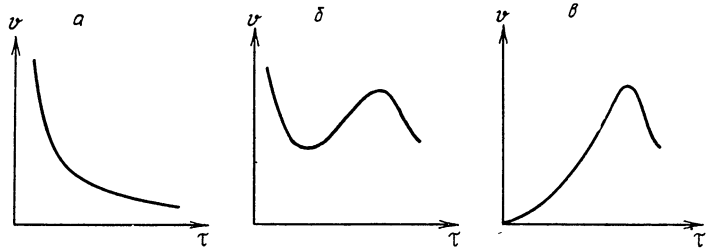
6.12. Как изменятся концентрации реагирующих веществ (исходные концентрации A и B одинаковы) к тому

моменту, когда скорость реакции, протекающей согласно уравнению

$$A\,(р) + B\,(р) = C\,(р),$$

уменьшится в 100 раз?

6.13. Графическая зависимость скорости реакции v от времени τ чаще всего имеет вид, представленный на рис. *а*. Могут ли наблюдаться зависимости вида *б* и *в*?



6.14. Как изменится скорость реакции

$$A_2\,(г) + O_2\,(г) = 2AO\,(г),$$

если реакционную смесь вдвое обогатить кислородом при постоянном давлении?

6.15. Как изменится скорость реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI,$$

если вдвое увеличить: а) давление в системе; б) объем системы (без изменения количеств веществ), в) концентрацию иода в системе?

6.16. Во сколько раз следует увеличить давление газовой смеси, чтобы скорость тримолекулярной реакции

$$2NO\,(г) + O_2\,(г) = 2NO_2\,(г)$$

увеличилась в 1000 раз?

6.17. Во сколько раз необходимо увеличить концентрацию вещества А, чтобы при уменьшении концентрации вещества В в 4 раза скорость реакции

$$2A\,(г) + B\,(г) = C\,(г)$$

не изменилась?

6.18. Как перераспределить парциальные давления в исходной газовой смеси при условии, что первоначальные парциальные давления газов равны и общее давление исходной смеси сохраняется постоянным, чтобы скорость реакции

$$A\,(г) + 2B\,(г) = C\,(г)$$

увеличилась в 10 раз?

6.19. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 80 до 130 °С?

6.20. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 50 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,8.

6.21. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости ее при 100 °С составляет $6 \cdot 10^{-4}$, а при 150 °С — $7{,}2 \cdot 10^{-2}$.

6.22. Температурный коэффициент скорости одной реакции равен 3, второй — 4. При некоторой температуре константа скорости второй реакции в 3 раза выше константы скорости первой. На сколько следует повысить температуру, чтобы константа скорости второй реакции в 5 раз превысила константу скорости первой?

6.23. При температуре 100 °С скорость одной реакции в 2 раза больше скорости второй. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, второй — 4. При какой температуре скорости обеих реакций выравняются?

6.24. В чем отличие активных молекул от неактивных? Достаточно ли полным является следующий перечень факторов, в сумме определяющих сущность такого различия: повышенная скорость движения молекул; повышенная их кинетическая энергия; электронное возбуждение? Всегда ли при столкновении активных молекул имеет место химическое взаимодействие?

6.25. Можно ли энергию активации $E_{акт}$ оценить как суммарную энергию диссоциации химических связей в исходных молекулах? Ответ согласовать с приведенными экспериментальными данными:

$H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г)$	$E_{акт} = 167{,}2$ кДж/моль;
$H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г)$	$E_{акт} = 250{,}8$ кДж/моль;
$2NO\,(г) + Br_2\,(г) = 2NOBr\,(г)$	$E_{акт} = 5{,}43$ кДж/моль.

Энергия химических связей в H_2, I_2, Cl_2, NO и Br_2 соответственно равна 431,63; 148,68; 238,26; 627; 189,9 кДж/моль.

6.26. Возможны ли реакции с энергией активации, равной нулю? Равна нулю или только близка к нулю энергия активации следующих реакций:

1) $Ba^{2+}\,(р) + SO_4^{2-}\,(р) = BaSO_4\,(т)$;
2) $2H\,(г) + O\,(г) = H_2O\,(г)$;
3) $H^+\,(р) + OH^-\,(р) = H_2O\,(ж)$;
4) $H\,(г) + OH\,(г) = H_2O\,(г)$.

6.27. Энергия активации одной реакции составляет 83,6 кДж/моль, второй — 167,2 кДж/моль. Для какой реакции и почему характерен более высокий температурный коэффициент?

6.28. Зависит ли величина константы скорости реакции от величины энергии активации?

6.29. Как объяснить, что тепловой эффект реакции не зависит от ее энергии активации, т. е. от энергетических затрат, обеспечивающих возможность протекания реакции?

6.30. Какая общая закономерность может быть сформулирована на основании приведенных экспериментальных данных:

реакции	$E_{акт}$ без катализатора, кДж/моль	$E_{акт}$ с катализатором, кДж/моль
$2HI = H_2 + I_2$	183,9	58,5(Pt), 104,5(Au)
$2N_2O = 2N_2 + O_2$	244,5	135,8(Pt), 121,2(Au)?

6.31. Какие из ионов, Cu^{2+} или Ca^{2+}, могут катализировать реакцию окисления бромид-ионов дихромат-ионами в кислой среде?

6.32. Какую роль в определении каталитической активности твердых веществ играет величина площади поверхности, наличие примесей и дефектов решетки? К чему сводится роль физической и химической адсорбции при протекании реакции на поверхности твердого катализатора?

6.33. При каких температурах, сравнительно высоких или низких, катализатор играет более существенную роль? Учесть повышение концентрации веществ на поверхности катализатора и снижение энергии активации.

6.34. Чем объяснить, что зарождение цепи в смеси водорода и хлора начинается с диссоциации молекул хлора и образования атомов хлора? Почему этот акт предпочтительнее акта диссоциации молекул водорода?

6.35. Отличаются ли по природе активные частицы в цепных и нецепных реакциях? Отличается ли механизм зарождения активных частиц в том и другом случае?

6.36. Какое влияние на скорость цепной реакции могут оказывать: давление; механические примеси; концентрация реагентов?

6.37. Могут ли носить цепной характер реакции взаимодействия метана с кислородом и водорода со фтором (реакции экзотермические); водорода с иодом (реакция эндотермическая)?

6.38. Как согласовать с законом действующих масс тот факт, что скорость цепных реакций в определенном интервале давлений по мере повышения давления может уменьшаться?

6.39. В каком из сосудов, шарообразном или запаянной узкой трубке, при условии одинаковой концентрации реагентов скорость цепной реакции выше?

6.40. Рассмотреть возможные схемы процессов обрыва цепи цепной реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

в присутствии примесей — металлического натрия и оксида азота (II).

6.41. Написать уравнения отдельных стадий цепного процесса фотохимического разложения бромоводорода. Объяснить, почему бромоводород хранят в темных склянках.

6.42. Первичным актом фотохимического процесса диссоциации диоксида азота на оксид и кислород является стадия электронного возбуждения молекул

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO_2^*.$$

Написать уравнения последующих стадий.

6.43. Почему в случае реакций, идущих в растворах с образованием труднорастворимых, легколетучих или малодиссоциированных веществ, можно говорить лишь о практической необратимости процессов?

6.44. В чем заключается различие между истинным и заторможенным равновесием? Можно ли считать постоянство концентраций реагентов в обратимой системе доказательством истинности равновесия?

6.45. Учитывая крайне низкую скорость реакции взаимодействия водорода и кислорода в стандартных условиях, проанализировать возможность экспериментального определения при стандартной температуре константы равновесия

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

6.46. Записать выражения для констант равновесия следующих обратимых реакций:

1) $BaO\,(т) + CO_2\,(г) = BaCO_3\,(т)$;
2) $Fe_3O_4\,(т) + 4H_2\,(г) = 3Fe\,(т) + 4H_2O\,(г)$;
3) $N_2\,(г) + 3H_2\,(г) = 2NH_3\,(г)$;
4) $4NH_3\,(г) + 5O_2\,(г) = 4NO\,(г) + 6H_2O\,(г)$.

6.47. Совокупность каких из перечисленных факторов определяет величину константы равновесия: природа реагирующих веществ; их концентрация; общее давление; наличие катализатора; температура; наличие инертных примесей; путь, по которому система достигает равновесия? Какую информацию о химической реакции позволяет получить эта величина?

6.48. Как согласовать тот факт, что для реакции

$$3H_2\,(г) + N_2\,(г) = 2NH_3\,(г)$$

зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ не соответствует выражению

$$v = k\,[H_2]^3 \cdot [N_2],$$

в то время как константа равновесия может быть выражена через концентрации реагентов в соответствии с законом действующих масс:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]}?$$

6.49. Можно ли увеличить константу равновесия

$$2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г),$$

введя в систему в качестве катализатора оксид азота; платину?

6.50. Выразить константу равновесия реакции

$$N_2\,(г) + 3H_2\,(г) = 2NH_3\,(г)$$

через константы равновесия реакций:

1) $N_2\,(г) + O_2\,(г) = 2NO\,(г)$;
2) $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(г)$;
3) $2NH_3\,(г) + 5/2O_2\,(г) = 2NO\,(г) + 3H_2O\,(г)$.

6.51. Определить зависимость между константами равновесия реакций:

1) $Fe_3O_4\,(т) + H_2\,(г) = 3FeO\,(т) + H_2O\,(г)$;
2) $FeO\,(т) + H_2\,(г) = Fe\,(т) + H_2O\,(г)$;
3) $Fe_3O_4\,(т) + 4H_2\,(г) = 3Fe\,(т) + 4H_2O\,(г)$;
4) $Fe_2O_3\,(т) + 3H_2\,(г) = 2Fe\,(т) + 3H_2O\,(г)$,

выразив константу равновесия каждой реакции через константы равновесия трех остальных реакций.

6.52. Константа равновесия обратимой реакции

$$A\,(г) + B\,(г) = C\,(г) + D\,(г)$$

равна 1. Вычислить равновесные концентрации всех веществ, если известно, что в начале реакции система

содержала 60 моль вещества А и 40 моль вещества В. Объем системы 10 л.

6.53. Вычислить константу равновесия в системе

$$2NO\,(г) + O_2\,(г) = 2NO_2\,(г),$$

если известно, что первоначально была приготовлена смесь, содержащая 4 моль оксида азота и 2 моль кислорода, а к моменту наступления равновесия в смеси осталось 20 % первоначального количества оксида азота. Каково давление газовой смеси при равновесии, если реакция протекает в замкнутом сосуде объемом 1 л и первоначальное давление равнялось $2{,}026 \cdot 10^5$ Па, а температура поддерживалась постоянной?

6.54. Вычислить константу химического равновесия обратимой реакции

$$A\,(г) + 2B\,(г) = C\,(г) + D\,(г),$$

если исходные концентрации веществ равны $[A] = 6$ моль/л, $[B] = 5$ моль/л и к моменту наступления равновесия прореагировало 80 % вещества В.

6.55. Вычислить константу равновесия обратимой реакции

$$2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г),$$

если равновесная концентрация $[SO_3] = 0{,}04$ моль/л, а исходные концентрации веществ $[SO_2] = 1$ моль/л, $[O_2] = 0{,}8$ моль/л.

6.56. При некоторой температуре равновесные концентрации реагентов обратимой химической реакции

$$2A\,(г) + B\,(г) = 2C\,(г)$$

составляли $[A] = 0{,}04$ моль/л, $[B] = 0{,}06$ моль/л, $[C] = 0{,}02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации веществ А и В.

6.57. При некоторой температуре константа равновесия обратимой реакции

$$2AB\,(г) = A_2\,(г) + B_2\,(г)$$

равна 2. Какова степень термической диссоциации вещества АВ при этой температуре?

6.58. Константа равновесия обратимой реакции

$$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г)$$

при некоторой температуре равна 1. Сколько молей водяного пара необходимо взять на каждый моль оксида

углерода (II), чтобы 50 % последнего окислить в углекислый газ?

6.59. Константа равновесия обратимой реакции

$$CO_2\,(г) + H_2\,(г) = CO\,(г) + H_2O\,(г)$$

при некоторой температуре равна 1. В каких объемных отношениях необходимо смешать углекислый газ и водород, чтобы к моменту наступления равновесия прореагировало 60 % водорода? Как изменится давление в системе к моменту наступления равновесия?

6.60. Химическое равновесие реакции

$$A\,(г) + B\,(г) = C\,(г) + D\,(г)$$

установилось при следующих концентрациях: [A] = = 6 моль/л, [B] = 2 моль/л, [C] = 4 моль/л, [D] = = 3 моль/л. В равновесную систему добавили 4 моль/л вещества B. Вычислить новые равновесные концентрации веществ.

6.61. Если в закрытом сосуде объемом 1000 л нагреть при некоторой температуре 508 г иода и 4 г водорода, то после установления равновесия в сосуде образуется 256 г иодоводорода. Каков будет его выход, если взять исходную смесь, содержащую в 2 раза большее количество иода при том же количестве водорода?

6.62. Константа равновесия реакции

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

при 1080 K равна 1. Вычислить состав равновесной смеси (в мол. %), получающейся из двух объемов оксида углерода и трех объемов водяных паров.

6.63. Вывести соотношение между величинами K_C и K_P для обратимой реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD.$$

6.64. При каком условии для реакции в газовой фазе $K_C = K_P$? Подтвердить ответ расчетом для реакции

$$H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г).$$

6.65. Вычислить K_P реакции

$$2H_2O\,(г) = 2H_2\,(г) + O_2\,(г),$$

если общее давление равновесной смеси P, степень диссоциации водяного пара α, его исходная концентрация 1 моль/л.

6.66. Константа равновесия K_P, выраженная через

парциальные давления компонентов в паскалях, для реакции

$$N_2O_4\,(г) = 2NO_2\,(г)$$

при некоторой температуре равна $1{,}3 \cdot 10^5$. Вычислить состав равновесной смеси в мольных процентах при общем давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па; $1{,}013 \cdot 10^6$ Па.

6.67. При некоторой температуре и давлении $0{,}348 \times \times 10^5$ Па степень термической диссоциации N_2O_4 на NO_2 составляет 63 %. Вычислить константу равновесия K_P.

6.68. В каком из случаев: а) $\Delta v > 0$; б) $\Delta v = 0$; в) $\Delta v < < 0$ (где Δv — изменение объема при реакции) изменение давления не оказывает влияния на состояние химического равновесия?

6.69. В какую сторону будет смещаться равновесие в системах

1) $H_2S\,(г) = H_2\,(г) + S\,(г) - 20{,}1$ кДж;
2) $N_2O_4\,(г) = 2NO_2\,(г) - 66{,}5$ кДж;
3) $2CO\,(г) + O_2\,(г) = 2CO_2\,(г) + 565{,}13$ кДж;
4) $H_2\,(г) + I_2\,(т) = 2HI\,(г) + 25{,}1$ кДж

при увеличении концентрации реагентов; при увеличении давления; температуры?

6.70. В какую сторону сместится химическое равновесие реакции

$$A\,(г) + 2B\,(г) = 2C\,(г) + Q \text{ кДж},$$

если давление увеличить в 3 раза и одновременно повысить температуру на 20 °С? Температурный коэффициент скорости экзотермической реакции равен 2, а эндотермической — 3.

6.71. В каком направлении произойдет смещение равновесия в системе, состоящей из водорода, водяных паров и кристаллических железа и оксида Fe_3O_4, при введении в систему водорода; прокаленного оксида кальция (его объемом пренебречь); кристаллической соды (ее объемом пренебречь)?

6.72. Доказать расчетом, что изменение давления смещает равновесие

$$2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г)$$

и не смещает равновесия

$$N_2\,(г) + O_2\,(г) = 2NO\,(г).$$

6.73. В равновесную систему, состоящую из газообразных хлороводорода, кислорода, хлора и водяных паров, был введен сухой воздух. В каком направлении сместится равновесие? Каково будет направление смещения, если в систему дополнительно ввести прокаленный хлорид кальция (его объемом пренебречь)?

§ 7. Химическая термодинамика

7.1. Как согласуется закон сохранения массы веществ и наличие энергетических эффектов в химических реакциях с законом Эйнштейна $E=mc^2$?

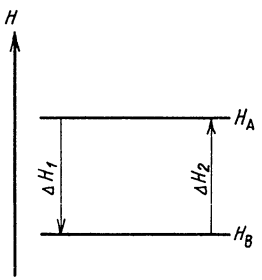
7.2. В чем состоит различие открытых, закрытых и изолированных химических систем? Привести примеры каждой системы.

7.3. Какой смысл вкладывается в понятия «внутренняя энергия» и «энтальпия системы»? Какое из соотношений, $|\Delta H|=|\Delta U|$, $|\Delta H|>|\Delta U|$, $|\Delta H|<|\Delta U|$, справедливо для реакций:

1) $N_2\,(г)+O_2\,(г)=2NO\,(г)$;
2) $N_2\,(г)+3H_2\,(г)=2NH_3\,(г)$;
3) $H_2O_2\,(ж)=H_2O\,(ж)+1/2O_2\,(г)$?

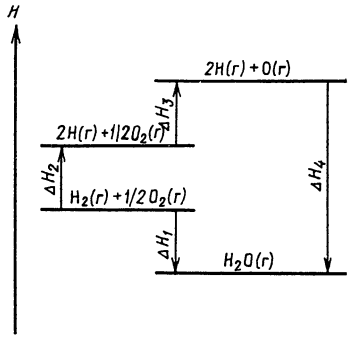
7.4. Какие факторы определяют величину изменения энтальпии реакции? Зависит ли эта величина от энергии активации, пути и условия протекания процесса, присутствия катализатора?

7.5. На диаграмме приведено соотношение энтальпий веществ А и В. Определить знак изменения энтальпии

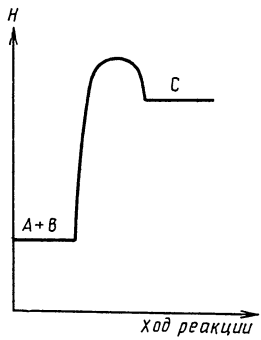


процессов: 1) А→В; 2) В→А. Экзо- или эндотермическими будут эти процессы? Как при этом изменяется внутренняя энергия системы?

7.6. Используя приведенную диаграмму, выразить ΔH реакции взаимодействия молекулярных водорода и кислорода с образованием воды через ΔH отдельных стадий:



7.7. Какая информация следует из графической зависимости для реакции $A+B=C$:



1) для реакции характерна высокая скорость; 2) система находится в состоянии равновесия; 3) реакция возможна в присутствии катализатора; 4) $\Delta H<0$; 5) $\Delta H>0$?

7.8. Могут ли быть эндотермическими процессы образования молекул из атомов; процессы сгорания вещества? Могут ли быть экзотермическими процессы диссоциации молекул на атомы; на ионы?

7.9. Не проводя расчета, определить, как изменяется энтальпия (указать знак ΔH) при протекании реакций:

1) $O\,(г)+2H\,(г)=H_2O\,(г)$;
2) $Ba^{2+}\,(г)+2F^-\,(г)=BaF_2\,(т)$;
3) $Na\,(г)+Cl\,(г)=NaCl\,(т)$.

7.10. Всегда ли в ходе плавления, испарения, растворения и полиморфных превращений ΔH процесса больше нуля?

7.11. Учитывая, что энтальпия плавления льда равна 6,02 кДж/моль, а энтальпия парообразования — 43,89 кДж/моль, составить диаграмму соотношения энтальпий образования воды в разных агрегатных состояниях. Вычислить по диаграмме энтальпию перехода льда в пар.

7.12. Какой смысл вкладывается в понятие «энтальпия образования вещества»? Сформулировать условия стандартизации этой характеристики.

7.13. Сравнить величины энтальпий образования и энтальпий фазовых переходов для молекулярных и ионных веществ. Почему в первом случае различие, как правило, более существенно, чем во втором?

7.14. В каких случаях энтальпия образования молекул, энтальпия их диссоциации на атомы и энергия химической связи в молекулах равны по абсолютному значению?

7.15. Формой приложения какого фундаментального закона природы к химическим процессам является закон Гесса?

7.16. Используя энтальпийную диаграмму, доказать, что общий тепловой эффект реакций не зависит от числа и характера промежуточных стадий.

7.17. Можно ли рассчитать изменение энтальпии в ходе таких химических реакций и таких фазовых переходов, которые практически неосуществимы в данных условиях?

7.18. Вычислить энтальпию перехода кислорода в озон

$$3/2O_2\,(г) = O_3\,(г)$$

по следующим данным:

1) $As_2O_3\,(т) + O_2\,(г) = As_2O_5\,(т)$ $\quad \Delta H^\circ = -260{,}62$ кДж;
2) $3As_2O_3\,(т) + 2O_3\,(г) = 3As_2O_5\,(т)$ $\quad \Delta H^\circ = -1066{,}94$ кДж.

7.19. Вычислить стандартную энтальпию образования кристаллического сульфата цинка на основании следующих данных:

1) $ZnSO_4\,(т) = ZnO\,(т) + SO_3\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = +235{,}21$ кДж,
2) $2ZnS\,(т) + 3O_2\,(г) = 2ZnO\,(г) + 2SO_2\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -885{,}66$ кДж;
3) $ZnS\,(т) = Zn\,(т) + S\,(т)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = +201{,}48$ кДж;
4) $2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -195{,}96$ кДж.

7.20. Вычислить энтальпию образования безводного

хлорида железа (II) на основании следующих данных:

1) $Fe\,(т) + 2HCl\,(р) = H_2\,(г) + FeCl_2\,(р)$ $\Delta H° = -87{,}78$ кДж;
2) $FeCl_2\,(т) + aq = FeCl_2\,(р)$ $\Delta H° = -81{,}51$ кДж,
3) $HCl\,(г) + aq = HCl\,(р)$ $\Delta H° = -73{,}15$ кДж,
4) $H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г)$ $\Delta H° = -185{,}92$ кДж.

7.21. Вычислить стандартную энтальпию образования кристаллического As_2O_3 на основании следующих данных (при 25 °С):

1) $As_2O_3\,(т) + 3H_2O\,(ж) = 2H_3AsO_3\,(р)$ $\Delta H° = +31{,}56$ кДж,
2) $AsCl_3\,(т) + 3H_2O\,(ж) = H_3AsO_3\,(р) + 3HCl\,(р)$ $\Delta H° = -73{,}48$ кДж;
3) $As\,(т) + 3/2Cl_2\,(г) = AsCl_3\,(т)$ $\Delta H° = -298{,}41$ кДж;
4) $HCl\,(г) + aq = HCl\,(р)$ $\Delta H° = -72{,}35$ кДж;
5) $1/2H_2\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = HCl\,(г)$ $\Delta H° = -92{,}96$ кДж,
6) $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$ $\Delta H° = -285{,}49$ кДж.

7.22. Вычислить энтальпию образования из простых веществ газообразного аммиака и аммиака в водном растворе, если известны следующие данные:

1) $4NH_3\,(г) + 3O_2\,(г) = 2N_2\,(г) + 6H_2O\,(ж)$ $\Delta H° = -1529{,}04$ кДж;
2) $NH_3\,(г) + aq = NH_3\,(р)$ $\Delta H° = -35{,}11$ кДж;
3) $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$ $\Delta H° = -285{,}49$ кДж.

7.23. Процесс образования хлорида аммония в растворе можно представить идущим по двум путям:

1) $NH_3\,(г) + HCl\,(г) = NH_4Cl\,(т)$ $\Delta H° = -175{,}98$ кДж/моль,
$NH_4Cl\,(т) + aq = NH_4Cl\,(р)$ $\Delta H° = 16{,}30$ кДж/моль;
2) $NH_3\,(г) + aq = NH_3\,(р)$ $\Delta H° = -35{,}11$ кДж/моль;
$HCl\,(г) + aq = HCl\,(р)$ $\Delta H° = -72{,}73$ кДж/моль;
$NH_3\,(р) + HCl\,(р) = NH_4Cl\,(р)$ $\Delta H° = -51{,}83$ кДж/моль.

Вычислить стандартную энтальпию образования хлорида аммония в растворе. Необходимые для этого дополнительные данные взять из справочника. Есть ли необходимость проводить два расчета?

7.24. Вычислить энтальпию отрыва одного атома водорода от молекулы метана с образованием радикалов H и CH_3 на основании следующих данных:

1) $CH_4\,(г) = CH_3^+\,(г) + H\,(г) + e$ $\Delta H° = 1393{,}3$ кДж,
2) $CH_3\,(г) = CH_3^+\,(г) + e$ $\Delta H° = 964{,}8$ кДж.

7.25. Вычислить стандартную энтальпию плавления WF_6 на основании стандартных энтальпий испарения (26,4 кДж/моль) и сублимации (32,2 кДж/моль) этого соединения.

7.26. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить изменение энтальпии в стандартных условиях в реакциях

1) $4NH_3\,(г) + 5O_2\,(г) = 4NO\,(г) + 6H_2O\,(г)$;
2) $CaO\,(т) + 3C\,(граф) = CaC_2\,(т) + CO\,(г)$.

7.27. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить изменение энтальпии в стандартных условиях в реакции окисления сероводорода до сернистого газа.

7.28. При взаимодействии 3,6 г оксида железа (II) с оксидом углерода (II) выделяется 0,71 кДж, а при сгорании 2,8 г оксида углерода — 28,29 кДж. Вычислить стандартную энтальпию образования твердого оксида железа (II).

7.29. Вычислить стандартную энтальпию образования кристаллического среднего фосфата кальция, если известно, что при сгорании 12 г кальция выделяется 190,48 кДж, при сгорании 6,2 г фосфора — 154,66 кДж, а при взаимодействии 168 г оксида кальция с оксидом фосфора (V) — 670,89 кДж теплоты.

7.30. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить стандартную энтальпию сгорания ацетилена.

7.31. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить изменение энтальпии в реакции, протекающей в растворе при стандартных условиях (см. приложение 2):

$$3Fe(NO_3)_2\,(р) + 4HNO_3\,(р) = 3Fe(NO_3)_3\,(р) + NO\,(г) + 2H_2O\,(ж).$$

7.32. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить изменение энтальпии реакции, протекающей в растворе при стандартных условиях:

$$Ba(NO_3)_2\,(р) + K_2SO_4\,(р) = BaSO_4\,(т) + 2KNO_3\,(р).$$

7.33. Вычислить энтальпию образования гексагидрата нитрата магния по следующим данным:

1) $Mg\,(т) + 2H^+\,(р) + aq = Mg^{2+}\,(р) + H_2\,(г)$
$\Delta H^\circ = -46{,}52$ кДж/моль;
2) $H_2\,(г) + N_2\,(г) + 3O_2\,(г) + aq = 2H^+\,(р) + 2NO_3^-\,(р)$
$\Delta H^\circ = -409{,}01$ кДж/моль;
3) $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$
$\Delta H^\circ = -285{,}49$ кДж/моль;
4) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\,(т) + aq = Mg^{2+}\,(р) + 2NO_3^-\,(р) + 6H_2O\,(ж)$
$\Delta H^\circ = 21{,}28$ кДж/моль.

7.34. Вычислить энтальпию перехода ромбической серы в моноклинную по энтальпиям сгорания ромбической (—296,53 кДж/моль) и моноклинной (—296,86 кДж/моль) серы.

7.35. Вычислить стандартную энтальпию образования карбида вольфрама WC по стандартным энтальпиям сгорания графита (—393,34 кДж/моль), вольфрама (—836,67 кДж/моль) и карбида вольфрама (—1194,64 кДж/моль).

7.36. По стандартным энтальпиям сгорания углерода, водорода и этилена, соответственно равным —393,34; —241,6 и —1322,38 кДж/моль, вычислить стандартную энтальпию образования этилена.

7.37. По энергиям связей между атомами вычислить стандартную энтальпию образования этана из простых веществ. Энтальпия перехода $C(граф) = C(г)$ равна 714,78 кДж/моль (см. приложение 4).

7.38. По энергиям связей вычислить энергию, выделяющуюся при реакции

$$CH_4(г) + Cl_2(г) = CH_3Cl(г) + HCl(г).$$

7.39. Считая энергию связей N—H и N—F в молекулах NH_3 и NF_3 примерно одинаковой, определить, для какой из реакций: 1) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$; 2) $N_2 + 3F_2 = 2NF_3$, изменение энтальпии будет более отрицательной величиной (см. приложение 5).

7.40. Пользуясь значениями энергий связей, вычислить стандартную энтальпию образования этилена и ацетилена из простых веществ и оценить, устойчивы ли их молекулы к распаду на атомы и простые вещества.

7.41. Разложение этилена может протекать несколькими путями:

1) $3C_2H_4 = 2CH_4 + 2C_2H_2$;
2) $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$;
3) $C_2H_4 = 2C(граф) + 2H_2$.

Пользуясь значениями энергии связей H—H, C—H, C=C и C≡C и стандартной энтальпией сублимации графита, вычислить изменения энтальпии в этих реакциях.

7.42. Различаются ли значения ΔH процессов:

1) $H(г) + F(г) = HF(г)$;
2) $H(г) + 1/2F_2 = HF(г)$,
3) $1/2H_2(г) + F(г) = HF(г)$?

7.43. Процесс протекает по схеме

$$AB_3(г) \xrightarrow{\Delta H_1} AB_2(г) + B(г) \xrightarrow{\Delta H_2} AB(г) + 2B(г) \xrightarrow{\Delta H_3} A(г) + 3B(г).$$

Справедливо ли для данного случая соотношение $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$? Можно ли эти значения энтальпий

использовать для определения энергии связи A—B?

7.44. Почему величина изменения энтальпии в реакции, вычисленная по энергиям химических связей реагентов, является приближенной?

7.45. По энергиям связей в молекулах азота и водорода и стандартной энтальпии образования аммиака рассчитать среднюю энергию связи N—H в молекуле аммиака.

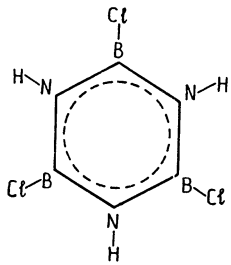
7.46. По стандартной энтальпии образования газообразного сероводорода, энтальпии атомизации серы и диссоциации молекулярного водорода вычислить среднюю энергию химической связи H—S в молекуле H_2S.

7.47. Известно, что связь C≡C прочнее связи C=C, а связь H—H прочнее C—H. Объяснить, почему возможна реакция

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

7.48. По стандартным энтальпиям образования метана и газообразного тетрахлорида углерода, стандартной сублимации графита и энергиям связей H—H и Cl—Cl (см. приложение 5) вычислить атомарные энтальпии образования CH_4 и CCl_4, средние энергии связей C—H и C—Cl и стандартную энтальпию образования CH_3Cl.

7.49. Вычислить среднюю энергию связей B···N в молекуле трихлорборазола



приняв энергии связи N—H 390,4 и B—Cl 455,6 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{f\,298\,B_3N_3H_3Cl_3} = 455{,}6$ кДж/моль, энтальпию атомизации бора 589 кДж/моль. Остальные данные взять в справочнике.

7.50. Считая связь N—N в молекуле гидразина одиночной, а среднюю энергию связи N—H в аммиаке и гидразине одинаковой и пользуясь значениями энергий связей H—H, N—H и N—N, вычислить изменение энтальпии в реакции

$$2NH_3\,(г) = N_2H_4\,(г) + H_2\,(г).$$

7.51. По табличным значениям энергий связей в молекулах водорода и хлора, потенциалу ионизации водорода (1312,52 кДж/моль) и сродству хлора к электрону (363,66 кДж/моль) вычислить стандартную энтальпию образования газообразных ионов водорода и хлора.

7.52. Вычислить значение энергии кристаллической решетки хлорида бария по известным значениям стандартной энтальпии образования кристаллического хлорида бария (—859,41 кДж/моль), энтальпии диссоциации молекул хлора (238,26 кДж/моль), энтальпии атомизации бария (192,28 кДж/моль), первого потенциала ионизации бария (500,76 кДж/моль), второго потенциала ионизации бария (961,4 кДж/моль), сродства к электрону атома хлора (363,66 кДж/моль).

7.53. Вычислить значение энергии кристаллической решетки хлорида калия по известным значениям стандартной энтальпии образования кристаллического хлорида калия, энтальпии атомизации калия, энтальпии диссоциации молекул хлора (см. приложение 4), первого потенциала ионизации калия (418 кДж/моль), сродства к электрону атома хлора (363,66 кДж/моль).

7.54. Теплота атомизации и первый потенциал ионизации серебра 285,95 и 727,32 кДж/моль. Энергия связи в молекуле брома 189,9 кДж/моль, теплота испарения 30,51 кДж/моль. Вычислить энергию кристаллической решетки бромида серебра, если сродство к электрону атома брома 347 кДж/моль, стандартная энтальпия образования AgBr равна —99,07 кДж/моль.

7.55. Вычислить стандартную энтальпию образования гипотетического ионного монофторида магния, если принять, что значение энергии решетки его такое же, как и фторида натрия. Первые потенциалы ионизации натрия и магния равны 5,1 и 7,6 эВ, а теплоты атомизации — 106,68 и 150,48 кДж/моль соответственно. Какова устойчивость монофторида к диспропорционированию? Стандартные энтальпии образования фторида натрия и дифторида магния равны соответственно —568,48 и —1103,52 кДж/моль.

7.56. Стандартные энтальпии образования газообразного аммиака и кристаллического хлорида аммония равны —45,98 и —313,5 кДж/моль. Энергия решетки хлорида аммония равна 681,34 кДж/моль. Вычислить сродство аммиака к протону. Стандартная энтальпия образования газообразного иона водорода 1529,88 кДж/моль, газообразного иона хлора — 242,44 кДж/моль.

7.57. На примере реакции перехода графита в алмаз убедиться, что величина изменения энтальпии в реакции мало зависит от температуры. Для этого вычислить энтальпию перехода графита в алмаз при 25 и 0 °С, используя стандартные энтальпии сгорания графита и алмаза, равные —393,34 и —395,01 кДж/моль соответственно. Удельная теплоемкость графита 0,67 Дж/(г·К), алмаза — 0,47 Дж/(г·К). Теплоемкость в интервале температур 0—25 °С можно считать практически постоянной.

7.58. Рассчитать, насколько различаются величины изменения энтальпии при стандартной температуре и при 1000 К для реакции

$$1/2N_2\,(г) + 3/2H_2\,(г) = NH_3\,(г),$$

используя следующие данные:

$\Delta H^\circ_{f\,298\,NH_3(г)} = -45{,}98$ кДж/моль;
$C_{pN_2} = 27{,}84 + 4{,}26 \cdot 10^{-3} T$ (Дж/моль·К));
$C_{pH_2} = 27{,}25 + 3{,}34 \cdot 10^{-3} T$ (Дж/(моль·К));
$C_{pNH_3} = 29{,}76 + 25{,}47 \cdot 10^{-3} T$ (Дж/(моль·К)).

7.59. Какой смысл вкладывается в понятие «энтропия системы»? В чем заключается суть второго начала термодинамики?

7.60. Почему в справочниках стандартная энтальпия образования вещества представлена как изменение величины (ΔH°_{f298}), а стандартная энтропия — как абсолютная величина (S°_{298})?

7.61. Сформулировать и объяснить закономерность в изменении величин энтропии в приведенных рядах сходных веществ:

	S°_{298}, Дж/(моль·К)		S°_{298}, Дж/(моль·К)		S°_{298}, Дж/(моль·К)
NO (г)	210,42	O (г)	160,80	S (т)	31,85
NO_2 (г)	227,68	O_2 (г)	204,86	Se (т)	43,89
N_2O_5 (г)	342,76	O_3 (г)	238,68	Te (т)	49,53

7.62. Как изменится энтропия при обратимом фазовом переходе: твердое вещество → жидкое → газ → твердое вещество?

7.63. Не проводя расчетов, определить знак ΔS

1) в ходе превращений:

$$S\,(т) \rightarrow S\,(ж) \rightarrow S_8\,(г) \rightarrow S_2\,(г) \rightarrow S\,(г);$$
$$CH_3COOH\,(т) \rightarrow CH_3COOH\,(ж) \rightarrow CH_3COOH\,(р) \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COO^-\,(р) + H^+\,(р);$$

2) в ходе химических реакций:

$$2P\,(т) + 5/2O_2\,(г) = P_2O_5\,(т);$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7\,(т) = N_2\,(г) + Cr_2O_3\,(т) + 4H_2O\,(г).$$

7.64. По стандартным энтропиям веществ вычислить изменение энтропии в стандартных условиях реакции:

$$2H_2S\,(г) + 3O_2\,(г) = 2SO_2\,(г) + 2H_2O\,(ж).$$

7.65.* По стандартным энтропиям веществ вычислить изменение энтропии в стандартных условиях реакций:

1) $MgO\,(т) + H_2\,(г) = Mg\,(т) + H_2O\,(ж)$;
2) $C\,(граф) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г)$;
3) $FeO\,(т) + CO\,(г) = Fe\,(т) + CO_2\,(г)$.

7.66. Вычислить изменение энтропии в стандартных условиях следующих реакций:

1) $H^+\,(р) + OH^-\,(р) = H_2O\,(ж)$;
2) $Ag^+\,(р) + Cl^-\,(р) = AgCl\,(т)$;
3) $HS^-\,(р) = H^+\,(р) + S^{2-}\,(р)$.

7.67. Для некоторой реакции

$$2A_2\,(г) + B_2\,(г) = 2A_2B\,(г)$$

$\Delta S° < 0$. Значит ли это, что реакция термодинамически невозможна?

7.68. Почему энергия Гиббса может рассматриваться как критерий при оценке направления самопроизвольно протекающей химической реакции?

7.69. По стандартным энергиям Гиббса образования газообразных сероводорода, хлороводорода и иодоводорода, соответственно равным —32,98, —95,18 и 1,29 кДж/моль, вычислить изменение энергии Гиббса реакций:

1) $H_2S\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г) + S\,(т)$;
2) $H_2S\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г) + S\,(т)$.

7.70. Вычислить изменение энергии Гиббса реакций в стандартных условиях:

1) $CaO\,(т) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(т)$;
2) $SO_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = SO_3\,(г)$;
3) $2NO\,(г) + O_3\,(г) + H_2O\,(ж) = 2HNO_3\,(ж)$;
4) $3Fe_2O_3\,(т) + CO\,(г) = 2Fe_3O_4\,(т) + CO_2\,(г)$

по следующим данным:

	$\Delta G^{\circ}_{f\,298}$, кДж/моль		$\Delta G^{\circ}_{f\,298}$, кДж/моль		$\Delta G^{\circ}_{f\,298}$, кДж/моль
CaO (т)	—601,92	O_3 (г)	63,27	HNO_3 (ж)	—79,84
CO_2 (г)	—394,01	SO_3 (г)	—370,01	Fe_2O_3 (т)	—740,28
$CaCO_3$ (т)	—1127,68	NO (г)	86,61	CO (г)	—137,14
SO_2 (г)	—300,08	H_2O (г)	—236,96	Fe_3O_4 (т)	—1013,23

7.71. По справочным данным вычислить изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в стандартных условиях:

$$2Pb(NO_3)_2\,(т) = 2PbO\,(т) + 4NO_2\,(г) + O_2\,(г).$$

7.72. По изменению стандартных энтальпий образования и энтропии веществ вычислить изменение энергии Гиббса реакции

$$H_2\,(г) + F_2\,(г) = 2HF\,(г).$$

7.73. По справочным данным вычислить изменение энергии Гиббса в стандартных условиях реакций:

1) $3MnO_2\,(т) = Mn_3O_4\,(т) + O_2\,(г)$;
2) $BaCO_3\,(т) = BaO\,(т) + CO_2\,(г)$;
3) $2Au\,(т) + 3/2O_2\,(г) = Au_2O_3\,(т)$;
4) $Fe_2O_3\,(т) + 3CO\,(г) = 2Fe\,(т) + 3CO_2\,(г)$.

7.74. По стандартным энтропиям ромбической и моноклинной серы и стандартным энтальпиям сгорания этих модификаций серы, соответственно равным —296,53 и —296,86 кДж/моль, вычислить изменение стандартной энергии Гиббса перехода ромбической серы в моноклинную.

7.75. По стандартным энергиям Гиббса образования $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (—2112,61 кДж/моль), H_2O (—236,96 кДж/моль) и ионов Cl^- (—131 кДж/моль) и энергии Гиббса растворения $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (—25,83 кДж/моль) вычислить энергию Гиббса образования ионов магния при растворении гексагидрата хлорида магния.

7.76. Какую информацию о химическом процессе можно получить, используя величину ΔG процесса и ее знак?

7.77. Почему при температурах, мало отличающихся от 0 К, стремление к минимуму энергии может рассматриваться как единственный принцип, определяющий направление химического процесса?

7.78. Почему возможны случаи, когда реакции с $\Delta G < 0$ практически не идут?

7.79. Можно ли подобрать катализатор для перечисленных реакций в стандартных условиях:

1) $N_2\,(г) + O_2\,(г) = 2NO\,(г)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = 86{,}61$ кДж/моль;
2) $2H_2\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O\,(ж)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -236{,}96$ кДж/моль;
3) $2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -69{,}93$ кДж/моль;
4) $3H_2\,(г) + N_2\,(г) = 2NH_3\,(г)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -16{,}64$ кДж/моль;
5) $N_2\,(г) + 2H_2O\,(ж) = NH_4NO_2\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = 358{,}09$ кДж/моль.

7.80. Оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакции

$$N_2\,(г) + 2H_2O\,(ж) = NH_4NO_2\,(т),$$

учитывая, что стандартные энергии Гиббса образования воды и твердого нитрита аммония равны соответственно $-236{,}96$ и $-115{,}83$ кДж/моль. Может ли эта реакция протекать при высокой температуре?

7.81. Используя справочные данные, определить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях следующих реакций:

1) $2Al\,(т) + 3/2O_2\,(г) = Al_2O_3\,(т)$;
2) $2Ag\,(т) + 1/2O_2\,(г) = Ag_2O\,(т)$;
3) $Cu\,(т) + 1/2O_2\,(г) = CuO\,(т)$,
4) $2Cu\,(т) + 1/2O_2\,(г) = Cu_2O\,(т)$.

7.82. Определить термодинамическую возможность разложения при комнатной температуре следующих веществ:

$$NH_4NO_3\,(т) = N_2O\,(г) + 2H_2O\,(г);$$
$$(NH_4)_2CO_3\,(т) = 2NH_3\,(г) + CO_2\,(г) + H_2O\,(г).$$

7.83. Используя справочные данные, определить, какая из реакций термодинамически возможна в стандартных условиях:

1) $CaCO_3\,(т) = CaO\,(т) + CO_2\,(г)$;
2) $CaO\,(т) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(т)$;
3) $Ca(OH)_2\,(т) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(т) + H_2O\,(ж)$.

7.84. Оценить направление реакции

$$C_6H_{12} = 3C_2H_4$$

при температуре 727 °С, если при этой температуре $\Delta G^\circ_{f\,C_6H_{12}} = 401{,}61$ кДж/моль и $\Delta G^\circ_{f\,C_2H_4} = 113{,}86$ кДж/моль.

7.85. Оценить направление реакции

$$Cl_2\,(г) + 2I^-\,(р) = 2Cl^-\,(р) + I_2\,(т),$$

если $\Delta G^\circ_{f\,I^-} = -50{,}16$ кДж/моль и $\Delta G^\circ_{f\,Cl^-} = -131{,}25$ кДж/моль.

7.86. Пользуясь справочными данными, определить,

какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительнее:

$$1)\ 2H_2S\ (г) + 3O_2\ (г) = 2H_2O\ (г) + 2SO_2\ (г)$$

или

$$2)\ 2H_2S\ (г) + O_2\ (г) = 2H_2O\ (г) + 2S\ (т).$$

7.87. Используя справочные данные, определить, какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительнее:

$$1)\ Sn\ (т) + O_2\ (г) = SnO_2\ (т)$$

или

$$2)\ Sn\ (т) + 1/2O_2\ (г) = SnO\ (т).$$

7.88. В каких температурных условиях термодинамически возможны экзотермические реакции; эндотермические реакции?

7.89. При каких температурах и почему преобладающую роль в определении величины энергии Гиббса и направления процесса играют энтальпийный и при каких температурах — энтропийный факторы?

7.90. При какой температуре, низкой или высокой, возможны экзо- и эндопроцессы для случаев: а) $|\Delta H| > |T\Delta S|$; б) $|\Delta H| < |T\Delta S|$?

7.91. Учитывая роль энтальпийного и энтропийного факторов и температуры в определении величины энергии Гиббса, выделить четыре типа реакций, различающихся термодинамической возможностью и условиями протекания.

7.92. Возможно ли протекание следующих реакций при а) стандартных условиях; б) высоких температурах:

1) $O_2\ (г) + 2H_2O\ (ж) = 2H_2O_2\ (ж)$	$\Delta H^\circ_{298} = 197{,}28$ кДж;
2) $2NO\ (г) + O_2\ (г) = 2NO_2\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = -601{,}92$ кДж;
3) $NO\ (г) + NO_2\ (г) = N_2O_3\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = -41{,}8$ кДж;
4) $2Cl_2\ (г) + O_2\ (г) = 2Cl_2O\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = 150{,}48$ кДж;
5) $CaCO_3\ (т) = CaO\ (т) + CO_2\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = 177{,}65$ кДж.

7.93. Чем объяснить, что из двух реакций, термодинамически невозможных в стандартных условиях

$N_2\ (г) + 1/2O_2\ (г) = N_2O\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = 81{,}51$ кДж/моль;
$1/2N_2\ (г) + 1/2O_2\ (г) = NO\ (г)$	$\Delta H^\circ_{298} = 90{,}29$ кДж/моль,

только одна из них становится возможной при высокой температуре?

7.94. Оценить принципиальную возможность осуществления реакций между компонентами атмосферы: а) при стандартных условиях; б) при повышенной температуре:

1) N_2 (г) + O_2 (г) → NO (г), NO_2 (г);
2) N_2 (г) + H_2O (ж) → NH_4NO_2 (т);
3) N_2 (г) + O_2 (г) + H_2O (ж) → NH_4NO_3 (т);
4) N_2 (г) + O_2 (г) + H_2O (ж) → HNO_3 (ж).

7.95. Можно ли оксиды бора и кремния восстановить углем в стандартных условиях? Стандартные энергии Гиббса образования оксидов бора, кремния и диоксида углерода соответственно равны —1254, —836 и —392,92 кДж/моль.

7.96. Как изменяется энергия Гиббса химической реакции по мере приближения системы к состоянию равновесия?

7.97. Указать примерный интервал значений $\Delta G°$, в котором реакция имеет обратимый характер.

7.98. Используя справочные данные, вычислить константу равновесия при стандартных условиях реакции

$$PCl_5 (г) = PCl_3 (г) + Cl_2 (г)$$

и сделать вывод о термодинамической устойчивости в таких условиях пентахлорида фосфора.

7.99. Вычислить константу равновесия при температуре 25 °С реакции

$$Al_2O_3 (т) + 3SO_3 (г) = Al_2(SO_4)_3 (т).$$

Сделать вывод о полноте протекания реакции (обратима — необратима).

7.100. Константа равновесия реакции

$$4HCl (г) + O_2 (г) = 2H_2O (г) + 2Cl_2 (г)$$

при некоторой температуре (252 °С) равна 490. Вычислить изменение энергии Гиббса этой реакции. Сделать вывод о полноте протекания реакции.

7.101. Какой характер, обратимый или необратимый, имеют в стандартных условиях реакции:

1) $2HI (г) + 1/2O_2 (г) = I_2 (г) + H_2O (г)$;
2) $Fe^{3+} (р) + I^- (р) = 1/2I_2 (т) + Fe^{2+} (р)$;
3) $1/2N_2 (г) + 3/2H_2 (г) = NH_3 (г)$?

7.102. Повышение температуры, как правило, способствует увеличению константы скорости химической реак-

ции. Справедливо ли аналогичное утверждение применительно к константе равновесия?

7.103. Константа равновесия реакции

$$H_2O\,(г) + CO\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г)$$

при 1000 °С равна 1,36. В каком направлении пойдет реакция, если парциальные давления всех веществ равны?

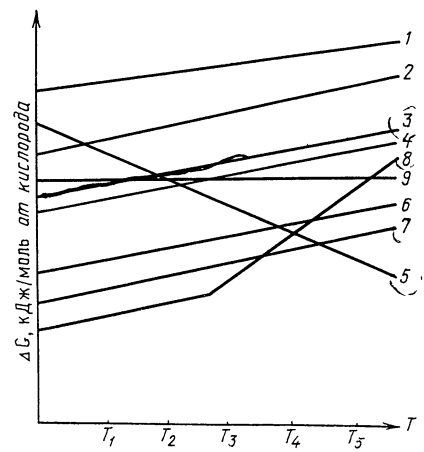
7.104. Исходя из справочных термодинамических данных, рассчитать, какие вещества будут преобладать в перечисленных равновесных смесях при низких и высоких температурах:

1) $CO\,(г)$, $Cl_2\,(г)$, $COCl_2\,(г)$;
2) $NH_4NO_3\,(т)$, $N_2O\,(г)$, $H_2O\,(г)$;
3) $AgCl\,(т)$, $H_2O\,(ж)$, $Ag^+\,(р)$, $Cl^-\,(р)$;
4) $CO\,(г)$, $CO_2\,(г)$, $C\,(граф)$;
5) $C\,(граф)$, $H_2O\,(г)$, $CO\,(г)$, $H_2\,(г)$.

7.105. Как, изменяя температуру и давление, можно повысить выход продуктов следующих обратимых реакций:

1) $2NO\,(г) + O_2\,(г) = 2NO_2\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -112{,}94$ кДж;
2) $N_2O_4\,(г) = 2NO_2\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = 58{,}02$ кДж;
3) $2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -196{,}25$ кДж;
4) $PCl_5\,(г) = PCl_3\,(г) + Cl_2\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = 183{,}92$ кДж;
5) $CO_2\,(г) + C\,(граф) = 2CO\,(г)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = 160{,}09$ кДж?

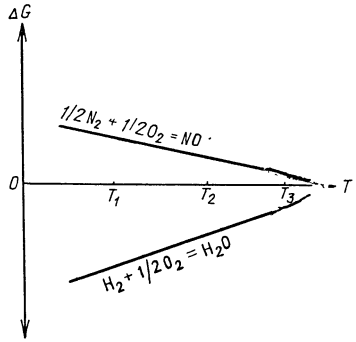
7.106. На графике приведена зависимость величин ΔG от температуры T ряда реакций окисления:



1. $2Ag + 1/2O_2 = Ag_2O$;
2. $Cu + 1/2O_2 = CuO$;
3. $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$;
4. $2/5V + 1/2O_2 = 1/5V_2O_5$;
5. $C + 1/2O_2 = CO$;
6. $1/2Ti + 1/2O_2 = 1/2TiO_2$;
7. $2/3Al + 1/2O_2 = 1/3Al_2O_3$;
8. $Mg + 1/2O_2 = MgO$;
9. $1/2C + 1/2O_2 = 1/2CO_2$.

Определить, для восстановления каких металлов из их оксидов в качестве восстановителя можно использовать водород, для каких — углерод, алюминий, магний.

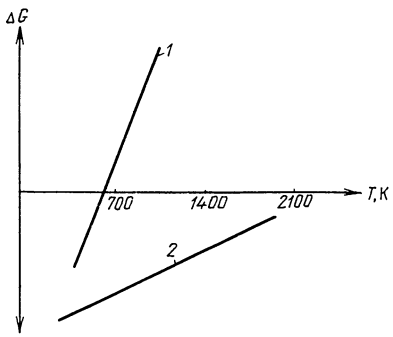
7.107. Используя примерную графическую зависимость ΔG от температуры для оксида азота (II) и воды, оценить, какое из соединений, NO или H_2O, может образовываться в смеси азота, кислорода и водорода при каждой из температур T_1, T_2, T_3.



7.108. Зависимость величин энергии Гиббса реакций

1) $Hg\,(ж) + 1/2O_2\,(г) = HgO\,(т)$;
2) $2V\,(т) + 5/2O_2\,(г) = V_2O_5\,(т)$

от температуры может быть представлена графически:



Сравнить термическую устойчивость оксидов ртути и ванадия.

7.109. Какую информацию о веществе можно получить на основании его стандартных $\Delta H^\circ_{f\,298}$ и $\Delta G^\circ_{f\,298}$?

7.110. Насколько справедливо оценивать реакционную

способность вещества на основании его стандартных $\Delta H^\circ_{f\,298}$ и $\Delta G^\circ_{f\,298}$? Ответ обосновать.

7.111. Используя значения стандартных энтальпий образования приведенных рядов оксидов, сравнить их по термической устойчивости:

	$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль		$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль
MgO (т)	—600,67	GeO_2 (т)	—539,22
ZnO (т)	—347,78	SnO_2 (т)	—379,77
HgO (т)	—90,71	PbO_2 (т)	—276,30

7.112. На примере стандартных энтальпий образования в водном растворе ионов приведенных рядов сделать вывод относительно того, от каких факторов зависит величина $\Delta H^\circ_{f\,298}$ ионов в растворе:

	ион в растворе	$-\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль		ион в растворе	$-\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль
1)	Li^+	530,86	3)	Al^{3+}	4702,5
	Na^+	422,18		Sc^{3+}	4004,44
	K^+	338,58		Y^{3+}	3665,86
	Rb^+	313,5			
2)	Be^{2+}	2512,18	4)	F^-	484,88
	Mg^{2+}	1952,06		Cl^-	351,12
	Ca^{2+}	1613,48		Br^-	317,68
	Sr^{2+}	1475,54		I^-	280,06

7.113. Какие из перечисленных веществ можно отнести к числу термодинамически стабильных:

	$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль		$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль
Al_2O_3 (т)	—1673,67	ClO_2	+103,25
N_2O_3 (ж)	+83,6	SF_6	—1205,93
SiO_2 (т)	—878,6	H_2Se	+85,69

7.114. С учетом приведенных значений $\Delta G^\circ_{f\,298}$ расположить перечисленные вещества в порядке увеличения их термической устойчивости:

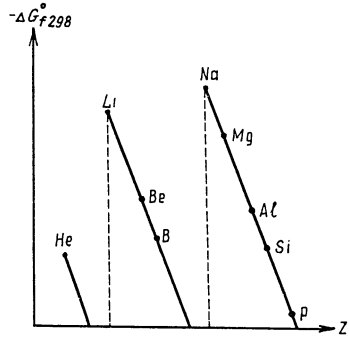
	CaF_2 (т)	CaC_2 (т)	CaO (т)	CaS (т)
$\Delta G^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	—1162,04	—66,88	—661,92	—477,4

7.115. На основании приведенных данных

	$MgCO_3$		$CaCO_3$	$BaCO_3$
ΔG°_{f298}, кДж/моль	—1028,28		—1126,51	—1137,80
	MgO	CaO	BaO	CO_2
ΔG°_{f298}, кДж/моль	—565,55	—603,59	—527,93	—394,01

расположить карбонаты магния, кальция и бария в ряд по мере повышения их термической устойчивости. Как объяснить наблюдающуюся при этом закономерность с позиций структурной химии?

7.116. Учитывая характер изменения величин ΔG°_{f298} галогенидов элементов, [кДж/моль эквивалента], по периоду, сформулируйте правило изменения термической устойчивости галогенидов для приведенных на графике элементов:



7.117. Используя справочные данные, расположить в ряд металлы алюминий, золото, медь, свинец, никель, кобальт, бериллий по мере возрастания их химического сродства к кислороду.

7.118. На основании значений стандартных энтальпий образования тетрафторида кремния (—1563,32 кДж/моль), оксида серы (IV) (—437,23 кДж/моль) и сульфида алюминия (—722,72 кДж/моль) можно допустить, что все три вещества термодинамически стабильны. Как объяснить легкость протекания реакций взаимодействия этих веществ с водой?

7.119. Учитывая, что стандартная энтальпия образования кристаллических веществ ниже стандартной энтальпии образования аморфных (например, для B_2O_3 они равны —1279,5 и —1251,07 кДж/моль, для SiO_2 —878,64 и —864,4 кДж/моль), следовало бы ожидать, что все аморфные вещества должны самопроизвольно превращаться в кристаллические уже в обычных условиях. Чем объяснить, что процесс кристаллизации часто наблюдается лишь при нагревании аморфного вещества?

7.120. Какой вывод о склонности хлорида алюми-

ния к полимеризации можно сделать на основании следующих данных:

$\Delta G^{\circ}_{298\ AlCl_3\ (г)} = -622{,}8$ кДж/моль;
$\Delta G^{\circ}_{298\ Al_2Cl_6\ (г)} = -1270$ кДж/моль?

7.121. На основании приведенных данных сопоставить кислотно-основные свойства оксидов:

$Na_2O\ (т) + H_2O\ (ж) = 2NaOH\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -147$ кДж/моль;
$MgO\ (т) + H_2O\ (ж) = Mg(OH)_2\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -27$ кДж/моль;
$1/3Al_2O_3 + H_2O\ (ж) = 2/3Al(OH)_3\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = +6$ кДж/моль;
$1/3P_2O_5\ (т) + H_2O\ (ж) = 2/3H_3PO_4\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -52$ кДж/моль;
$SO_3\ (т) + H_2O\ (ж) = H_2SO_4\ (ж)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -76$ кДж/моль;
$Cl_2O_7\ (г) + H_2O\ (ж) = 2HClO_4\ (ж)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -331$ кДж/моль.

7.122. Оксид алюминия проявляет амфотерные свойства

$Al_2O_3\ (т) + 3SO_3\ (г) = Al_2(SO_4)_3\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -431{,}3$ кДж;
$Al_2O_3\ (т) + Na_2O\ (т) = 2NaAlO_2\ (т)$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -198{,}5$ кДж.

Какой, основный или кислотный, характер более выражен у Al_2O_3?

7.123. Вычислить приблизительно температуру, при которой константа равновесия реакции

$$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$$

равна единице.

7.124. Вычислить приблизительно температуру, при которой константа равновесия реакции

$$CO\ (г) + H_2O\ (г) = CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

равна единице.

7.125. Вычислить приблизительно температуру, начиная с которой термодинамически возможен самопроизвольный процесс разложения метана на простые вещества.

7.126. Вычислить приблизительно температуру, выше которой термодинамически возможен процесс диссоциации молекулярного кислорода на атомы.

7.127. Вычислить приблизительно температуру, выше которой термодинамически возможны самопроизвольные процессы разложения воды на простые вещества и на атомарные водород и кислород.

7.128. Начиная с какой примерно температуры диоксид азота самопроизвольно разлагается на оксид азота и кислород?

7.129. Почему даже наиболее термодинамически стабильные вещества при достаточно высокой температуре разлагаются?

7.130. Как с учетом роли термодинамических факторов можно объяснить уменьшение валентности всех элементов при достаточном повышении температуры?

7.131. Процесс превращения кислорода в озон

$$3O_2\,(г) = 2O_3\,(г) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 285{,}08\ кДж$$

термодинамически невозможен во всей области температур ($\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G > 0$). Как объяснить возможность получения озона из кислорода при электрическом разряде, в фотохимическом и радиационно-химическом процессах?

7.132. Процесс получения пероксида водорода из воды и кислорода

$$2H_2O\,(ж) + O_2\,(г) = 2H_2O_2\,(ж) \qquad \Delta H = 196{,}46\ кДж$$

термодинамически невозможен при любой температуре ($\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G > 0$). Чем объяснить возможность образования пероксида водорода при радиолизе воды?

7.133. Почему при взаимодействии водорода с кислородом обычно получается вода, а не пероксид водорода, хотя стандартная энергия Гиббса образования пероксида отрицательна? Ответ обосновать расчетом.

7.134. Выше 2000 °С азот и кислород способны непосредственно соединяться с большой скоростью, образуя оксид азота (II) в количестве около 2 % от общего количества газовой смеси. Какая технологическая трудность встречается при практическом использовании этой реакции для фиксации азота из воздуха?

7.135. Почему термодинамически невозможная при стандартных условиях реакция

$$N_2 + O_2 = 2NO \quad \Delta H = 180{,}58\ кДж$$

протекает при комнатной температуре, если облучать смесь азота и кислорода?

7.136. Наметьте общие принципы получения термодинамически нестабильных веществ.

7.137. При каком условии можно использовать реакции в низкотемпературной плазме для синтеза различных веществ?

§ 8. Реакции в водных растворах

8.1. Какие из перечисленных свойств воды определяют ее способность выступать в роли универсального растворителя: большой дипольный момент молекул воды ($0{,}61 \cdot 10^{-29}$ Кл · м); высокая диэлектрическая постоянная (равная 81); способность молекул к образованию межмолекулярных водородных связей; малая молекулярная масса воды (18); угловая конфигурация молекулы воды ($\angle HOH = 104{,}5°$); способность молекул к донорно-акцепторному и ион-дипольному взаимодействию?

8.2. Какие свойства растворов обусловливают их сходство с химическими соединениями и смесями?

8.3. Какие причины обусловливают изменение объема раствора при растворении в воде серной кислоты; этилового спирта?

8.4. Какие из перечисленных факторов влияют на величину энтальпии процесса растворения: агрегатное состояние растворяемого вещества; энергия его кристаллической решетки; размеры молекул растворяемого вещества и растворителя; образование в растворе сольватов; количества взятых для приготовления раствора веществ; температура?

8.5. Чем объяснить, что энтальпия растворения безводного сульфата меди имеет отрицательное значение (—66,46 кДж/моль), а энтальпия растворения медного купороса — положительное (11,7 кДж/моль)?

8.6. Почему эндотермические процессы растворения могут самопроизвольно протекать в стандартных условиях, в то время как эндотермические химические реакции, как правило, термодинамически возможны лишь при повышенных температурах?

8.7. Энтальпии растворения $CuSO_4$; $CuSO_4 \cdot H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 18 °С соответственно равны —66,46, —39 и 11,7 кДж/моль. Вычислить энтальпии образования гидратов при переходе $CuSO_4 \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O$; $CuSO_4 \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

8.8. Энтальпии растворения $MgSO_4$; $MgSO_4 \cdot H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ соответственно равны —84,77, —55,59 и 15,88 кДж/моль. Вычислить энтальпии образования гидратов по следующим схемам: $MgSO_4 \rightarrow MgSO_4 \cdot H_2O$; $MgSO_4 \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $MgSO_4 \cdot H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

8.9. Вычислить энтальпию гидратации иона K^+, если известно, что энтальпия растворения бромида калия рав-

на 20,9 кДж/моль, энергия кристаллической решетки KBr 677,16 кДж/моль, а энтальпия гидратации иона Br^- —317,68 кДж/моль.

8.10. Можно ли отнести к числу химических соединений гидраты: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $CH_4 \cdot nH_2O$? Рассмотреть природу связей, возникающих между молекулами воды и частицами вещества в гидратах.

8.11. Как объяснить, что хлорид калия из водного раствора кристаллизуется в форме безводной соли, а хлорид бериллия, магния, хрома — в форме кристаллогидратов ($BeCl_2 \cdot 4H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $CrCl_3 \cdot 6H_2O$)?

8.12. Проанализировать, как влияют перечисленные факторы на растворимость одного вещества в другом: высокая энергия кристаллической решетки растворяемого вещества (если берется вещество в твердом состоянии); относительно сильное ван-дер-ваальсовское взаимодействие между молекулами растворяемого вещества; молекулами растворителя; молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя; возможность образования водородных связей между частицами растворенного вещества и растворителя; возможность образования донорно-акцепторных связей между частицами растворенного вещества и растворителя; возможность электростатического взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя; количества растворяемого вещества и растворителя; температура и давление.

8.13. Почему в воде плохо растворяются такие газы, как водород и кислород, но хорошо растворимы хлороводород и аммиак?

8.14. Можно ли предсказать сравнительную растворимость хлороводорода в воде и бензоле; тетрахлорида углерода в воде и бензоле; иода в воде и бензоле?

8.15. Растворимость нитрата натрия при 30 °С составляет 40 г на 100 г раствора. Сколько нужно взять воды, чтобы растворить 10 г этой соли?

8.16. Растворимость сульфата меди при 20 °С составляет 17,2 г на 100 г раствора. Сколько необходимо взять воды для растворения 20 г медного купороса?

8.17. Растворимость дихромата калия при 80 °С составляет 41,2 г, при 20 °С — 10,7 г на 100 г раствора. Сколько дихромата калия выделится при охлаждении 30 г насыщенного раствора от 80 до 20 °С?

8.18. При температуре 60 °С растворимость карбоната

натрия составляет 31,6 г, а при 0 °С — 6,75 г на 100 г раствора. Сколько кристаллической соды выделится при охлаждении 500 г насыщенного раствора от 60 до 0 °С?

8.19. Сколько воды и кристаллической соды необходимо взять для приготовления такого количества насыщенного при 32 °С раствора, который при охлаждении до 0 °С выделит 14,3 г кристаллической соды? Растворимость безводной соды при 0 и 32 °С соответственно равна 6,75 и 30,8 г на 100 г раствора.

8.20. Каким будет процентный выход нитрата калия, содержащего 2 % нерастворимых примесей, после двух перекристаллизаций этой соли, если насыщение раствора проводилось при 80°, а кристаллизация — при 10 °С? Растворимость нитрата калия при 80 и 10 °С соответственно равна 62,8 и 17,3 г на 100 г раствора.

8.21. Вычислить, какие количества воды и хлорида натрия, содержащего 5 % нерастворимых примесей, нужно взять для получения 50 г чистого препарата, если насыщение раствора проводить при 20°, а охлаждение — при 10 °С. Растворимость хлорида натрия при 20 и 10 °С соответственно равна 26,4 и 26,3 г на 100 г раствора. Считать, что при упаривании удаляется 50 % воды.

8.22. Перечислить общепринятые в химической практике способы выражения концентраций растворов.

8.23. Сколько воды и кристаллической соды необходимо взять для приготовления 100 г 0,5 %-ного раствора карбоната натрия?

8.24. Сколько медного купороса необходимо добавить к 270 г воды, чтобы получить 10 %-ный раствор сульфата меди?

8.25. Сколько гексагидрата хлорида кальция необходимо добавить к 200 мл 5 %-ного раствора хлорида кальция ($\rho \sim 1$ г/см^3), чтобы получить 20 %-ный его раствор?

8.26. В каком объеме 10 %-ного раствора сульфата меди ($\rho = 1{,}05$ г/см^3) следует растворить 25 г медного купороса, чтобы получить 20 %-ный раствор сульфата меди?

8.27. Сколько кристаллической соды и 10 %-ного раствора карбоната натрия следует взять для приготовления 400 г 20 %-ного раствора карбоната натрия?

8.28. Сколько воды нужно добавить к 200 мл 6,5 %-но-

го раствора ($\rho \sim 1$ г/см^3), чтобы получить 2 %-ный раствор некоторого вещества?

8.29. До какого объема необходимо разбавить 100 мл 36 %-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1{,}18$ г/см^3), чтобы получить 20 %-ный раствор ($\rho = 1{,}1$ г/см^3)?

8.30. Какие объемы воды и 80 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1{,}74$ г/см^3) необходимо взять для приготовления 500 мл 10 %-ного раствора ($\rho = 1{,}07$ г/см^3)?

8.31. Какие объемы 50 %-ного ($\rho = 1{,}51$ г/см^3) и 10 %-ного растворов гидроксида калия ($\rho = 1{,}1$ г/см^3) необходимо взять для приготовления 1 л 20 %-ного раствора ($\rho = 1{,}19$ г/см^3)?

8.32. Какие объемы 20 %-ного ($\rho = 1{,}14$ г/см^3) и 6 %-ного растворов серной кислоты ($\rho = 1{,}04$ г/см^3) необходимо взять, чтобы приготовить 5 л 10 %-ного раствора ($\rho = 1{,}07$ г/см^3)?

8.33. Какой объем 5 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}05$ г/см^3) необходимо добавить к 100 мл 20 %-ного его раствора ($\rho = 1{,}22$ г/см^3), чтобы получить 15 %-ный раствор?

8.34. Вычислить массовую долю HNO_3 в растворе, полученном при сливании 100 мл 10 %-ного ($\rho = 1{,}05$ г/см^3) и 150 мл 20 %-ного ($\rho = 1{,}12$ г/см^3) растворов азотной кислоты.

8.35. В 2 л этилового спирта ($\rho = 0{,}79$ г/см^3) растворили 4 л сероводорода (объем измерен при н. у.). Какова массовая доля H_2S в полученном растворе?

8.36. Сколько литров аммиака, измеренного при нормальных условиях, необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10 %-ного раствора аммиака?

8.37. Растворимость сероводорода при 0 °С и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па составляет 0,462 л на 100 г воды. Какова массовая доля H_2S в получающемся растворе? Под каким давлением следует растворять сероводород, чтобы получить его 3 %-ный водный раствор?

8.38*. Смешали 300 мл 1,2 М и 200 мл 2 М раствора некоторого вещества. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

8.39. К 100 мл 0,3 н. раствора сульфата натрия добавили 200 мл 0,54 М раствора этой соли. Вычислить нормальность полученного раствора.

---

* В этой и последующих задачах изменением объема при смешении разбавленных растворов можно пренебречь

8.40. Во сколько раз следует разбавить 6 н. раствор фосфорной кислоты, чтобы получить 1 *М* раствор?

8.41. В каком объемном отношении необходимо смешать 1 н. и 0,01 н. растворы одного и того же вещества, чтобы получить 0,1 н. раствор?

8.42. Сколько граммов нитрата калия следует добавить к 200 мл 0,1 н. раствора KNO_3, чтобы довести концентрацию раствора до 0,15 н.?

8.43. Имеется 10 %-ный раствор серной кислоты ($\rho = 1{,}07$ г/см^3). Вычислить молярность, нормальность, моляльность раствора, молярную долю и молярный процент в нем серной кислоты.

8.44. Имеется 0,01 н. раствор гидроксида бария ($\rho \sim 1$ г/см^3). Вычислить молярность, моляльность раствора, массовую, молярную долю и молярный процент в нем $Ba(OH)_2$.

8.45. Смешали 100 мл 10 %-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1{,}08$ г/см^3) и 200 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}22$ г/см^3). Вычислить молярную долю и молярный процент каждого гидроксида в полученном растворе.

8.46. Молярная доля карбоната натрия в растворе ($\rho = 1{,}11$ г/см^3) составляет 0,003. Вычислить молярность и нормальность раствора.

8.47. Имеется раствор гидроксида натрия, в котором молярный процент NaOH равен 2. Вычислить массовую долю NaOH в растворе и молярную концентрацию раствора ($\rho \sim 1$ г/см^3).

8.48. Вычислить молярность и нормальность раствора фосфорной кислоты с молярной долей кислоты 0,082, если плотность раствора 1,2 г/см^3.

8.49. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «Смешали A г a %-ного раствора и B г b %-ного раствора некоторого вещества. Вычислить массовую долю вещества в полученном растворе».

8.50. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «Сколько воды нужно добавить к A г a %-ного раствора некоторого вещества, чтобы понизить концентрацию на b %?»

8.51. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «Сколько граммов соли нужно добавить к A г a %-ного раствора ее для получения b %-ного раствора?»

8.52. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «В каком соотношении масс необходимо смешать

A %- и B %-ный растворы некоторого вещества для получения C %-ного раствора?» Иными словами, дать математический вывод «правила креста».

8.53. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «В каком объемном отношении необходимо смешать A- и B-нормальные растворы некоторого вещества для получения C-нормального раствора?» Будет ли эта формула справедливой, если нормальную концентрацию в ней заменить молярной?

8.54. Вывести общую формулу для проведения расчетов типа: «Вычислить молярную концентрацию раствора, полученного при растворении в C мл воды A г одного и B г другого кристаллогидратов некоторой соли соответственно с n моль и m моль кристаллизационной воды, приняв плотность раствора равной ρ г/см^3 и молярную массу безводной соли M г/моль. Ввести в эту формулу изменения для случая растворения в C мл воды трех кристаллогидратов одной и той же соли; одного кристаллогидрата этой соли».

8.55. Вывести формулы для пересчета: а) массовой доли вещества в молярную, нормальную и моляльную концентрации раствора; б) молярной концентрации — в массовую долю растворенного вещества.

8.56. Вывести формулу для расчета при решении задач типа: «Какой объем a %-ной концентрированной кислоты с плотностью раствора ρ необходимо взять для приготовления B мл b-нормального ее раствора?»

8.57. Какой объем 96 %-ной серной кислоты (ρ = = 1,84 г/см^3) необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора; 100 г 0,2-моляльного раствора?

8.58. Какой объем 32 %-ной соляной кислоты (ρ = = 1,16 г/см^3) необходимо взять для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора; 500 мл 0,5 М раствора?

8.59. Сколько граммов гидроксида натрия необходимо взять для приготовления 200 мл 0,5 М раствора?

8.60. Какие объемы 36 %-ного раствора соляной кислоты (ρ = 1,18 г/см^3) и воды необходимо взять для приготовления 500 г 0,5-моляльного раствора?

8.61. Сколько граммов воды и гидроксида калия необходимо взять для приготовления 100 г раствора, содержащего 5 мол. % KOH?

8.62. Сколько граммов воды и глауберовой соли необходимо взять для приготовления 500 г раствора с 0,01 молярной долей сульфата натрия?

8.63. Какой объем 92 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1{,}83$ г/см^3) необходимо добавить к 300 мл ее раствора, в котором молярный процент H_2SO_4 равен 0,8, а плотность 1,03 г/см^3, чтобы получить 5-моляльный раствор?

8.64. В каком соотношении масс необходимо смешать 0,01 н. раствор серной кислоты ($\rho \sim 1$ г/см^3) и ее раствор с молярной долей кислоты 0,1, чтобы получить 10 %-ный раствор?

8.65. Какой объем 40 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1{,}25$ г/см^3) необходимо добавить к 500 мл ее раствора, содержащего 0,028 молярной доли кислоты ($\rho = 1{,}05$ г/см^3), чтобы получить 20 %-ный раствор?

8.66. Смешали 100 мл 0,2 н. раствора серной кислоты ($\rho = 1$ г/см^3) и 200 мл раствора ее с молярной долей H_2SO_4, равной 0,29 ($\rho = 1{,}6$ г/см^3). Вычислить массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.

8.67. В каком соотношении масс необходимо взять медный купорос и 0,1-моляльный раствор сульфата меди, чтобы получить раствор, содержащий 0,02 молярной доли сульфата?

8.68. Какие объемы 2 М раствора $Mg(NO_3)_2$ и 1 М раствора $Cr(NO_3)_3$ необходимо взять для приготовления 51,2 г смеси оксидов магния и хрома, содержащей 10 мол. % Cr_2O_3?

8.69. До какого объема нужно разбавить 30 мл 20 %-ного раствора хлорида меди ($\rho = 1{,}29$ г/см^3), чтобы получить 0,5 М раствор ($\rho \sim 1$ г/см^3)?

8.70. Какой объем воды следует добавить к 1 л 50 %-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}4$ г/см^3), чтобы получить 1 н. раствор ($\rho = 1{,}03$ г/см^3)?

8.71. Какая из схем наиболее полно отражает сущность процесса диссоциации HCl в водном растворе и какие схемы принято использовать в современной химической литературе:

1) $HCl = H^+ + Cl^-$;
2) $HCl = H\cdot + Cl^{\prime}$,
3) $HCl\,(р) = H^+\,(р) + Cl^-\,(р)$;
4) $HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$;
5) $HCl + nH_2O = [H_3O\,(H_2O)_m]^+ + [Cl\,(H_2O)_k]^-$,
6) $HCl + aq = H^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$?

8.72. Какие особенности структуры растворенных веществ обусловливают их поведение как электролитов?

8.73. Какие особенности структуры молекул раствори-

теля определяют возможность диссоциации растворенных в нем веществ?

8.74. Как можно представить механизм процесса электролитической диссоциации?

8.75. Какой особенностью обладают амфотерные гидроксиды? Как можно двояким образом объяснить амфотерные свойства гидроксидов?

8.76. Рассмотреть характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов элементов в зависимости от их положения в Периодической системе.

8.77. Как изменяются кислотно-основные свойства в рядах: 1) $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, H_2MnO_4, $HMnO_4$; 2) $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, H_2CrO_4?

8.78. Написать уравнения процессов электролитической диссоциации, происходящих в растворах следующих веществ: H_2SO_3, H_3PO_4, $KHSO_3$, Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, учитывая возможность ступенчатой диссоциации.

8.79. Одинакова ли концентрация ионов водорода в растворах разных одноосновных кислот одинаковой молярной концентрации?

8.80. Почему в случае сильных электролитов используют понятия «эффективная концентрация ионов», «кажущаяся степень диссоциации», «активность ионов»?

8.81. В каких случаях в выражения закона действующих масс и константы равновесия вместо концентраций ионов вводят их активности?

8.82. Проанализировать, как влияют перечисленные факторы на степень электролитической диссоциации вещества: степень ионности химической связи в диссоциирующем соединении; энергия химической связи в нем; энергия межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и растворителя; энергия гидратации образующихся ионов; энергия кристаллической решетки растворяемого вещества; количество растворителя; температура; молекулярная масса растворенного вещества.

8.83. Как изменится степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании раствора; при длительном его упаривании?

8.84. Как изменяется истинная и кажущаяся степень диссоциации при разбавлении растворов H_2SO_4, $NaCl$, NH_4Cl, CH_3COOH?

8.85. Как влияет на степень диссоциации уксусной кислоты введение в раствор ионов водорода; ацетат-ионов; разбавление раствора?

8.86. Почему при добавлении ацетата натрия в смесь цинка и соляной кислоты выделение водорода замедляется?

8.87. Можно ли написать выражения для констант диссоциации следующих веществ: HCl, NaOH, K_2SO_4, H_2SO_4, H_2S, $ZnCl_2$, $HgCl_2$?

8.88. Написать выражения для констант диссоциации угольной, сероводородной и ортофосфорной кислот, учитывая все стадии диссоциации.

8.89. Выразить константы полной диссоциации угольной и фосфорной кислот через константы диссоциации их промежуточных стадий.

8.90. Написать уравнения следующих реакций в ионной форме:

1) $Pb(CH_3COO)_2 + HCl \rightarrow$
2) $Al(OH)_3 + KOH \rightarrow$
3) $Ca(CH_3COO)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow$
4) $CH_3COOH + Zn(OH)_2 \rightarrow$
5) $CrCl_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
6) $CuSO_4 + H_2S \rightarrow$

8.91. Написать в молекулярной форме уравнения реакций, соответствующие следующим ионным уравнениям:

1) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$;
2) $Al^{3+} + OH^- \rightarrow Al(OH)_3$;
3) $Al(OH)_3 + H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2O$;
4) $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$.

8.92. Подобрать по 2 молекулярных уравнения реакций к каждому ионному:

1) $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$;
2) $NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$.

8.93*. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов в растворе гидроксида калия, считая его диссоциацию полной, если известно, что в 10 мл раствора содержится 0,028 г гидроксида калия.

8.94. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов, считая диссоциацию полной, в 1 %-ном растворе гидроксида бария ($\rho = 1{,}026$ г/см^3).

8.95. Вычислить нормальную концентрацию и массовую долю хлорида железа (III) в растворе, в котором при полной его диссоциации суммарная концентрация всех ионов (Fe^{3+} и Cl^-) составляет 0,8 моль/л. Плотность раствора ~ 1 г/см^3.

8.96. Необходимо приготовить раствор, в 1 л которого

---

* В сильно разбавленных растворах ($C \ll 0{,}1$ М) различием в величинах концентрации ионов и их активности можно пренебречь, в растворах менее разбавленных ($C \geqslant 0{,}1$ М), пользуясь концентрациями ионов, можно провести лишь ориентировочные расчеты.

содержалось бы 0,05 моль сульфата натрия, 0,1 моль хлорида калия и 0,05 моль хлорида натрия. Сколько молей хлорида натрия и сульфата калия следует взять для приготовления 200 мл идентичного по составу раствора? Можно ли получить аналогичный раствор исходя из сульфата натрия и хлорида калия?

8.97. Один литр раствора должен содержать 0,3 моль нитрата калия, 0,1 моль ортофосфата натрия и 0,1 моль нитрата натрия. Нужно приготовить 2,5 л идентичного по составу раствора, имея лишь твердые ортофосфат калия и нитрат натрия. Сколько молей указанных веществ следует для этого взять?

8.98. В объемном отношении 3:3:4 смешали 0,3 н., 0,1 М и 0,6 н. растворы ортофосфорной кислоты. Вычислить концентрацию ионов водорода в полученном растворе, принимая во внимание, что степень диссоциации кислоты по первой ступени в нем равна 20 %. Диссоциацию кислоты по остальным ступеням можно не учитывать.

8.99. Вычислить эффективную концентрацию ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в 0,1 н. растворе сульфата меди, если кажущаяся степень диссоциации соли равна 40 %.

8.100. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,2 н. растворе хлорноватистой кислоты, учитывая, что степень диссоциации ее в этом растворе равна 0,045 %.

8.101. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1 н. растворе уксусной кислоты (см. приложение 6).

8.102. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,98 %-ном растворе ортофосфорной кислоты ($\rho \sim \sim 1$ г/см^3), принимая во внимание только первую стадию ее диссоциации.

8.103. Какой объем воды необходимо добавить к 500 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации ее увеличилась в 2 раза?

8.104. Имеются 0,1-молярные растворы муравьиной и уксусной кислот. В каком растворе концентрация ионов водорода больше и во сколько раз?

8.105. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,1 моль/л муравьиной кислоты и 0,2 моль/л формиата калия, считая, что последний диссоциирует в растворе полностью.

8.106*. Как изменится концентрация ионов водорода,

* В задачах 8.106—8.108 изменением объема раствора при добавлении соли можно пренебречь, диссоциацию соли считать полной.

если к 0,5 л 0,1 н. раствора циановодородной кислоты добавить 3,25 г цианида калия?

8.107*. Сколько хлорида аммония следует прибавить к 1 л 0,1 М раствора аммиака, чтобы концентрация ионов OH^- стала равной 10^{-5} моль/л?

8.108*. Сколько молей ацетата натрия необходимо добавить к 300 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты, чтобы понизить концентрацию ионов водорода в растворе в 100 раз?

8.109. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 0,2 М растворе уксусной кислоты. Как изменятся значения этих величин, если к 1 л такого раствора кислоты добавить 0,2 моль ацетата калия, кажущаяся степень диссоциации которого равна 90 %?

8.110. Смешали равные объемы 0,25 М раствора аммиака и 0,1 н. раствора гидроксида калия. Вычислить концентрацию ионов аммония в полученном растворе, считая, что гидроксид калия диссоциирует полностью.

8.111. К 300 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты добавили 200 мл 0,1 н. раствора ацетата натрия. Кажущаяся степень диссоциации $NaCH_3COO$ в полученном растворе 90 %. Вычислить концентрацию в растворе ионов водорода.

8.112. Вывести формулу $\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}$ (где C_1 и C_2 — нормальность раствора, а V_1 и V_2 — объемы кислоты и щелочи, вступающие в реакцию нейтрализации). Справедлива ли формула, если C_1 и C_2 — молярные концентрации; массовые доли веществ?

8.113. На нейтрализацию 0,943 г H_3PO_3 израсходовано 10 мл 2,3 н. раствора щелочи. Определить основность кислоты и написать ее структурную формулу. Почему в условии задачи можно не указывать природу щелочи?

8.114. Энтальпия нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия в растворе равна —57,27 кДж/моль. Энтальпия нейтрализации вещества A гидроксидом натрия равна ΔH. Считая, что в данном растворе вещество A практически недиссоциировано, вычислить энтальпию диссоциации вещества, если: 1) A — HCN; 2) A — HClO; 3) A — CH_3COOH. Энтальпии нейтрализации HCN, HClO и CH_3COOH равны соответственно —10,45; —41,13 и —55.59 кДж/моль.

8.115. Проанализировать, как влияют на процесс диссоциации воды

$$H_2O\,(ж) = H^+\,(р) + OH^-\,(р) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 55{,}59 \text{ кДж/моль}$$

следующие факторы: повышение температуры; введение в воду ионов водорода, ионов гидроксида; увеличение количества воды?

8.116. Доказать, исходя из ионного произведения воды, справедливость соотношения $pH + pOH = 14$. Может ли водородный показатель водного раствора иметь следующие значения: pH 0; $pH > 0$; $pH < 0$; pH 14; $pH > 14$?

8.117. По величине ионного произведения воды вычислить ΔG процесса ее диссоциации.

8.118. Константа диссоциации воды при 22 °С равна $1{,}86 \cdot 10^{-16}$. Вычислить концентрации [в моль/л] и число ионов водорода и гидроксид-ионов в 1 л чистой воды.

8.119. Во сколько раз концентрация гидроксид-ионов в растворе с pH 12 больше концентрации ионов водорода?

8.120. Вычислить pH 0,1 М раствора соляной кислоты, считая ее диссоциацию полной.

8.121. Вычислить pH 0,1 М раствора гидроксида калия, считая диссоциацию полной.

8.122. Вычислить pH 0,1 М раствора серной кислоты, приняв, что кажущаяся степень ее диссоциации равна 90 %.

8.123. Вычислить pH 0,171 %-ного раствора гидроксида бария, считая диссоциацию полной, а плотность раствора равной 1 г/см^3.

8.124. Вычислить pH раствора, полученного растворением 54,3 мл 98 %-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}841$ г/см^3) в 5 л воды. Диссоциацию кислоты в растворе считать полной, а плотность полученного раствора равной 1 г/см^3.

8.125. Вычислить pH 0,1 М; 0,01 н. растворов уксусной кислоты.

8.126. Вычислить pH 0,46 %-ного раствора муравьиной кислоты. Плотность раствора принять равной 1 г/см^3.

8.127. Вычислить pH раствора, полученного растворением 1,12 л (н. у.) аммиака в 500 мл воды (см. приложение 7).

8.128. Вычислить pH 0,2 М раствора сернистой кислоты, приняв степень диссоциации кислоты равной 28 % и учитывая лишь первую стадию диссоциации.

8.129. Вычислить pH раствора, полученного растворением в 1 л воды 0,44 г углекислого газа, учитывая лишь первую стадию диссоциации угольной кислоты.

8.130. Как изменится pH 0,2 М раствора соляной кислоты после добавления к нему равного объема воды?

8.131. Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,3 н. раствора KOH 200 мл воды?

8.132. Насколько изменится pH 0,2 М раствора уксусной кислоты после разбавления раствора вдвое?

8.133. Для каких электролитов справедливо утверждение, что значение pH повышается на единицу при разбавлении раствора в 10 раз?

8.134. Сколько воды следует добавить к 200 мл соляной кислоты с pH 2, чтобы изменить величину pH на единицу?

8.135. Сколько граммов уксусной кислоты нужно добавить к 2 л ее раствора с pH 3,5, чтобы понизить pH раствора до 3?

8.136. Вычислить pH раствора, полученного при добавлении 0,5 л воды к 1,5 л азотистой кислоты с pH 2.

8.137. Вычислить pH раствора, полученного при добавлении 200 мл воды к 300 мл раствора аммиака с pH 11.

8.138. Какой объем 0,1 н. раствора щелочи необходимо добавить к 10 мл 0,5 н. раствора кислоты, чтобы довести величину pH до 7?

8.139. Вычислить pH раствора, полученного прибавлением к 200 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты 10 мл 6 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}07$ г/см^3).

8.140. Смешали равные объемы растворов сильных кислот с pH 1 и pH 2. Вычислить pH полученного раствора.

8.141. Смешали равные объемы растворов щелочей с pH 12 и pH 11. Вычислить pH полученного раствора.

8.142. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 11. Вычислить pH полученного раствора.

8.143. Смешали 50 мл раствора щелочи с pH 12 и 150 мл раствора сильной кислоты с pH 3. Вычислить pH полученного раствора.

8.144. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы сильной кислоты с pH 3 и щелочи с pH 12, чтобы получить раствор с pH 10?

8.145. В каком объемном соотношении необходимо

смешать растворы сильной кислоты с pH 5 и щелочи с pH 9, чтобы получить раствор с pH 8?

8.146. Вычислить pH раствора, в 1 л которого содержится 6 г уксусной кислоты и 4,1 г ацетата натрия. Диссоциацию соли считать полной.

8.147. Вычислить pH раствора, полученного при добавлении 0,1 моль NH_4Cl к 1 л 0,01 н. раствора аммиака. Изменением объема раствора при добавлении соли пренебречь. Диссоциацию соли считать полной.

8.148. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 600 мл 0,47 %-ного раствора азотистой кислоты и 100 мл 4,25 %-ного раствора нитрита калия. Плотности растворов принять равными 1 г/см^3.

8.149. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты и 50 мл 0,01 М раствора ацетата калия, если кажущаяся степень диссоциации его в полученном растворе равна 90 %.

8.150. Почему не оправдано вычисление pH очень сильно разбавленных кислот и оснований ($C \sim \sim 10^{-7}$ моль/л)?

8.151. Вычислить pH раствора, полученного при добавлении 10 мл 96 %-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}84$ г/см^3) к 3 л воды. Какие справочные данные следует использовать в дополнение к приведенным, чтобы решить задачу?

8.152. Вывести формулу для вычисления pH растворов C-молярной концентрации сильных кислоты и основания; слабых кислоты и основания, учитывая в последних случаях только первую стадию диссоциации.

8.153. Какова степень диссоциации муравьиной кислоты в ее растворе, если pH 3?

8.154. Вычислить молярность и нормальность раствора серной кислоты, если известно, что pH 2,2.

8.155. Написать выражения для произведения растворимости (ПР) AgCl, Ag_2CO_3, $Al(OH)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$. Можно ли с помощью ПР характеризовать растворимость NaCl, Rb_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$? Ответ обосновать.

8.156. Изменяется ли величина ПР вещества при добавлении к его насыщенному раствору сухого осадка этого же вещества; при введении в насыщенный раствор одного вещества другого вещества с одноименным ионом?

8.157. Как изменяется концентрация ионов бария при добавлении к насыщенному раствору сульфата бария твердого сульфата натрия; хлорида бария?

8.158. Исходя из термодинамических данных, вычис-

лить величину ПР карбоната кальция. Сравнить ее с табличным значением $ПР_{CaCO_3}$ (см. приложение 8).

8.159. Как обосновать неприменимость характеристики ПР к хорошо растворимым веществам и труднорастворимым неэлектролитам?

8.160. Используя табличное значение ПР сульфида свинца, вычислить изменение энергии Гиббса процесса

$$Pb^{2+}(р) + S^{2-}(р) = PbS(т).$$

8.161. Используя табличное значение $ПР_{Al(OH)_3}$, вычислить изменение энергии Гиббса процесса растворения этого гидроксида в воде.

8.162. Какие из перечисленных факторов влияют на численное значение ПР: температура раствора; концентрация ионов вещества в растворе; величина поверхности труднорастворимого осадка; молекулярная масса труднорастворимого вещества; энтальпия образования труднорастворимого вещества и энтальпия образования его ионов в растворе; энергия гидратации ионов в растворе; энергия кристаллической решетки труднорастворимого вещества?

8.163. Учитывая величины ПР труднорастворимых веществ, оценить, в какую сторону сдвинуто равновесие в следующих системах:

1) $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$,
2) $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$.

8.164. Растворимость сульфата бария составляет $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить его ПР.

8.165. Вычислить ПР иодида свинца, если известно, что растворимость его при комнатной температуре равна 0,058 г на 100 г раствора.

8.166. Растворимость ортофосфата серебра равна $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г раствора. Вычислить его ПР.

8.167. ПР карбоната серебра равно $6{,}15 \cdot 10^{-12}$. Вычислить растворимость этой соли в молях на литр и в граммах на 100 г раствора.

8.168. Вывести общую формулу для вычисления растворимости (в граммах на 100 г раствора) веществ состава AB, AB_2, AB_3 по величинам их ПР.

8.169. ПР сульфата кальция равно $6{,}1 \cdot 10^{-5}$. Вычислить число ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в 10 мл насыщенного раствора $CaSO_4$.

8.170. ПР ортофосфата кальция равно $1 \cdot 10^{-25}$. Вы-

числить объем воды, который необходим для растворения 1 г этой соли.

8.171. Пользуясь величинами ПР для солей AgI, PbS, $BaCO_3$, Ag_2CO_3, $PbCl_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, сравнить их растворимость.

8.172. Будет ли выпадать осадок, если произведение концентрации ионов вещества в растворе больше произведения растворимости данного вещества; меньше этой величины; равно ей?

8.173. Будет ли выпадать осадок при добавлении к 100 мл 0,02 н. раствора сульфата калия 100 мл 0,01 н. раствора хлорида кальция?

8.174. Будет ли выпадать осадок при смешивании 100 мл 0,02 М раствора нитрата свинца с 200 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?

8.175. Будет ли выпадать осадок при смешивании 500 мл 0,01 н. раствора хлорида бария и 250 мл 0,1 н. раствора фтороводородной кислоты?

8.176. Будет ли выпадать осадок при добавлении к 20 мл 0,5 %-ного раствора хлорида цинка ($\rho \sim 1$ г/см^3) 18 мл 0,1 н. раствора аммиака?

8.177. Какими процессами приходится пренебрегать при упрощенных расчетах в задачах 8.174, 8.176?

8.178. Во сколько раз растворимость хлорида серебра в чистой воде выше, чем в 0,1 н. растворе хлорида натрия?

8.179. Во сколько раз различается растворимость карбоната серебра в воде и в 0,1 М растворе карбоната натрия?

8.180. Во сколько раз уменьшится растворимость сульфата стронция после добавления к 1 л его насыщенного раствора 0,1 моль сульфата натрия, кажущуюся степень диссоциации которого можно считать равной 50 %?

8.181. Какое вещество будет выпадать в осадок при добавлении к раствору, содержащему в 1 л 0,01 моль сульфата натрия и 0,001 моль карбоната натрия, равного объема 0,001 М раствора хлорида кальция?

8.182. Какое или какие вещества будут выпадать в осадок, если к 1 л раствора, содержащего по 0,001 моль нитратов железа (II) и свинца, добавить 0,5 л 0,01 М раствора сульфида натрия?

8.183. Сколько молей ионов стронция будет оставаться в растворе после выпадения осадка, если слить равные объемы 0,01 н. раствора нитрата стронция и 0,02 н. раствора сульфата натрия?

8.184. Сколько миллиграммов серебра останется в растворе после осаждения хлорида серебра, если к 200 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра добавить 300 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия?

8.185. При промывке сульфата кальция на каждые 10 г соли брался 1 л воды. Вычислить потери соли в процентах. Как их можно уменьшить?

8.186. Рассмотрите условия растворения труднорастворимых осадков. Как перевести в растворимое состояние осадки $BaCO_3$, $Zn(OH)_2$, $AgCl$, $BaSO_4$?

8.187. Как влияет величина pH на образование труднорастворимых осадков $BaCO_3$, $BaSO_4$, $PbCl_2$, $PbCO_3$, PbI_2?

8.188. Чем объяснить, что сульфид железа (II) растворим, а сульфид меди нерастворим в соляной кислоте, но оба растворимы в азотной?

8.189. Почему карбонат кальция растворим в соляной и уксусной кислотах, а оксалат кальция — только в соляной кислоте?

8.190. Привести примеры гидролиза солей по катиону и аниону; как по катиону, так и по аниону; солей, гидролизующихся полностью. Какие соли в растворе не подвергаются гидролизу?

8.191. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $CuSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, Na_2CO_3, K_3PO_4.

8.192. Рассмотреть механизм гидролиза, учитывая, что в водном растворе содержатся гидратированные ионы. За счет образования и разрыва каких связей идет процесс гидролиза?

8.193. Как зависит гидролизуемость соли от радиуса, заряда, поляризующего действия и поляризуемости катиона и аниона?

8.194. Почему многозарядные катионы, например Pb^{4+}, Sn^{4+} и др., в водном растворе могут существовать лишь при низких значениях pH?

8.195. В каких случаях гидролиз может осложняться процессами полимеризации продуктов и образования многоядерных комплексов? Рассмотреть на примерах гидролиза хлоридов железа (III), олова (II), сурьмы (III) и силиката натрия.

8.196. При добавлении каких электролитов к водному раствору сульфита натрия гидролиз этой соли усиливается? Какие электролиты способны подавить гидролиз сульфита натрия?

8.197. Сформулировать общее правило, позволяющее оценить, водные растворы каких солей имеют нейтральную, кислую или щелочную среду. Охватывает ли это правило соли $NaHSO_4$, $NaHSO_3$, $(NH_4)CH_3COO$? Если нет, внести в правило коррективы.

8.198. Можно ли считать, что нейтральная реакция среды водного раствора соли однозначно свидетельствует об отсутствии гидролиза соли? В каких случаях водные растворы солей сильных кислот и сильных оснований могут иметь $pH<7$?

8.199. Какую реакцию среды обнаруживают водные растворы следующих солей: CsBr, $BeCl_2$, $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$?

8.200. Чем объяснить (привести расчет), что в водном растворе среднего ортофосфата натрия среда щелочная; гидрофосфата — слабощелочная; дигидрофосфата — слабокислая?

8.201. Почему водные растворы сульфида и гидросульфида натрия одинаковой молярной концентрации имеют разные pH: pH в растворе сульфида выше, чем в растворе гидросульфида?

8.202. Как объяснить, что водный раствор гидрокарбоната натрия имеет слабощелочную среду, а водный раствор гидросульфита натрия — слабокислую, хотя обе соли — соли слабых кислот?

8.203. Оценить реакцию среды в разбавленных растворах NH_4CH_3COO, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2S$.

8.204. В каком растворе в каждой из указанных пар солей при одинаковой их молярной концентрации величина pH ниже: $CrCl_2$ или $CrCl_3$; $CrCl_3$ или $NaCrO_2$; $NaCrO_2$ или Na_2CrO_4; $BeSO_4$ или $MgSO_4$; $BeSO_4$ или Na_2BeO_2; Na_3SbO_4 или Na_3SbO_3?

8.205. Почему при смешении водных растворов сульфата алюминия и сульфида натрия, а также растворов нитрата алюминия и карбоната калия в осадок выпадает одно и то же вещество?

8.206. Почему при действии водного раствора сульфида натрия на раствор соли магния выделяется сероводород; при действии растворов хлорида аммония на раствор силиката натрия образуется осадок кремниевой кислоты?

8.207. Почему в водных растворах нельзя получить средние ацетаты олова (II), железа (III) и висмута (III); сульфиды магния, алюминия и хрома (III); сульфиты

олова (II), алюминия и железа (III); средние карбонаты меди (II), ртути (II), алюминия, олова (II) и железа (III); средние силикаты висмута (III), ртути (II) и т. д.? Какие продукты могут выпадать в осадок в каждом из случаев?

8.208. Написать в ионной форме уравнения реакций, протекающих в водных растворах:

1) $MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
2) $CuSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow$
3) $SnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
4) $KCr(SO_4)_2 + Na_2S \rightarrow$
5) $Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow$
6) $AlCl_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$

8.209. Какие из пар солей в водных растворах взаимно усиливают гидролиз: $FeCl_3$ и Na_2SO_3; $Al(CH_3COO)_3$ и $MgCl_2$; $Cr_2(SO_4)_3$ и Na_2S; $Al(NO_3)_3$ и $ZnCl_2$; $Al(NO_3)_3$ и Na_2S; $Al(NO_3)_3$ и Na_2CO_3? Написать уравнения реакций, мотивирующие ответ.

8.210. Влияют ли порядок сливания и температура растворов при получении труднорастворимых и легко гидролизующихся солей на их состав? Почему при осаждении карбонатов тяжелых металлов целесообразнее использовать растворы гидрокарбонатов, а не карбонатов натрия или калия? Существует ли при этом опасность образования кислых солей и загрязнения ими осадков?

8.211. Какие предосторожности следует соблюдать при получении легко гидролизующегося вещества на стадии промывания полученного осадка, его сушки, хранения?

8.212. Какие условия (температура, концентрация исходных растворов, порядок их сливания) должны быть выбраны при получении карбонатов цинка, никеля? Какой раствор, карбоната или гидрокарбоната натрия, следует взять при этом? Будет ли влиять на состав осадка избыток одного из исходных растворов?

8.213. Сформулировать конкретные рекомендации по предотвращению гидролиза соли в растворе, если соль способна гидролизоваться по катиону; по аниону?

8.214. Чем определяется возможность гидролиза труднорастворимых солей? Подвергаются ли гидролизу соли PbS, FeS, Cr_2S_3?

8.215. При комнатной температуре в 0,1 М растворах цианид натрия, ацетат натрия и цианид аммония гидролизованы соответственно на 1,2; 0,007 и $\sim$30 %. Чем объяснить разную степень гидролиза этих солей?

8.216. Используя значения констант диссоциации соответствующих кислот, оценить, не проводя расчетов,

какая из солей наиболее подвержена гидролизу в водном растворе:

	KHCOO	KCH_3COO	KCN	KF	KNO_2	KClO	KBrO
$K_{дис}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$

8.217. Написать выражения для констант гидролиза солей NaClO, KCN, NH_4NO_3, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, K_2CO_3, Na_3PO_4.

8.218. Выразить константы гидролиза солей $CuCl_2$ и Na_2SO_3 через ионное произведение воды и константы диссоциации электролитов.

8.219. Вывести математические соотношения, устанавливающие связь между степенью гидролиза, константой гидролиза и концентрацией раствора для соли с однозарядными катионом и анионом.

8.220. Вывести формулы для вычисления pH *C*-молярного раствора соли, если гидролиз соли идет по катиону; по аниону (катион и анион однозарядны).

8.221. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза соли и pH в 0,1 М растворе ацетата натрия.

8.222. Вычислить степень гидролиза соли и pH в 0,1 н. растворе карбоната калия, учитывая только первую стадию гидролиза.

8.223. Вычислить pH раствора, полученного при растворении 2,14 г хлорида аммония в 500 мл воды. Изменением объема при растворении можно пренебречь. Диссоциацию соли считать полной.

8.224. Сравнить величины pH в 0,1 М растворах карбоната (учитывая лишь первую стадию гидролиза) и гидрокарбоната натрия.

8.225. Как изменится степень гидролиза, если 0,01 М раствор ацетата натрия нагреть от 25 до 60 °С? При этих температурах

$$K_{H_2O}^{25\,^\circ C} = 10^{-14};\ K_{CH_3COOH}^{25\,^\circ C} = 1{,}8 \cdot 10^{-5};$$
$$K_{H_2O}^{60\,^\circ C} = 9{,}55 \cdot 10^{-14},\quad K_{CH_3COOH}^{60\,^\circ C} = 1{,}54 \cdot 10^{-5}$$

8.226. Написать уравнения диссоциации в водном растворе следующих соединений: $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $K_2[PtCl_4]$; $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$.

8.227. Написать ионные уравнения реакций, идущих с образованием комплексных соединений серебра, при действии водных растворов NH_3, KCN, $Na_2S_2O_3$ на оса-

док AgCl. Координационное число Ag (I) равно 2.

8.228. В чем состоит различие в характере диссоциации в водном растворе соединений $[Ni(NH_3)_4]SO_4$ и $(NH_4)_2[Ni(SO_4)_2]$?

8.229. Имеются водные растворы следующих веществ одинаковой молярной концентрации: $K_2[Pt(NO_2)_4]$; $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$; $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$; $K_3[Co(CN)_6]$; $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Расположить эти вещества в ряд по мере увеличения электропроводности их растворов.

8.230. По данным химического анализа весь хлор из $CoCl_2(NO_3)\cdot 5NH_3$ осаждается в виде хлорида серебра. Электропроводность раствора свидетельствует о диссоциации в растворе 1 моль вещества на 3 моль ионов. Написать координационную формулу соединения.

8.231. Чем обусловливается устойчивость комплексных ионов в растворе? Как можно объяснить, что ионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ устойчивее $[Co(NH_3)_6]^{2+}$; $[Cu(CN)_4]^{2-}$ устойчивее $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[AlF_4]^-$ устойчивее $[AlCl_4]^-$?

8.232. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов, входящих в состав следующих соединений: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $Ba[Cu(CN)_3CNS]$. Какие свойства комплексных ионов можно характеризовать по величине их константы нестойкости?

8.233. Какие из перечисленных факторов оказывают влияние на величину константы нестойкости комплексного иона: размеры частиц комплексообразователя и лиганда; заряд (степень окисления) иона или атома комплексообразователя; температура раствора; природа иона, находящегося во внешней сфере комплекса; концентрация ионов, образующихся при диссоциации комплексного иона; введение в раствор одноименного иона?

8.234. Объяснить причины различия в значениях констант нестойкости ряда комплексных ионов:

	$[Ag(CN)_2]^-$	$[AgBr_2]^-$	$[AgCl_2]^-$	$[Ag(CH_3COO)_2]^-$
$K_{\text{неет}}$	$8\cdot 10^{-22}$	$7{,}8\cdot 10^{-8}$	$1{,}76\cdot 10^{-5}$	$2{,}2\cdot 10^{-1}$

8.235. Концентрация каждого из комплексных ионов, $[Cu(CN)_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, в растворе соответствующей соли составляет 0,1 моль/л. В каком растворе концентрация цианид-ионов наименьшая (см. приложение 9)?

8.236. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М

растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, который дополнительно содержит 1 моль/л аммиака.

8.237. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,01 н. растворе $K[Ag(CN)_2]$, который дополнительно содержит 1 моль/л KCN.

8.238. Будет ли выпадать осадок хлорида серебра при смешении равных объемов 0,02 н. растворов хлорида калия и нитрата диамминсеребра?

8.239. Объяснить, почему при добавлении раствора KCNS к раствору $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ появляется окраска, характерная для $Fe(CNS)_3$, а при добавлении к раствору $K_3[Fe(CN)_6]$ окраска не наблюдается.

8.240. Объяснить, почему при добавлении раствора иодида калия к раствору $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ выпадает осадок иодида серебра, а при добавлении раствора иодида калия к раствору $K[Ag(CN)_2]$ осадок не образуется.

8.241. На основании расчета объяснить, почему осадок гидроксида меди (II) растворяется в концентрированном растворе аммиака, а сульфид меди в нем нерастворим.

8.242. Определить, будет ли растворяться в концентрированном водном растворе аммиака твердый хлорид серебра.

§ 9. Окислительно-восстановительные процессы

9.1. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, подобрать коэффициенты:

1) $BiO_3^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + SO_4^{2-} + \ldots$
2) $Co^{2+} + ClO^- + OH^- \rightarrow Co(OH)_3 + \ldots$
3) $MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + SO_2 + \ldots$
4) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$
5) $Na_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + \ldots$
6) $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2 + \ldots$

9.2. Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты, выделить реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления), внутримолекулярного окисления-восстановления и компропорционирования (межмолекулярного окисления-восстановления, когда окислителем и восстановителем являются производные одного и того же элемента, но в разных степенях окисления атомов):

1) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$,
2) $KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$,
3) $PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$;
4) $KI + KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ..$
5) $Na_2S + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow S + . .$
6) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + ...$
7) $Cl_2 + KOH \rightarrow KClO_3 + . .$
8) $P + KOH + H_2O \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$,
9) $S + KOH \rightarrow K_2S + K_2SO_3 + ..$
10) $Si + KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + H_2$;
11) $KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$,
12) $KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$;
13) $Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + NO_2 + O_2$;
14) $Cu_2S + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO_2 + ...$
15) $As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$;
16) $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$;
17) $Te + NaOH \rightarrow Na_2Te + Na_2TeO_3 + ...$
18) $NO_2 + KOH \rightarrow KNO_3 + ...$
19) $K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + ...$

9.3. Учитывая степени окисления атомов элементов, оценить (не проводя расчета) возможность протекания окислительно-восстановительных реакций между следующими веществами: HNO_3 (конц) и P_2O_5; HNO_3 (конц) и $HClO_4$; $HBrO_3$ и H_3PO_4; HI и H_2S; NH_3 и HCl.

9.4. Чем отличается окислительно-восстановительная система от окислителя или восстановителя? Может ли одно и то же вещество образовывать несколько окислительно-восстановительных систем (см. приложение 10)? Какие существуют способы изображения окислительно-восстановительных систем?

9.5. От каких факторов зависят окислительно-восстановительный и стандартный окислительно-восстановительный потенциалы окислительно-восстановительной системы в водном растворе?

9.6. Почему приводимые в химической литературе разных стран значения окислительно-восстановительных потенциалов могут различаться по знаку?

9.7. Можно ли составить ряд напряжений для неметаллов?

9.8. Какие из приведенных факторов влияют на положение металла в ряду напряжений: величина сродства к электрону атомов; величина потенциала ионизации атомов; энергия кристаллической решетки металла; энтальпия гидратации ионов металла; концентрация ионов металла в растворе?

9.9. В каких случаях сравнительная активность металлов может оцениваться по величинам потенциалов

ионизации их атомов и в каких случаях — по величинам стандартных потенциалов металлов?

9.10. Почему литий, металл химически менее активный, чем натрий и калий, в ряду напряжений стоит впереди этих двух металлов?

9.11. Какие из перечисленных факторов способствуют понижению значения электродного потенциала металла: разбавление раствора; введение в раствор агентов, способных образовывать комплексные соединения с ионами, содержащимися в растворе; повышение температуры раствора?

9.12. Какая формула выражает зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации окисленной и восстановленной форм и температуры?

9.13. Как согласуются между собой значения электродных потенциалов, вычисленные с учетом концентрации ионов в растворе и активности ионов?

9.14. Вычислить значение электродного потенциала водорода в воде; в 0,05 М растворе серной кислоты; в 0,05 М растворе гидроксида калия.

9.15. Начертить кривую зависимости электродного потенциала водорода от концентрации его ионов в растворе.

9.16. Составить таблицу электродных потенциалов алюминия в растворах с активными концентрациями Al^{3+}: 1; 0,1; 0,01; 0,0001; 0,00001 моль/л и начертить кривую зависимости электродного потенциала от концентрации ионов.

9.17. Вычислить потенциал электрода, представляющего собой платиновую пластину, насыщенную водородом и опущенную в раствор кислоты с pH 3.

9.18. Вычислить, как изменится электродный потенциал цинка, если концентрация раствора сульфата цинка, в который погружена цинковая пластина, уменьшится от 0,1 до 0,01 н.

9.19. Вычислить кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка в 0,065 М растворе, если электродный потенциал цинка в этом растворе равен — 0,80 В.

9.20. Вычислить растворимость хромата серебра в моль/л, используя значение электродного потенциала серебра в насыщенном растворе хромата серебра, равное 0,59 В.

9.21. Вычислить ПР хлорида серебра по величине

электродного потенциала серебра в насыщенном растворе его хлорида, равном 0,51 В.

9.22. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала системы

$$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$$

для случая, когда $[Cr^{2+}] = 0{,}01$ моль/л и $[Cr^{3+}] = 0{,}001$ моль/л.

9.23. Объяснить, как и почему изменяется величина окислительно-восстановительного потенциала системы

$$Co^{3+} + e = Co^{2+}$$

при введении в раствор цианид-ионов.

9.24. Оказывает ли влияние pH раствора на величину окислительно-восстановительного потенциала следующих систем:

1) $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + 4H_2O$;
2) $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$;
3) $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$;
4) $1/2Cl_2 + e = Cl^-$?

9.25. Используя уравнение Нернста, вывести формулы, отражающие зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала от pH для систем:

1) $NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$ $E° = 0{,}87$ В;
2) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ $E° = 1{,}51$ В.

9.26. На примере системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

проанализировать, как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от pH раствора, для чего вычислить значения потенциала в растворах с pH, равным 7; 3; 1. Концентрации ионов MnO_4^- и Mn^{2+} принять равными 1 моль/л.

9.27. Как будет влиять понижение pH раствора на величину окислительно-восстановительного потенциала систем:

1) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$;
2) $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$;
3) $IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$?

9.28. Как зависят значения окислительно-восстановительных потенциалов кислорода в кислой и щелочной средах от pH раствора?

9.29*. Сравнить окислительную способность ряда кислородных соединений марганца, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}51$ В,

$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$ $\quad E^\circ = 2{,}26$ В,

$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}23$ В

9.30. Сравнить, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, восстановительную способность в ряду двухзарядных ионов: Co^{2+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}.

9.31. Какое из соединений, дихромат калия, диоксид свинца в кислой среде или азотная кислота, является более сильным окислителем?

9.32. Какое из веществ, хлорид олова (II) или хлорид хрома (II), обладает более сильными восстановительными свойствами в кислой среде?

9.33. Сравнить окислительную способность следующих соединений железа (III): $FeCl_3$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $Fe(OH)_3$.

9.34. Какую характеристику окислительно-восстановительных реакций можно получить, используя стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов систем (рассмотреть возможность оценки направления реакции, константы равновесия)? Как согласуется такая характеристика с термодинамической?

9.35. Всегда ли и почему между системами с разными окислительно-восстановительными потенциалами реакция протекает с заметной скоростью?

9.36. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить направление следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2^{2+}$,
2) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$;
3) $5Co^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Co^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$;
4) $6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+ = 6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O$;
5) $1/2I_2 + Fe^{2+} = I^- + Fe^{3+}$;
6) $1/2I_2 + Fe(OH)_2 + OH^- = I^- + Fe(OH)_3$.

9.37. Определить направление, в котором может протекать реакция

$$6Br^-(р) + IO_3^-(р) + 6H^+(р) = 3Br_2(ж) + I^-(р) + 3H_2O(ж),$$

---

* Все вопросы, ответы на которые требуют использования стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, предполагают характеристику веществ и реакций в стандартных условиях.

если концентрация $[Br^-] = 0{,}1$ моль/л; $[Br_2] = 1$ моль/л; $[I^-] = 0{,}1$ моль/л; $[IO_3^-] = 0{,}001$ моль/л, а pH раствора равен 1.

9.38. Определить направление окислительно-восстановительной реакции

$$2Co^{3+} + Pb^{2+} = 2Co^{2+} + Pb^{4+},$$

если концентрации $[Co^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Co^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Pb^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[Pb^{4+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

9.39. Используя значения стандартных электродных потенциалов, дайте ответы на следующие вопросы: будет ли металлическое серебро растворяться в разбавленной серной кислоте; какой из металлов, кобальт или висмут, будет взаимодействовать с разбавленной соляной кислотой?

9.40. Какие металлы (учитывая их положение в ряду напряжений) не растворимы в воде, но могут растворяться в водных растворах щелочей?

9.41. Почему цинк, железо и некоторые другие металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода, не растворяются в воде?

9.42. Как согласовать величину стандартного потенциала серебра с его способностью растворяться с вытеснением водорода в концентрированной иодоводородной кислоте; потенциала меди с ее способностью растворяться в воде в присутствии цианид-ионов? Что в данном случае играет роль окислителя?

9.43. Можно ли использовать PbO_2 в качестве окислителя для осуществления в стандартных условиях реакций:

1) $IO_3^- + 3H_2O - 2e = H_5IO_6 + H^+$;
2) $Mn^{2+} + 4H_2O - 5e = MnO_4^- + 8H^+$;
3) $Co^{2+} - e = Co^{3+}$,
4) $2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$?

9.44. Может ли перманганат калия окислить в кислой среде производные Cr (III) до Cr (VI)?

9.45. Подобрать восстановитель и среду для перевода ионов $Cr_2O_7^{2-}$ в Cr^{3+}; Sn^{4+} в Sn^{2+}; PbO_3^{2-} в PbO_2^{2-}.

9.46. Подобрать окислитель и среду для перевода иодид-ионов в ионы IO^-; IO_3^-; в I_2.

9.47. Проанализировать возможность взаимодействия ионов ClO_4^- и MnO_4^-; ClO_3^- и MnO_4^-; ClO_3^- и MnO_4^{2-}.

9.48. Может ли концентрированная азотная кислота окислить свободный хром до ионов $Cr_2O_7^{2-}$; свинец — до PbO_2; олово — до SnO_2?

9.49. Может ли дихромат калия окислить в растворе оксид азота (II) до азотной кислоты?

9.50. Может ли сульфат железа (II) окисляться до сульфата железа (III) под действием кислорода в кислой и щелочной средах?

9.51. Чем объяснить, что перманганат способен в растворах с pH $5 \div 6$ окислять иодиды (но не бромиды и хлориды), в растворах с pH 3 — иодиды и бромиды (но не хлориды) и только в растворах с pH < 3 — хлориды?

9.52. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции, протекающей при стандартных условиях в гальваническом элементе

$$Fe/Fe^{2+} \| Cu^{2+}/Cu$$

9.53. Вычислить константу равновесия реакции, протекающей при стандартных условиях в гальваническом элементе

$$Mg/Mg^{2+} \| Ag^{+}/Ag.$$

9.54. Как можно двояким путем вычислить энергию Гиббса и константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе?

9.55. Используя значения электродных потенциалов металлов, оценить, обратимы ли реакции:

1) $Fe + CdSO_4 = Cd + FeSO_4$; 2) $Zn + CdSO_4 = Cd + ZnSO_4$.

9.56. ЭДС реакции

$$Cr^{2+}(р) + Fe^{3+}(р) = Cr^{3+}(р) + Fe^{2+}(р)$$

при стандартных условиях составляет 1,178 В. Вычислить значение константы равновесия и оценить, будет ли процесс обратимым.

9.57. Обратимый или необратимый характер имеют в стандартных условиях реакции:

1) $Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + 1/2I_2$; 2) $I^- + 1/2Cl_2 = 1/2I_2 + Cl^-$?

9.58. В какую сторону сместится при увеличении pH раствора равновесие:

1) $Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$,
2) $3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$;
3) $K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$?

9.59. В стандартных условиях реакция

$$Fe^{2+} + 1/2Cl_2 = Fe^{3+} + Cl^-$$

в растворе идет слева направо. Можно ли, изменяя концентрации веществ в растворе, изменить направление реакции на обратное?

9.60. Оценить наиболее вероятный продукт окисления иодид-ионов (I_2, HIO, IO_3^-) в кислой среде под действием дихромат-ионов и ионов Fe^{3+}.

9.61. Оценить наиболее вероятный продукт (Fe^{2+}, Fe^{3+}) реакции взаимодействия железа с разбавленными кислотами с вытеснением водорода.

9.62. Можно ли с помощью свободного хлора окислить бромид-ионы до свободного брома; до гипобромит-ионов; до бромат-ионов?

9.63. Какой наиболее вероятный продукт образуется при окислении ионов Mn^{2+} в кислой среде под действием хлора, если концентрации веществ в растворе равны 1 моль/л?

9.64. В каких пределах значения окислительно-восстановительных потенциалов вещества в водных растворах устойчивы? Почему при длительном хранении водный раствор перманганата калия обесцвечивается и при этом образуется осадок?

9.65. Можно ли сконструировать гальванический элемент, если: 1) оба различных металлических электрода опустить в раствор одной и той же соли; 2) оба одинаковых металлических электрода опустить в раствор одной и той же соли; 3) отсутствует пористая перегородка или сифон, соединяющий оба электродных пространства?

9.66. Указать направление потока электронов во внешней цепи гальванических элементов:

1) $Mg/Mg(NO_3)_2 \| Pb(NO_3)_2/Pb$; 2) $Pb/Pb(NO_3)_2 \| AgNO_3/Ag$

9.67. Предложить металлы для конструирования гальванического элемента, который бы имел возможно наибольшее значение ЭДС.

9.68. Предложить схему гальванического элемента для осуществления реакций:

1) $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O$;
2) $2AgBr\,(т) + H_2\,(г) = 2Ag\,(т) + 2HBr\,(р)$

9.69. В каких случаях при электролизе водных растворов солей на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород?

9.70. Какие процессы протекают на платиновых электродах при электролизе водных растворов ортофосфорной кислоты; соляной кислоты; гидроксида калия; двойного сульфата калия и хрома (III)?

9.71. Как изменятся концентрации хлорида и сульфата калия после пропускания электрического тока через раствор, содержащий эти соли?

9.72. Одинаковыми ли будут продукты электролиза водных растворов солей: хлоридов калия и бария; нитрата натрия и сульфата магния; сульфата и нитрата меди; бромида и сульфида натрия; нитрата ртути и нитрата серебра?

9.73. Написать ионно-электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водных растворов сульфата никеля (электроды угольные и никелевые); хлорида меди (электроды угольные и медные); нитрата цинка (электроды платиновые и цинковые).

9.74. Чем обусловлено явление перенапряжения при разряжении ионов на электродах?

9.75. Электролизу подвергается расплав бромидов цинка, меди (II) и висмута. В какой последовательности восстанавливаются металлы, если концентрация каждого из ионов в расплаве равна 1 моль/л и электродные потенциалы металлов в расплаве бромидов равны: $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}50$ В; $E_{Cu^{2+}/Cu} = -0{,}06$ В; $E_{Bi^{3+}/Bi} = 0{,}19$ В?

9.76. Водный раствор содержит смесь нитратов меди (II), железа (II) и свинца (II) одинаковой молярной концентрации. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора?

9.77. Имеется раствор, содержащий ионы кобальта, никеля и молибдена, концентрации которых равны: $[Co^{2+}] = 1$ моль/л; $[Ni^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[Mo^{3+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора?

9.78. Чем обусловлена возможность протекания окислительно-восстановительных реакций в катодном и анодном пространствах при электролизе водных растворов?

9.79. Написать уравнения реакций, протекающих в катодном и анодном пространствах при электролизе крепкой азотной кислоты.

9.80. Написать уравнения реакций, протекающих в катодном и анодном пространствах при электролизе разбавленного и насыщенного растворов гидросульфата натрия.

9.81. Написать уравнения реакций, протекающих в катодном и анодном пространствах при электролизе растворов хлората калия, манганата калия.

9.82. Вычислить массовую долю NaOH в растворе, образовавшемся в результате электролиза 400 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}1$ г/см^3), если известно, что при этом выделилось 56 л (при н. у.) кислорода.

9.83. 10 г гидроксида калия, содержащего примесь хлорида калия, растворены в воде, и раствор подвергнут электролизу. При этом на аноде выделилось 224 мл (при н. у.) хлора. Вычислить массовую долю в процентах примеси в гидроксиде калия, считая электролитическое разложение веществ полным.

9.84. Через 2 л 6 %-ного раствора ($\rho = 1{,}05$ г/см^3) гидроксида калия пропущен электрический ток. В результате концентрация раствора изменилась (увеличилась или уменьшилась?) на 2 %. Какие вещества и в каких количествах выделились при этом на электродах?

Глава 4
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 10. Гелий и *p*-элементы VIII группы

10.1. Составить общую характеристику химических свойств элементов подгруппы гелия с учетом следующих факторов: электронной структуры атомов; валентных возможностей и степеней окисления атомов; радиусов атомов; потенциалов ионизации атомов; наиболее характерных типов связей; химической активности простых веществ; основных типов химических соединений.

10.2. Учитывая закономерность в изменении энергии межмолекулярного взаимодействия в ряду инертных газов, оценить, какой из газов имеет самую низкую температуру сжижения.

10.3. Объяснить закономерность в изменении величин энтальпии испарения веществ ряда гелий — радон:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Delta H^\circ_{\text{исп}}$, кДж/моль	0,092	1,84	6,27	9,66	13,67	17,97

10.4. Как объяснить тот факт, что при сравнительно монотонном увеличении ван-дер-ваальсовых радиусов атомов r_a в ряду гелий — радон межатомные расстояния d в кристаллах этих веществ и молярные объемы V веществ в жидком состоянии изменяются немонотонно:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
r_a, нм	0,14	0,154	0,188	0,202	0,216	0,22
d, нм	0,357	0,32	0,382	0,394	0,436	—
V, см^3/моль	31,7	16,8	24,2	32,2	48,6	55,5

10.5. На различии каких свойств веществ базируются основные принципы разделения инертных газов?

10.6. Можно ли гидраты аргона и других инертных газов, например $Ar \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$ и т. д., отнести к числу химических соединений?

10.7. Являются ли химическими соединениями следующие вещества: $Xe \cdot 2C_6H_5OH$; $Xe \cdot 2C_6H_5CH_3$; $Rn \times \times 2C_6H_5OH$?

10.8. Чем обусловлено повышение устойчивости клатратов в ряду аргон — ксенон?

10.9. Как можно объяснить, что аргон, криптон, ксенон и радон, имеющие одинаковые конфигурации внешнего электронного слоя атомов, различаются по способности к образованию химических соединений и их количественному составу?

10.10. Чем объяснить, что атомы криптона, ксенона и радона в своих соединениях проявляют лишь четные степени окисления?

10.11. Как объясняют теории ВС и МО возможность существования частиц HeH, HeH^+, HeF, He_2^+? При каких условиях возможно их образование?

10.12. Газообразные молекулы HeH энергетически устойчивы относительно He и H, но нестабильны относительно He и H_2. Объяснить этот факт.

10.13. Почему химия криптона, ксенона и радона — это в основном химия фторидных и кислородных соединений? Чем объяснить, что криптон и его аналоги не образуют гомонуклеарных молекул $Э_2$ и хлориды этих элементов малоустойчивы?

10.14. Энергия химической связи Xe — F в ряду фторидов XeF_4 — XeF_8 изменяется следующим образом: 133—138 (XeF_4), 125 (XeF_6), 100 кДж/моль (XeF_8). Как изменяется термическая устойчивость этих фторидов?

10.15. Чем объяснить разную химическую активность изоэлектронных молекул F_2 и атомов Ar (те и другие содержат по 18 электронов)?

10.16. Известны ли соединения ксенона с решеткой ионного типа?

10.17. Чем обусловлены сильные окислительные свойства фторидов ксенона?

10.18. Какие продукты получаются при взаимодействии XeF_4 и H_2; XeF_4 и Na; XeF_4 и H_2O; XeF_6 и SiO_2?

10.19. Закончить уравнения реакций:

1) $XeF_2 + KI + H_2O \rightarrow KH_4IO_6 + ..$
2) $XeF_4 + KI \rightarrow$
3) $XeF_4 + Pt + HF \rightarrow H_2[PtF_6] + ..$
4) $XeF_6 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
5) $XeF_6 + CsF \rightarrow$
6) $XeO_3 + O_3 + KOH \rightarrow$
7) $Ba_2XeO_6 + H_2SO_4 \rightarrow$
8) $Ba_2XeO_6 \rightarrow$

10.20. Ксенон может образовать кислоту H_4XeO_6,

которая до сих пор мало изучена. Какой, сильной или слабой, должна быть эта кислота?

10.21. Как можно объяснить пространственное строение следующих молекул: молекула XeO_4 имеет тетраэдрическую форму; XeF_4 — форму плоского квадрата; XeF_2 — линейную форму?

10.22. При образовании атомов гелия из атомов водорода и протонов дефект массы составляет 0,03 037 г/моль. Рассчитать энергию, эквивалентную этой массе, в кДж/моль. Сравнить ее с энергией химических превращений (10^1—10^2 кДж/моль).

§ 11. Водород

11.1. Сопоставив потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, характерные типы химических связей и общие физические свойства водорода и *p*-элементов VII группы, а также водорода и *s*-элементов I группы, оценить, насколько обосновано включение водорода в VII и I группы Периодической системы.

11.2. В чем причина уникальности свойств водорода и отсутствия элементов — его аналогов?

11.3. Какие валентность и степени окисления характерны для водорода? Определить степень его окисления в ионах HF_2^-, BH_4^-, NH_4^+.

11.4. Химические связи каких типов образуют атомы водорода в газообразных, полимерных и металлических гидридах?

11.5. В виде каких ионов может входить водород в состав ионных соединений?

11.6. Как объяснить с учетом величины потенциала ионизации невозможность образования ионов H^+ в составе химических соединений? При каких условиях существуют ионы H^+?

11.7. Могут ли молекулы, атомы или ионы водорода выступать в роли донора или акцептора; входить в координационную сферу как лиганды или комплексообразователь?

11.8. Какие из форм, в которых может находиться водород, H, H^+, H^-, H_2, H_2^+, H_2^-, H_3^+, стабильны при стандартных условиях в виде изолированных частиц; в составе химических соединений?

11.9. Какие известны формы водорода, различаю-

щиеся взаимной ориентацией спинов ядер атомов в молекулах? Способны ли эти формы водорода к сосуществованию и взаимному переходу?

11.10. Чем обусловлены низкие температуры плавления и кипения водорода (соответственно —259,1 и —252,6 °С)? Правильно ли утверждение, что водород — это вещество с самой низкой температурой плавления?

11.11. Используя приведенные стандартные энтальпии образования ряда гидридов, оценить, с какими из перечисленных веществ, углеродом, кремнием, азотом, фосфором, серой, медью, мышьяком, водород не может непосредственно взаимодействовать:

	CH_4	SiH_4	NH_3	PH_3	H_2S
ΔH°_{f298}, кДж/моль	—74,78	83,6	—45,98	17,14	—20,06
	CuH	AsH_3			
ΔH°_{f298}, кДж/моль	296,78	171,38			

11.12. Может ли молекулярный водород проявлять окислительные свойства?

11.13. В каком из перечисленных гидридов, LiH, BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O, HF, связь Э—Н имеет наибольшую степень ионности? Какую зависимость можно проследить между термической устойчивостью указанных гидридов и степенью ионности связи в них?

11.14. Объяснить закономерность изменения энергий E химической связи Э—Н в следующих рядах гидридов:

	Li—H	Be—H	B—H	C—H	N—H	O—H	F—H
E, кДж/моль	234	220±30	288	414	389	460	560
	Na—H	Mg—H	Al—H	Si—H	P—H	S—H	Cl—H
E, кДж/моль	196	213±20	280	309	263	342	426

11.15. Какого типа реакции могут протекать при растворении гидридов металлов и неметаллов в воде?

11.16. По значениям энергий связей участвующих в реакции веществ вычислить изменение энтальпии реакций:

$$H_2\,(г) + F_2\,(г) = 2HF\,(г);\quad H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г).$$

11.17. По стандартным энтальпиям образования веществ (пренебрегая зависимостью теплового эффекта реакций горения от температуры) расположить в ряд гидриды бора, кремния, фосфора, селена, серы и углерода в порядке их значимости как топлива с точки зрения величины теплоты сгорания на единицу массы (1 кг):

1) для воздушно-реактивных двигателей, где топливо представляет собой лишь одно горючее; 2) для ракетных двигателей, где топливо состоит из горючего и окислителя (кислорода).

11.18. В ракетных двигателях можно использовать реакции

$$H_2(г) + F_2(г) = 2HF(г), \quad 2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(г).$$

Рассчитать тепловой эффект (на 1 кг смеси) при стандартных условиях для каждой из реакций и сравнить такие смеси по их эффективности. С учетом полученных данных и свойств начальных и конечных продуктов оценить перспективность использования каждой смеси.

11.19. Какие из перечисленных свойств водорода обусловливают перспективность его использования в качестве горючего для ракетных двигателей: широкое распространение в природе; простота производства; нетоксичность водорода и продуктов его сгорания; низкие молекулярные массы продуктов сгорания; большая теплотворная способность и низкие температуры плавления и кипения?

11.20. Оценить термодинамическую возможность восстановления металлов из приведенных оксидов при действии водорода:

	ΔH°_{298}, кДж/моль		ΔH°_{298}, кДж/моль
CuO	−154,7	TiO_2	−942,6
PbO	−219	Al_2O_3	−1673,6
FeO	−268,8	H_2O (ж)	−285,5
MgO	−600	H_2O (г)	−241,6

11.21. Атомная масса природного водорода составляет 1,00797. Этот водород является смесью изотопов H ($A = 1{,}00782$) и ^2_1D ($A = 2{,}01410$). Каков процент дейтерия в природном водороде?

11.22. Какие из реакций, схемы уравнений которых приведены ниже, лежат в основе технических методов получения водорода:

1) $H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + O_2$;

2) $H_2O \xrightarrow{t} H_2 + O_2$;

3) $CH_4 \xrightarrow{t} C + H_2$;

4) $CH_4 + O_2 \xrightarrow{t_{кат}} CO_2 + H_2$;

5) $Fe + H_2O \xrightarrow{t} Fe_3O_4 + H_2$;

6) $Me + H_2O \rightarrow Me(OH)_x + H_2$;

7) $Me + H_2SO_4 \rightarrow Me(SO_4)_x + H_2$;

8) $Me + KOH(р) \rightarrow K[Me(OH)_x] + H_2$;

9) $Si + KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + H_2$;

10) $MeH_x \xrightarrow{t} Me + H_2$;

11) $C + H_2O \xrightarrow{t} CO + H_2$,

12) $CH_4 + H_2O \xrightarrow{t} CO + H_2$;

13) $CO + H_2O \xrightarrow{t} CO_2 + H_2$?

11.23. Какие из перечисленных свойств водорода вызывают необходимость соблюдения особых мер предосторожности при работе с ним: малая молекулярная масса и малая плотность; высокая диффузионная способность молекул; взрывоопасность смеси с кислородом; сильная восстановительная активность; способность при нагревании реагировать с активными металлами? В чем состоят меры предосторожности при работе с водородом?

11.24. Почему смесь водорода и кислорода, взятая в соотношении 2:1, взрывоопасна, а смеси со значительно большим или меньшим (>67 или <6 объемных %) содержанием водорода не взрываются?

11.25. Оценить примерно температуру, выше которой термодинамически возможен процесс диссоциации молекулярного водорода на атомы.

11.26. По величине потенциала ионизации водорода и энергии химической связи в его молекуле вычислить величину энтальпии образования газообразного иона водорода и сравнить с энтальпией образования иона водорода в водном растворе. Объяснить их различие.

11.27. В каком из случаев быстрее обесцветится раствор перманганата:

1) $KMnO_4 + H_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

2) $KMnO_4 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + ZnSO_4 + H_2O$?

11.28. Можно ли сушить водород концентрированной серной кислотой?

11.29. При электролизе растворов каких из перечисленных солей может выделяться водород: $FeSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $Ga(NO_3)_3$, $Pb(CH_3COO)_2$?

11.30. Как можно из тяжелой воды получить DCl, D_2SO_4, D_2O_2, ND_3?

§ 12. *p*-Элементы VII группы

12.1. Проанализировать закономерности в изменении радиусов атомов, потенциалов ионизации, сродства

к электрону, электроотрицательности атомов, а также энергии химической связи и термической устойчивости молекул $Э_2$ в ряду галогенов.

12.2. Почему при сходстве в конфигурации внешнего электронного слоя атомов всех галогенов фтор в отличие от остальных галогенов не проявляет переменной валентности?

12.3. Как можно объяснить, что бром и астат в степени окисления +7 образуют малостабильные соединения? Сравнить в этом плане бром и астат с хлором и иодом.

12.4. Какие степени окисления характерны для атомов галогенов? Почему в отличие от остальных галогенов для фтора не характерны положительные степени окисления?

12.5. Как можно объяснить, что для атомов хлора, брома и иода более характерны нечетные степени окисления, чем четные?

12.6. Расположить галогены в порядке повышения стабильности соединений, образуемых атомами в высших и низших степенях их окисления.

12.7. Могут ли атомы галогенов образовывать ионные, полярные, ковалентные связи? Как согласуется эта способность атомов с величинами их потенциалов ионизации и сродства к электрону? Какие связи, ковалентные, полярные или ионные, образуются в молекулах ClF, BrF, ClBr, IBr?

12.8. Расположить в ряд по мере увеличения степени ионности следующие связи: Cl—H, Cl—Cl, Cl—Br, Cl—S, Cl—P.

12.9. Чем обусловлена способность атомов галогенов выступать в роли «мостиков» в полимерных галогенидах и многоядерных комплексах?

12.10. Могут ли атомы, ионы или молекулы галогенов входить в координационную сферу комплексных соединений?

12.11. Почему молекулы галогенов не содержат более двух атомов, хотя известны ионы I_3^-?

12.12. Как можно с позиций теорий ВС и МО объяснить низкие значения энергий связей в молекулах галогенов и особенно низкую энергию связи в молекуле F_2?

12.13. Среди всех галогенов фтору присущ ряд особенностей: аномально низкие значения энергии сродства к электрону и энергии связей F—F; плавиковая кислота в отличие от остальных галогеноводородных кислот

слабо диссоциирует в растворе; температуры кипения и плавления HF аномально высоки; существуют устойчивые дифториды, в то время как ионы $НЭ_2^-$ других галогенов нестабильны; фториды серебра в отличие от других галогенидов серебра хорошо, а фториды кальция и бария, наоборот, труднорастворимы. Чем обусловлены эти особенности фтора?

12.14. Степень термической диссоциации молекул хлора, брома и иода при 1000 К и стандартном давлении соответственно равна $3{,}5 \cdot 10^{-4}$, $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}8 \cdot 10^{-2}$. Вычислить константы равновесия этих процессов. Какие выводы относительно прочности связей в молекулах галогенов можно сделать, используя константы диссоциации молекул при указанных условиях?

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

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

12.17. В каких из перечисленных соединений иода можно допустить существование его в катионной форме: INO_3, $I(NO_3)_3$, IPO_4, IF_3?

12.18. Чем объяснить, что бром и иод лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде?

12.19. С учетом величин потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергии связей в молекулах галогенов объяснить характер изменения химической активности свободных галогенов в ряду фтор — астат?

12.20. Почему некоторые реакции с бромом, как, например, реакция взаимодействия брома с порошкообразным алюминием, протекают энергичнее, чем с хлором?

12.21. Как и почему изменяется окислительная способность свободных галогенов в ряду фтор — астат? Могут ли они проявлять восстановительные свойства?

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

12.23. Пояснить, почему меньшее, чем у хлора, значение сродства к электрону у фтора не противоречит следующим фактам: фтор — наиболее активный неметалл; эффективный заряд атома фтора в соединениях более отрицателен, чем в аналогичных соединениях хло

ра; связь H—F более полярна, чем связь H—Cl?

12.24. Пользуясь стандартными окислительно-восстановительными потенциалами, вычислить константы равновесия и оценить полноту протекания следующих реакций:

1) Br_2 (ж) $+ 2I^-$ (р) $= 2Br^-$ (р) $+ I_2$ (т),
2) Cl_2 (г) $+ 2I^-$ (р) $= 2Cl^-$ (р) $+ I_2$ (т),
3) $3Cl_2$ (г) $+ I^-$ (р) $+ 3H_2O$ (ж) $= 6Cl^-$ (р) $+ IO_3^-$ (р) $+ 6H^+$ (р)

12.25. Справедливы ли схемы уравнений реакций:

$$Г_2 + H_2O = HГ + HГO;\ Г_2 + 2KOH = KГ + KГO + H_2O$$

для всех галогенов и при разных температурах?

12.26. Чем объяснить, что фтор энергичнее остальных галогенов взаимодействует с водородом; что фтор практически не реагирует при обычной температуре с медью, никелем, магнием, хотя менее активные металлы в этих условиях могут легко превращаться во фториды?

12.27. Исключительная химическая активность фтора может быть проиллюстрирована способностью его реагировать с таким устойчивым веществом, как диоксид кремния: аморфный SiO_2 в атмосфере фтора самовоспламеняется. Привести термодинамическое обоснование возможности протекания этой реакции.

12.28. Можно ли по величинам электроотрицательности элементов оценить, какая из двух реакций:

$$3/2F_2\,(г) + P\,(т) = PF_3\,(г);\ 3/2Cl_2\,(г) + P\,(т) = PCl_3\,(г)$$

более экзотермична? Сравнить полученный вывод с выводом, сделанным на основе учета ΔH°_{298} этих реакций.

12.29. Какие химические реакции могут протекать, если через раствор бромида натрия пропустить газообразный фтор?

12.30. Каким из перечисленных способов можно увеличить скорость взаимодействия хлора с некоторым жидким веществом: освещением смеси видимым светом; увеличением концентрации хлора; увеличением объема жидкости; механическим перемешиванием жидкости; увеличением объема всей системы хлор — жидкое вещество; введением в систему инертного газа; введением в систему твердого вещества; введением в систему другой инертной жидкости; нагреванием всей смеси?

12.31. Закончить уравнения реакций:

1) $Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
2) $Cl_2 + KOH \rightarrow$
3) $Cl_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
4) $Cl_2 + I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
5) $I_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
6) $Cl_2 + KI + KOH \rightarrow$
7) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow$
8) $Cl_2 + FeCl_3 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + ..$
9) $Br_2 + KCrO_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + .$
10) $I_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + ...$

12.32. Как можно объяснить, что золото, не взаимодействующее на холоде с водой и сухим хлором, способно взаимодействовать с влажным хлором?

12.33. Используя окислительно-восстановительные потенциалы, определить термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях следующих реакций:

1) $2NO + 2H_2O + Cl_2 = 2HNO_2 + 2HCl$,
2) $2NO + 2H_2O + Br_2 = 2HNO_2 + 2HBr$;
3) $2NO + 2H_2O + I_2 = 2HNO_2 + 2HI$.

12.34. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже, лежат в основе промышленных и лабораторных методов получения свободных галогенов: 1) $2\Gamma^- \rightarrow \Gamma_2$ при электролизе расплава; 2) $2\Gamma^- \rightarrow \Gamma_2$ при электролизе раствора; 3) $2\Gamma^- \rightarrow \Gamma_2$ при химическом окислении; 4) $\Gamma O_3^- \rightarrow \Gamma_2$ при химическом восстановлении?

12.35. Закончить уравнения реакций:

1) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$
2) $MnO_2 + HCl \rightarrow$
3) $PbO_2 + HCl \rightarrow$
4) $Ca(ClO)_2 + HCl \rightarrow$
5) $KClO_3 + HCl \rightarrow$
6) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + ...$
7) $KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + ...$
8) $NaI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + ...$

12.36. В промышленных условиях для получения брома используют озерную и морскую рапу, щелоки от переработки калийных солей и буровые воды, содержащие бромиды. С помощью каких веществ бром выделяют из этих продуктов?

12.37. На основании приведенных данных сформулировать закономерности в ряду HF—HI и объяснить их:

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH_f° 298, кДж/моль	−268,4	−92,79	−35,95	25,92
$E_{H-г}$, кДж/моль	561,37	427,19	359,9	294,3
$\alpha_{дис}$, % (0,1н., 25 °С)	8	92,6	93,5	95
$\mu \cdot 10^{-29}$, Кл · м	0,636	0,360	0,273	0,127

12.38. Объяснить характер изменения температур плавления и кипения, а также теплот испарения в ряду галогеноводородов.

12.39. Как и почему изменяется восстановительная

способность в ряду галогеноводородов? Можно ли использовать фтороводород в качестве восстановителя?

12.40. Написать уравнения реакций взаимодействия кристаллических NaF, NaCl, NaBr и NaI с концентрированной серной кислотой и объяснить причину различия в характере протекающих при этом процессов.

12.41. Что происходит с иодоводородной кислотой на воздухе? Сравнить поведение в этих условиях соляной и плавиковой кислот.

12.42. Почему для получения хлора используют концентрированную соляную кислоту и твердый перманганат калия? Можно ли использовать для этой цели растворы разбавленной соляной кислоты и перманганата?

12.43. Почему способность к образованию водородных связей быстро падает в ряду молекул HF—HI?

12.44. Какие из приведенных фактов можно объяснить образованием водородных связей: водород и фтор реагируют в темноте; водород и хлор реагируют при освещении; температура кипения и плавления фтороводорода выше, чем хлороводорода; плавиковая кислота — слабая, в то время как соляная — сильная; плавиковая кислота кроме фторидов образует устойчивые дифториды, соляная — стабильных дихлоридов не дает; хлороводород в химических реакциях может обладать восстановительными свойствами, фтороводород восстановителем не является?

12.45. Насколько применим к отдельным галогеноводородам каждый из общих принципов их получения: синтез из простых веществ; действие кислоты на галогениды металлов; гидролитическое разложение галогенидов неметаллов?

12.46. Какие химические реакции лежат в основе промышленных и лабораторных методов получения фтороводорода? Из какого материала изготавливается аппаратура для его получения?

12.47. Почему для получения хлороводорода пользуются концентрированной серной кислотой и твердой поваренной солью? Можно ли в качестве исходных веществ взять хлорид калия и концентрированную азотную кислоту; раствор поваренной соли и разбавленную серную кислоту?

12.48. Написать схему цепной реакции получения хлороводорода. Какую роль в ней играет освещение?

Может ли цепной процесс взаимодействия H_2 и Cl_2 инициироваться под действием рентгеновского излучения?

12.49. Почему формулу плавиковой кислоты записывают как HF и как H_2F_2?

12.50. В чем заключается своеобразие химических связей в ионе HF_2^-? Почему малостабильны ионы HCl_2^-?

12.51. Почему жидкий фтороводород не проводит электрический ток, а раствор фтороводорода в воде и раствор фторида калия во фтороводороде проводят?

12.52. Какие частицы присутствуют в растворах серной, хлорной, азотной кислот, если растворителем их является жидкий фтороводород?

12.53. Чем объяснить, что электролитическая и термическая диссоциации молекул HF характеризуются разным по знаку энергетическим эффектом:

$$HF\,(р) = H^+\,(р) + F^-\,(р) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -13{,}33 \text{ кДж/моль};$$
$$HF\,(г) = H\,(г) + F\,(г) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 561{,}4 \text{ кДж/моль?}$$

12.54. Построить график зависимости степени ионности химической связи в молекулах галогеноводородов от разности электроотрицательности галогена и водорода, если известно, что степень ионности связи в HF, HCl, HBr и HI соответственно равна 60; 20; 11 и 4 %. Проанализировать полученную зависимость.

12.55. Сосуд заполнили сухим хлороводородом при нормальных условиях, затем горло сосуда опустили в воду, и вода по мере растворения хлороводорода заполнила целиком сосуд. Вычислить массовую долю HCl в полученном растворе.

12.56. Используя термодинамические характеристики, вычислить приблизительно температуру, начиная с которой становится возможной реакция получения хлороводорода согласно уравнению

$$2Cl_2 + 2H_2O\,(г) = 4HCl + O_2.$$

Как будет влиять повышение температуры и давления на смещение этого равновесия?

12.57. Как изменится давление в системе, первоначально содержащей бромоводород и кислород, если к моменту наступления равновесия

$$4HBr\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O\,(г) + 2Br_2\,(г)$$

прореагировало 10 % исходного количества кислорода,

а равновесные концентрации $[HBr] = 0{,}6$ моль/л; $[O_2] = 0{,}36$ моль/л?

12.58. По энергиям связей H—H, Cl—Cl и стандартной энтальпии образования HCl определить энергию связи H—Cl. Сравнить полученную величину с табличным значением. Объяснить возможные причины различия.

12.59. Используя термодинамические данные, оценить, обратимы ли в стандартных условиях реакции:

$$Г_2 + H_2 = 2HГ \ (Г = F, Cl, Br, I).$$

12.60. При 298 К константа равновесия реакции

$$H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г)$$

равна 808. Вычислить процент разложения HI при этих условиях.

12.61. При некоторой температуре плотность фтороводорода по водороду равна 14. Считая, что при этой температуре фтороводород состоит из молекул HF и $(HF)_2$, вычислить процентное содержание этих форм.

12.62. Вычислить pH 0,1 *М* растворов HF, HCl, HBr, HI. Нужно ли для получения ответа проводить 4 отдельных расчета?

12.63. Вычислить pH раствора, полученного при растворении в 1 л воды 1,792 л HCl (объем измерен при н. у.).

12.64. Во сколько раз необходимо разбавить раствор соляной кислоты, чтобы повысить значение pH на единицу?

12.65. Во сколько раз необходимо разбавить раствор плавиковой кислоты с pH 2, чтобы повысить значение pH на единицу?

12.66. Выпадет ли осадок, если к 200 мл 0,02 н. раствора хлорида кальция добавить 100 мл 0,1 н. раствора фтороводородной кислоты?

12.67. Сравнить растворимость иодида свинца в воде и 0,1 н. растворе иодоводородной кислоты.

12.68. В каком из хлоридов элементов II периода, LiCl, $BeCl_2$, BCl_3, CCl_4, NCl_3, Cl_2O, ClF, связь наименее полярна?

12.69. Какая структура (молекулярная, атомная, полимерная, ионная) свойственна для каждого из перечисленных галогенидов: $AlCl_3$, $BeCl_2$, CaF_2, $SiCl_4$, CsCl? Как изменяется структура этих веществ при переходе их из твердого в газообразное состояние?

12.70. Сравнить пространственное строение молекул

и ионов: BeF_2 и $[BeF_4]^{2-}$; $AlCl_3$ и $[AlCl_4]^-$; PF_5 и $[PF_6]^-$.

12.71. Чем отличается строение кристаллов фторидов и других галогенидов металлов от строения кристаллов галогеноводородов?

12.72. Почему соли галогеноводородных кислот в отличие от галогеноводородов, как правило, имеют высокие температуры плавления?

12.73. Выявить закономерность изменения температур кипения в зависимости от энергии кристаллической решетки E в ряду приведенных соединений и объяснить ее:

	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
E, кДж/моль	760,8	718,9	660,4	685,5	652	606
$T_{кип}$, °C	1440	1390	1300	1420	1380	1330

	RbCl	RbBr	RbI
E, кДж/моль	652	622,8	585,2
$T_{кип}$, °C	1380	1360	1310

12.74. Объяснить наблюдаемую закономерность в изменении стандартной энтальпии гидратации в ряду галогенид-ионов F^-, Cl^-, Br^-, I^- (соответственно —484,9; —351,1; —317,7; —280 кДж/моль).

12.75. Подвергаются ли гидролизу соли $CaCl_2$, NaBr, AlF_3, ZnI_2?

12.76. Концентрированная соляная кислота обладает восстановительными свойствами. Характерны ли восстановительные свойства для растворов ее солей?

12.77. Для каких галогенов термодинамически возможна в стандартных условиях реакция

$$4Г^- + O_2 + 2H_2O = 2Г_2 + 4OH^-?$$

12.78. Используя окислительно-восстановительные потенциалы, определить, можно ли окислить дихроматом калия в кислой среде хлорид, бромид и иодид калия.

12.79. Закончить уравнения реакций:

1) $I^- + MnO_4^- + H_2O \rightarrow MnO_2 + \ldots$
2) $Br^- + CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + \ldots$
3) $I^- + BiO_3^- + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + \ldots$

12.80. По стандартным энтальпиям образования оксидов галогенов оценить, возможен ли в стандартных условиях синтез из простых веществ следующих оксидов: F_2O; Cl_2O; ClO_2; Cl_2O_7; I_2O_5.

12.81. Почему оксиды фтора могут получаться в смеси

кислорода и фтора при тихом электрическом разряде и сильном охлаждении? Можно ли ожидать, что в аналогичных условиях будут образовываться оксиды брома, хлора?

12.82. Какую форму, угловую или линейную, имеют молекулы F_2O и Cl_2O? Объяснить различие в степени окисления атомов фтора и хлора в этих оксидах.

12.83. Взаимодействуют ли с водой и щелочами оксиды Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7, I_2O_5? Написать соответствующие уравнения реакций.

12.84. Закончить уравнения реакций:

1) $HgO + Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2 + \ldots$
2) $KClO_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + \ldots$
3) $HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow$
4) $ClO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
5) $HIO_3 \xrightarrow{t}$
6) $ClO_2 + O_3 \rightarrow$

12.85. Какие из перечисленных факторов позволяют объяснить нарастание кислотных свойств и ослабление окислительной активности в ряду $HClO$—$HClO_4$: изменение пространственной конфигурации молекул; увеличение кратности связи Cl—O; увеличение степени ионности связи H—O; ослабление прочности связи H—O; увеличение стабильности положительной степени окисления атома хлора в молекуле кислоты?

12.86. Учитывая тип гибридизации валентных орбиталей атома хлора, описать пространственное строение ионов ClO^-; ClO_2^-; ClO_3^-.

12.87. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов определить возможность восстановления $HClO_4$ до $HClO_3$; Cl_2; HCl.

12.88. При каких условиях происходит распад хлорноватистой кислоты в соответствии со следующими уравнениями:

1) $HClO = HCl + O$;
2) $2HClO = Cl_2O + H_2O$;
3) $3HClO = 2HCl + HClO_3$?

12.89. Как и при каких условиях разлагается хлорная кислота? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ней?

12.90. Какой состав имеет хлорная вода? Какие молекулы и ионы содержатся в ней? Какие процессы происходят при добавлении щелочи к хлорной воде?

12.91. Закончить уравнения реакций:

1) $HClO + H_2S \rightarrow$
2) $HClO + SO_2 + H_2O \rightarrow$
3) $HClO + KI \rightarrow$
4) $HClO_3 + HCl \rightarrow$
5) $HClO_3 + Ag \rightarrow AgClO_3 + ...$
6) $HClO_3 + Fe \rightarrow Fe(ClO_3)_3 + ..$
7) $HClO_3 \xrightarrow{t}$
8) $KClO_4 + H_2SO_4$ (конц) $\rightarrow$
9) $HClO_4 + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + ...$
10) $HClO_4 + C \rightarrow$

12.92. Сравнить pH 0,01 *М* растворов хлорноватистой, хлористой и хлорной кислот.

12.93. Вычислить степень гидролиза соли в 0,01 н. растворе гипохлорита калия и pH этого раствора.

12.94. Как изменяется устойчивость, окислительная способность и кислотные свойства в ряду кислот хлорноватистая — иодноватистая? Какие справочные данные можно использовать при составлении ответа?

12.95. В чем проявляется амфотерность гидроксидов иода?

12.96. Можно ли кристаллогидраты иодной кислоты $HIO_4 \cdot H_2O$; $2HIO_4 \cdot H_2O$ и $HIO_4 \cdot 2H_2O$ рассматривать как многоосновные кислоты H_3IO_5; $H_4I_2O_9$ и H_5IO_6?

12.97. Какие из перечисленных факторов: увеличение радиуса атома; увеличение характерного координационного числа атома; уменьшение энергии π-связи между атомами галогена и кислорода; влияние вакантных $(n-1)f$-атомных орбиталей у иода; изменение типа гибридизации валентных орбиталей атома галогена от sp^3- к sp^3d^2-, позволяют объяснить изменение состава молекул кислот от $HClO_4$ к H_5IO_6?

12.98. Как можно объяснить, что H_5IO_6 легко образует устойчивые кислые соли?

12.99. Сравнить силу кислот, окислительную способность и устойчивость молекул в рядах $HBrO$—$HBrO_3$—$HBrO_4$ и HIO—HIO_3—HIO_4.

12.100. Какова пространственная конфигурация ионов IO_3^-; IO_4^-; IO_6^{5-}?

12.101. Закончить уравнения реакций:

1) $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow$
2) $At + HClO + H_2O \rightarrow$
3) $HI + HIO_3 \rightarrow$
4) $HBrO \xrightarrow{t}$
5) $HIO + H_2S \rightarrow$
6) $HBrO + SO_2 + H_2O \rightarrow$
7) $HBrO_3 + HBr \rightarrow$
8) $HBrO_3 \xrightarrow{t}$

12.102. Как можно объяснить, что кислородсодержащие кислоты хлора, брома и иода обладают более сильными окислительными свойствами и менее устойчивы, чем соответствующие им соли?

12.103. Какие продукты образуются при взаимодей-

ствии бертолетовой соли с 1) соляной кислотой; 2) крепкой серной кислотой; 3) разбавленной серной кислотой; 4) щавелевой кислотой; 5) щавелевой кислотой в присутствии разбавленной серной кислоты? Написать уравнения реакций.

12.104. Оценить термодинамическую возможность протекания при комнатной и повышенной температурах следующих реакций:

1) $3KClO_4 + KCl = 4KClO_3$; 2) $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$.

12.105. Вычислить изменение энтальпии при стандартных условиях реакции

$$5KClO_3\,(т) + 6P\,(кр) = 5KCl\,(т) + 3P_2O_5\,(т).$$

Объяснить причины взрыва, который может происходить при ударе или растирании смеси бертолетовой соли с красным фосфором.

12.106. Сравнить гидролизуемость солей в рядах: 1) KClO—$KClO_2$—$KClO_3$—$KClO_4$; 2) KClO—KBrO—KIO.

12.107. Какова реакция среды в водных растворах солей: $Ca(ClO)_2$; $NaClO_2$; $KBrO_3$; Na_5IO_6?

12.108. Действием каких галогенов можно вытеснить бром из раствора бромида калия; раствора бромата калия?

12.109. При пропускании хлора через раствор иодида калия раствор желтеет, а затем обесцвечивается. Что происходит при этом?

12.110. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: 1) $KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow KCl$; 2) $KI \rightarrow KIO_3 \rightarrow K_3H_2IO_6 \rightarrow KI \rightarrow I_2$?

12.111. Используя окислительно-восстановительные потенциалы систем

$IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}08$ В,
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = 1/2I_2 + 3H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}19$ В,
$IO_3^- + 5H^+ + 4e = HIO + 2H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}14$ В,
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$ $\quad E^\circ = 0{,}17$ В,

определить наиболее вероятный продукт восстановления иодат-ионов под действием сернистой кислоты в кислой среде.

12.112. Используя приведенные окислительно-восстановительные потенциалы

$$At^- \xrightarrow{0{,}3\ В} At \xrightarrow{1\ В} HAtO \xrightarrow{1{,}5\ В} AtO_3^-,$$

определить наиболее вероятный продукт окисления ионов At^- дихромат-ионами в кислой среде.

12.113. Какие из веществ, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, O_2, можно использовать для окисления бромид-ионов в кислой среде до свободного брома?

12.114. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов определить возможные продукты окисления иода в реакции

$$KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + \ldots$$

12.115. Закончить уравнения реакций:

1) $Cl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
2) $CaOCl_2 + HCl \rightarrow$
3) $Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
4) $CaOCl_2 + NaBr + HCl \rightarrow$
5) $Ca(ClO)_2 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
6) $NaClO + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \ldots$
7) $NaBr + NaBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
8) $NaIO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow$
9) $KIO_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
10) $KClO_3 + S \rightarrow$
11) $NaClO_3 + MnO_2 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + \ldots$
12) $NH_4ClO_4 + C \rightarrow CO + N_2 + Cl_2 + \ldots$

12.116. Закончить уравнения реакций:

1) $ClO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow$
2) $BrO_3^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow$
3) $ClO_3^- + S + H_2O \rightarrow$
4) $ClO^- + Cr^{3+} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + \ldots$
5) $BrO_3^- + I_2 \rightarrow$
6) $I^- + H_2O_2 \rightarrow$

12.117. В пределах каждого ряда расположить в порядке возрастания термической устойчивости следующие межгалоидные соединения: 1) ClF, ClF_3, ClF_5; 2) IF, IF_3, IF_5, IF_7; 3) ClF_5, BrF_5, IF_5; 4) FCl, $BrCl$, ICl.

12.118. Как объяснить различие в агрегатном состоянии при обычных условиях ClF, BrF, $BrCl$ (газообразные) и ICl, IBr (твердые вещества)?

12.119. Рассчитать среднюю энергию химических связей Cl—F, Br—F и I—F в молекулах ClF_3, BrF_3 и ICl_3, учитывая энергии химических связей в молекулах галогенов (см. приложение 3) и изменения энтальпии реакций:

Cl_2 (г) $+ 3F_2$ (г) $= 2ClF_3$ (г) $\quad \Delta H^\circ_{298} = -309{,}3$ кДж;
Br_2 (ж) $+ 3F_2$ (г) $= 2BrF_3$ (г) $\quad \Delta H^\circ_{298} = -627$ кДж,
I_2 (т) $+ 3Cl_2$ (г) $= 2ICl_3$ (т) $\quad \Delta H^\circ_{298} = -183{,}9$ кДж.

12.120. Стандартная энтальпия образования ClF (г) равна 55,59 кДж/моль. Воспользовавшись значениями энергии диссоциации молекул фтора и хлора, вычислить

энтальпию диссоциации ClF на атомы. Сравнить рассчитанное таким образом значение энергии связи в молекуле ClF с величиной, рассчитанной как среднее арифметическое из энергий связей в молекулах хлора и фтора. Объяснить причину различия.

12.121. Почему растворимость иода в водном растворе иодида калия выше, чем в чистой воде?

12.122. Как и почему в ряду хлор — иод сдвинуто равновесие реакции

$$I_2\,(р) + I^-\,(р) \rightleftarrows I_3^-\,(р)?$$

12.123. Написать уравнения реакций гидролиза монофторида и трифторида хлора; моноиодида хлора.

12.124. Закончить уравнения реакций:

1) $ClF + F_2 \rightarrow$
2) $ClF_3 + NaF \rightarrow$
3) $ClF_3 + Al_2O_3 \rightarrow$
4) $BrF_3 + H_2O \rightarrow$
5) $BrF_3 + SbF_5 \rightarrow$
6) $BrF_5 + H_2O \rightarrow$
7) $IF_5 + NaOH \rightarrow$
8) $IF_5 + NaF \rightarrow$
9) $IF_7 + H_2O \rightarrow$

§ 13. *p*-Элементы VI группы

13.1. Сформулировать и объяснить закономерности в изменении величин потенциалов ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду *p*-элементов VI группы.

13.2. Сформулировать и объяснить закономерность изменения устойчивости соединений элементов в высших степенях окисления их атомов по ряду кислород — полоний.

13.3. Могут ли атомы кислорода иметь положительные степени окисления: +1; +2; выше чем +2?

13.4. С учетом величин потенциалов ионизации и сродства к электрону сделать вывод, какого типа связи, ионные, полярные, ковалентные, наиболее характерны для *p*-элементов VI группы.

13.5. Какая форма, катионная или анионная, характерна для *p*-элементов VI группы в разных степенях окисления их атомов? Как изменяется склонность к образованию соединений в той или иной форме для этих элементов по группе?

13.6. Могут ли ионы O^{2-}, S^{2-}, O^-, S^- существовать в газообразном состоянии и входить в решетку твердых оксидов и сульфидов? При ответе учесть величины сродства к первому и второму электронам, которые равны для кислорода 1,48 и —7,3 эВ; для серы 2,07 и —3,4 эВ.

13.7. Чем можно объяснить наблюдаемую закономерность в изменении энергии связи между одинаковыми атомами Э—Э в ряду кислород — теллур: 138 (O—O), ~213 (S—S), ~184 (Se—Se), ~138 (Te—Te) кДж/моль?

13.8. Чем объяснить склонность серы к образованию гомоцепей, что малохарактерно для кислорода?

13.9. В каких условиях могут существовать двухатомные молекулы кислорода, серы, селена и теллура? Чем объяснить различие в устойчивости O_2 и остальных молекул?

13.10. В молекуле O_2 имеются неспаренные электроны. Почему у кислорода отсутствует склонность к образованию частиц $(O_2)_2$ и $(O_2)_n$ (частицы состава $(O_2)_2$ обнаружены лишь в жидком кислороде)?

13.11. Используя приведенные данные, оценить склонность атомов серы к образованию полимерных структур:

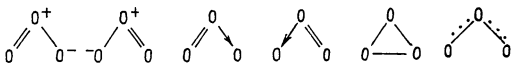
	S (ромб)	S (монокл)	S_8 (г)	S_4 (г)	S_2 (г)	S (г)
$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	0	0,29	125,4	132,7	129,6	272,5

13.12. Объяснить наблюдаемую закономерность в изменении температур плавления и кипения простых веществ в ряду кислород — полоний. Почему температуры плавления и кипения серы значительно выше соответствующих температур для кислорода? Почему при переходе от фтора к хлору не наблюдается такого сильного различия в температурах плавления и кипения?

13.13. Как изменяются электрические свойства простых веществ в ряду кислород — полоний? Какие из этих веществ обладают свойствами полупроводников?

13.14. В природном кислороде атомное отношение изотопов $^{16}O:^{17}O:^{18}O = 3500:1:5$. Какова атомная масса природного кислорода?

13.15. Чем обусловлена аллотропия кислорода? Проанализировать возможность использования для описания структуры молекулы озона следующих структурных формул:



Какой или каким из них Вы отдадите предпочтение?

13.16. Какие известны аллотропные и полиморфные модификации серы?

13.17. Как можно получить кислород в атомарном состоянии? При каких условиях он может существовать?

13.18. Известно, что при быстром охлаждении расплавов серы и селена образуются аморфные твердые вещества, причем аморфная сера значительно легче кристаллизуется, чем аморфный селен. Кислород в отличие от серы и селена не может находиться в аморфном состоянии, как бы быстро ни охлаждали его до твердого состояния. Объяснить эти факты.

13.19. Как изменяется реакционная способность простых веществ в ряду кислород — теллур? В реакциях какого типа способны участвовать эти вещества?

13.20. Какой вывод можно сделать на основании приведенных данных:

$1/2O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}23$ В,
$S + 2H^+ + 2e = H_2S$ $\quad E^\circ = 0{,}14$ В;
$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$ $\quad E^\circ = -0{,}36$ В,
$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$ $\quad E^\circ = -0{,}69$ В?

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

13.22. Может ли озон существовать в воздухе, содержащем в значительной концентрации NO, CO_2, H_2S? Какие загрязнения в атмосфере способны угрожать существованию ее озонового слоя?

13.23. Рассмотреть схему процесса электрохимического получения кислорода. Можно ли получить кислород путем электролиза растворов солей, кислот, щелочей?

13.24. Для процесса

$$3O_2\,(г) = 2O_3\,(г) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 285{,}1 \text{ кДж}$$

во всем возможном интервале температур $\Delta G > 0 (\Delta H > > 0,\ \Delta S < 0)$. Объяснить возможность превращения кислорода в озон при облучении и электрическом разряде.

13.25. На основании приведенных данных сформулировать закономерности в изменении окислительной способности O_3, O_2 и O; окислительной способности O_2 в разной среде:

	E°, В
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+$ (10^{-7} моль/л) $+ 4e = 2H_2O$	0,82
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$O_3 + 2H^+ + 2e = H_2O + O_2$	2,07
$O + 2H^+ + 2e = H_2O$	2,42

13.26. Закончить уравнения реакций:

1) $O_3 + PbS \rightarrow$
2) $O_3 + KI + H_2O \rightarrow$
3) $O_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 + ..$
4) $O_3 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$
5) $O_3 + MnO_2 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + ...$
6) $Te + HClO_3 \rightarrow$
7) $Se + NaOH \rightarrow$
8) $S + Ba(OH)_2 \rightarrow$
9) $Se + HNO_3 \rightarrow$
10) $Po + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow$

13.27. Учитывая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O \qquad E^\circ = 0{,}96\ В;$$
$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O \qquad E^\circ = 0{,}36\ В,$$

сделать вывод о том, может ли сера окисляться азотной кислотой до серной кислоты.

13.28. Проанализировать причины изменения эффективного заряда атома кислорода в рядах оксидов:

1)	$\overset{-0,8}{Li_2O}$	$\overset{-0,35}{BeO}$	$\overset{-0,24}{B_2O_3}$	$\overset{-0,11}{CO_2}$	$\overset{-0,05}{N_2O_5}$		
2)	$\overset{-0,81}{Na_2O}$	$\overset{-0,35}{MgO}$	$\overset{-0,31}{Al_2O_3}$	$\overset{-0,23}{SiO_2}$	$\overset{-0,13}{P_2O_5}$	$\overset{-0,06}{SO_3}$	$\overset{-0,01}{Cl_2O_7}$.

Какую зависимость между величиной эффективного заряда на атоме кислорода и кислотно-основным характером оксида можно проследить?

13.29. Используя стандартные энергии Гиббса образования веществ, охарактеризовать закономерность в изменении термической устойчивости гидридов ряда вода — теллуроводород. Как можно объяснить наблюдаемую закономерность с позиций структурной химии?

13.30. Используя значения $\Delta G_{f\ 298}^\circ$, оценить возможность получения гидридов *p*-элементов VI группы при взаимодействии простых веществ в обычных условиях. Возможен ли синтез гидридов $H_2Э$ из простых веществ при высокой температуре? Предложить общий метод получения халькогеноводородов.

13.31. Как можно объяснить закономерность в изменении величин валентного угла в молекулах $H_2Э$ в ряду H_2O—H_2Te?

13.32. Проанализировать причины, обусловливающие изменение температур кипения в ряду халькогеноводородов. Какие физические свойства, кроме температуры кипения, изменяются сходным образом в рассматриваемом ряду гидридов?

13.33. Сравнить окислительно-восстановительные свойства халькогеноводородов в газообразном состоянии

и в водных растворах. Могут ли вода и халькогеноводородные кислоты выступать в роли окислителей?

13.34. Почему вода является лучшим растворителем неорганических соединений, чем жидкий сероводород?

13.35. Иногда увеличение кислотности в ряду H_2O—H_2Te объясняют следующим образом: при переходе от H_2O к H_2Te увеличивается радиус отрицательного иона, а чем больше последний, тем меньше энергия отрыва положительно заряженного иона водорода от молекулы и тем в большей степени идет диссоциация молекул. В чем недостаток подобного объяснения? Как правильнее объяснить характер изменения кислотности в ряду H_2O—H_2Te?

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

13.37. Почему при переходе вода жидкая — лед плотность понижается, в то время как для большинства других веществ процесс затвердевания сопровождается увеличением плотности?

13.38. Чем объяснить, что разные вещества образуют клатраты одинакового состава (например, $Ar \cdot 6H_2O$; $CH_4 \cdot 6H_2O$; $Cl_2 \cdot 6H_2O$ и т. д.)?

13.39. Какие из перечисленных факторов определяют более высокую по сравнению с кислородом и водородом температуру кипения воды: молекула воды угловая, валентный угол равен 104,5°; молекула воды полярна; в молекуле воды две химические связи; между молекулами воды образуются водородные связи; молекула воды трехатомна?

13.40. Сгруппировать по типам реакций приведенные схемы уравнений реакций, протекающих с участием воды:

$Cr^{2+} + H_2O \rightarrow$
$Cr^{3+} + H_2O \rightarrow$
$Ni^{3+} + H_2O \rightarrow$
$Ti^{4+} + H_2O \rightarrow$
$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow$
$PCl_5 + H_2O \rightarrow$
$F_2 + H_2O \rightarrow$
$NH_3 + H_2O \rightarrow$
$CN^- + H_2O \rightarrow$
$SiF_4 + H_2O \rightarrow$
$Ar + H_2O \rightarrow$
$NaCl + H_2O \rightarrow$
$Cl_2 + H_2O \rightarrow$
$CO_2 + H_2O \rightarrow$
$[Fe(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow$
$H^+ + H_2O \rightarrow$
$H^- + H_2O \rightarrow$
$OH^- + H_2O \rightarrow$

13.41. Синтез веществ в водном растворе может осложняться за счет протекания с участием воды — растворителя процессов гидратации, гидролиза, комплек-

сообразования, окисления и восстановления, коллоидообразования. Какие из этих процессов могут протекать в случае проведения реакций:

1) $Ni\,(т) + Cl_2\,(г) \rightarrow NiCl_2\,(т)$,
2) $Co^{3+}\,(р) + NH_3\,(р) \rightarrow Co\,(OH)_3\,(т)$,
3) $Pb^{2+}\,(р) + CO_3^{2-}\,(р) \rightarrow PbCO_3\,(т)$,
4) $Al^{3+}\,(р) + OH^-\,(р) \rightarrow Al\,(OH)_3\,(т)$;
5) $Al^{3+}\,(р) + S^{2-}\,(р) \rightarrow Al_2S_3\,(т)$?

13.42. Проанализировав термодинамическую возможность в стандартных условиях и при повышенной температуре реакций:

1) $H_2\,(г) + O_2\,(г) = H_2O_2\,(ж)$, 4) $2H_2O\,(ж) + O_2\,(г) = 2H_2O_2\,(ж)$;
2) $3H_2\,(г) + 2O_3\,(г) = 3H_2O_2\,(ж)$;
3) $H_2\,(ж) + O_2\,(ж) = H_2O_2\,(ж)$, 5) $2H_2O_2\,(ж) = 2H_2O\,(ж) + O_2\,(г)$,

сделать вывод о возможности синтеза пероксида водорода из простых веществ.

13.43. Как можно получить пероксид водорода электрохимическим способом? Назвать несколько лабораторных способов его получения.

13.44. Чем обусловлена неустойчивость пероксида водорода? Привести термодинамическое обоснование. Почему разбавленные растворы пероксида водорода более устойчивы, чем концентрированные?

13.45. Пероксид водорода в обычных условиях — жидкость, имеет сравнительно высокую температуру кипения, хорошо смешивается с водой, является хорошим ионизирующим растворителем. Какие из перечисленных факторов обусловливают эти свойства пероксида водорода: молекулярная масса H_2O_2 равна 19, дипольный момент молекулы $0{,}699 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; $\Delta H^\circ_{f\,298\,H_2O_2\,(ж)} = -186{,}85$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_{f\,298\,H_2O_2\,(г)} = -120{,}26$ кДж/моль; молекула имеет сложную пространственную конфигурацию; молекулы образуют межмолекулярные водородные связи?

13.46. На основании окислительно-восстановительных потенциалов систем

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ $\quad E^\circ = 1{,}77$ В,
$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ $\quad E^\circ = 0{,}68$ В

сопоставить окислительную и восстановительную способность пероксида водорода.

13.47. Как доказать, что пероксид водорода является слабой кислотой?

13.48. К каким классам химических соединений можно отнести пероксиды Na_2O_2, BaO_2, ZnO_2?

13.49. Может ли реагировать пероксид водорода со следующими веществами: AgI, KF, $CaSO_4$, K_2SO_3, $Mg(ClO_4)_2$?

13.50. Закончить уравнения реакций:

1) $BaO_2 + H_3PO_4 \rightarrow$
2) $H_2O_2 + NaI \rightarrow$
3) $H_2O_2 + PbS \rightarrow$
4) $Na_2O_2 + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $H_2O_2 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$
6) $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + ...$
7) $H_2O_2 + MgI_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
8) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + .$
9) $H_2O_2 + As_2S_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_3AsO_4 + ...$
10) $H_2O_2 + O_3 \rightarrow$

13.51. Привести примеры пероксокислот и написать их структурные формулы. Как можно объяснить, что не все элементы образуют пероксокислоты?

13.52. Можно ли для получения сероводорода использовать реакции взаимодействия сульфидов с азотной кислотой; уксусной кислотой?

13.53. Какой из осушителей, концентрированная серная кислота, твердая щелочь или безводный хлорид кальция, можно использовать для осушения сероводорода?

13.54. Написать уравнения реакций окисления воздухом газообразного и растворенного в воде сероводорода. Отличаются ли продукты окисления?

13.55. Какой продукт получится, если через разбавленный раствор аммиака длительное время пропускать сильную струю сероводорода? Изменится ли состав продукта, если затем к раствору добавить концентрированный раствор аммиака?

13.56. Растворимость сероводорода в 100 г воды при температуре 20 °С составляет 0,447 г. Вычислить pH насыщенного раствора сероводорода ($\rho \sim 1$ г/см^3).

13.57. Учитывая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, оценить возможность использования гидридов H_2S, H_2Se и H_2Te в качестве восстановителей в процессе $Fe^{2+} \rightarrow Fe$. Какие продукты образуются при пропускании сероводорода в раствор сульфата железа (II)?

13.58. Какие процессы происходят на инертных электродах при электролизе водных растворов сульфида калия и сульфида аммония?

13.59. Подвергаются ли гидролизу следующие соли: CaS, KHS, Na_2Se, CuS, HgS? Как зависит гидролизуемость этих солей от их растворимости?

13.60. Какие из сульфидов, Al_2S_3, Cr_2S_3, Na_2S, ZnS, PbS, в растворе подвергаются гидролизу? Почему не все сульфиды, в состав которых входят многозарядные катионы (т. е. соли слабых оснований), гидролизуются в растворе?

13.61. При каких из рассматриваемых условий может быть получен сульфид алюминия: при сливании разбавленных растворов солей алюминия и щелочного сульфида; при сливании концентрированных растворов тех же солей; при сливании концентрированных охлажденных растворов тех же солей; при сплавлении порошка алюминия и серы; при пропускании сероводорода в раствор соли алюминия?

13.62. В результате пропускания углекислого газа через раствор соли, содержащей серу, выделился газ, при действии которого на раствор соли свинца образуется осадок, плохо растворимый в кислотах. Какова химическая природа исследуемой соли?

13.63. При действии на три соли одной и той же кислоты равными количествами соляной кислоты выделился один и тот же газ в объемном отношении 1:2:4. Соли какой кислоты взяты? Возможны ли варианты ответа?

13.64. Используя необходимые справочные данные (какие?), объяснить, почему приведенные равновесия смещены в разные стороны:

$$FeS\,(т) + 2H^+\,(р) \rightleftharpoons Fe^{2+}\,(р) + H_2S\,(г);$$
$$CuS\,(т) + 2H^+\,(р) \rightleftharpoons Cu^{2+}\,(р) + H_2S\,(г).$$

13.65. Чем объяснить, что многие сульфиды тяжелых металлов имеют непостоянный состав?

13.66. Как объяснить уменьшение ширины запрещенной зоны в ряду халькогенидов цинка: 3,2 (ZnS); 2,8 (ZnSe); 2,2 (ZnTe) эВ?

13.67. Соединение селена Ag_2Se сопутствует природным сульфидам. С целью получения селена на смесь действуют вначале нитратом натрия и серной кислотой, а затем пропускают сернистый газ. Написать уравнения протекающих при этом реакций.

13.68. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + .$
2) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + HCl\ (разб) \rightarrow CrCl_3 + ...$
3) $K_2Se + NaBiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + ...$
4) $Na_2Te + H_2SO_4\ (конц) \rightarrow$
5) $Na_2S + H_2SO_4\ (конц) \rightarrow$
6) $Al_2Te_3 + H_2O \rightarrow$

13.69. Как объяснить, что соединения серы состава H_2S_n ($n > 2$) более устойчивы, чем аналогичные соединения кислорода, селена и теллура? Написать структурную формулу молекулы $H_2Э_n$.

13.70. Одинаковы ли продукты, образующиеся при введении раствора пентасульфида натрия в концентрированную соляную кислоту и при обратном порядке смешивания растворов этих веществ?

13.71. Как осуществить следующие превращения:

$$S \rightarrow H_2S \rightarrow (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2S_n \rightarrow H_2S_n \rightarrow H_2S \rightarrow S?$$

13.72. Закончить уравнения реакций:

1) $Ca(OH)_2 + ... \rightarrow CaS_4 + ...$
2) $H_2S_2 + O_2 \rightarrow$
3) $Na_2S_2 + SnS \rightarrow$
4) $(NH_4)_2S_2 + H_2SO_4\ (конц) \rightarrow$
5) $Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
6) $Na_2S_3 + NaClO_3 + H_2O \rightarrow$
7) $(NH_4)_2S_5 + HNO_3\ (конц) \rightarrow$
8) $Na_2S_5 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + . .$
9) $CaS_3 + KClO + H_2O \rightarrow$
10) $BaS_4 + O_3 + H_2O \rightarrow$

13.73. Объяснить, почему в ряду диоксидов SO_2, SeO_2, TeO_2 растет энтальпия сублимации (соответственно 33,4; 96,1 и 259,2 кДж/моль).

13.74. Чем обусловлена полимерная структура диоксидов селена и теллура?

13.75. Как и почему изменяются в ряду SO_2—PoO_2 кислотный характер оксидов и их окислительно-восстановительные свойства?

13.76. Какие из диоксидов в ряду SO_2—PoO_2 взаимодействуют с водой в соответствии со схемой

$$ЭO_2 + H_2O = H_2ЭO_3?$$

13.77. Какие типы химических реакций характерны для сернистого газа? Написать уравнения соответствующих реакций.

13.78. Закончить уравнения реакций:

1) $TeO_2 + KOH \rightarrow$
2) $TeO_2 + HI \rightarrow$
3) $PoO_2 + HNO_3 \rightarrow$
4) $SO_2 + HNO_3 \rightarrow$
5) $SO_2 + SeO_2 \rightarrow$
6) $H_2S + SO_2 \rightarrow$
7) $SO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
8) $SO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
9) $SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
10) $FeS_2 + O_2 \rightarrow$

13.79. Можно ли для осушения сернистого газа использовать концентрированную серную кислоту, щелочь, натронную известь?

13.80. Вычислить, используя соответствующие термодинамические характеристики соединений, константу равновесия реакции

$$NO_2\,(г) + SO_2\,(г) = NO\,(г) + SO_3\,(г)$$

в стандартных условиях и оценить полноту превращения веществ.

13.81. Какими способами, увеличением давления в системе, повышением температуры, введением катализатора, увеличением концентрации кислорода, увеличением концентрации диоксида серы, можно увеличить выход SO_3 в реакции

$$2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г) \quad \Delta H^\circ = -196{,}5 \text{ кДж?}$$

13.82. Оценить термодинамическую возможность окисления в стандартных условиях диоксида серы в триоксид под действием озона.

13.83. По величинам стандартной энергии Гиббса образования газообразных диоксида и триоксида серы, соответственно равным —299,7 и —369,9 кДж/моль, следует допустить, что при окислении серы предпочтительнее образование триоксида. Как объяснить, что в реальных условиях окисления серы образуется сернистый газ, а не SO_3?

13.84. Чем можно объяснить, что в обычных условиях мономерные молекулы SO_3 неустойчивы (легко идет процесс их полимеризации)? Написать структурную формулу молекулы $(SO_3)_3$. Что обусловливает возможность образования двух модификаций твердого триоксида серы (стекловидной и асбестовидной)?

13.85. Исходя из термодинамических данных, оценить, какой из оксидов, SO_2 или SO_3, обладает бóльшим сродством к воде?

13.86. Какова молярная концентрация и pH раствора сернистой кислоты, полученной растворением в 100 мл воды сернистого газа, выделившегося при взаимодействии 3,2 г меди с концентрированной серной кислотой?

13.87. Какова массовая доля сернистой кислоты в растворе, полученном при растворении 1,12 л сернистого газа (объем измерен при н. у.) в 200 мл воды? Вычислить pH этого раствора ($\rho = 1$ г/см^3), учитывая лишь первую стадию диссоциации кислоты.

13.88. Почему в выражение для первой константы диссоциации сернистой кислоты входит концентрация растворенного сернистого газа:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3 + SO_2]}?$$

13.89. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O \quad E^\circ = 0{,}17 \text{ В};$$
$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O \quad E^\circ = 0{,}74 \text{ В},$$

оценить возможность окисления сернистой кислоты селенистой; сернистого газа в растворе диоксидом селена.

13.90. С учетом окислительно-восстановительных потенциалов определить, могут ли сосуществовать в растворе H_2SeO_3 и KI; H_2SeO_3 и H_2Se; H_2SeO_3 и I_2.

13.91. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза K_2SO_3 и Rb_2TeO_3.

13.92. Какая соль в каждой из пар гидролизуется сильнее: Na_2SO_3 или $NaHSO_3$; Na_2SO_3 или Na_2SeO_3; Na_2SO_3 или Na_2S?

13.93. Какова реакция среды в растворах $NaHSO_3$ и NaHS? Ответ подтвердить расчетом.

13.94. Закончить уравнения реакций:

1) $K_2SO_3 + O_2 \rightarrow$
2) $Na_2SO_3 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $H_2SeO_3 + HClO_3 \rightarrow$
5) $H_2SeO_4 + HCl \rightarrow$
6) $Na_2SeO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow$
7) $Na_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

13.95. Охарактеризовать пространственную конфигурацию молекулы серной кислоты и сульфат-иона.

13.96. Какова природа связей в гидратах $H_2SO_4 \cdot nH_2O$?

13.97. Объяснить различие в окислительных свойствах растворов серной кислоты, концентрированной и разбавленной, и сульфатов. Сравнить продукты взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с цинком.

13.98. Как можно объяснить, что сера и селен (VI) не образуют ортогидраты, т. е. кислоты, по составу аналогичные H_6TeO_6?

13.99. В каких условиях возможны реакции, протекающие согласно схемам:

1) $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$,
2) $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$;
3) $2H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^-$,
4) $H_2SO_4 + HClO_4 = H_3SO_4^+ + ClO_4^-$;
5) $H_2SO_4 + HNO_3 = NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$?

13.100. Какие химические реакции лежат в основе контактного и нитрозного методов получения серной кислоты? Рассмотреть термодинамические и кинетические особенности протекания этих реакций.

13.101. Почему при производстве серной кислоты оксид серы (VI) поглощается не водой, а крепкой серной кислотой?

13.102. Старый промышленный метод получения соляной кислоты основывался на реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с поваренной солью. Можно ли серную кислоту получить, действуя соляной кислотой на сульфат натрия?

13.103. Олеум перевозят в железных цистернах. Можно ли заменить их свинцовыми или медными? Почему олеум не растворяет железо? Какой состав имеет олеум?

13.104. Чем объясняется сильное водоотнимающее действие концентрированной серной кислоты?

13.105. Вычислить молярность, нормальность и моляльность 4,7 %-ного раствора ($\rho = 1{,}03$ г/см^3) серной кислоты.

13.106. В 1018 г воды растворили 80 г оксида серы (VI). Вычислить все известные концентрации полученного раствора.

13.107. Смешали серную кислоту и воду в молярном отношении 1:1. Вычислить моляльность раствора и молярный процент H_2SO_4.

13.108. Сколько мл 50 %-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}4$ г/см^3) необходимо взять для приготовления 500 мл 0,5 н. раствора?

13.109. Составить алгоритм химических операций, которые следует выполнить при приготовлении раствора серной кислоты некоторой молярной концентрации, исходя из ее концентрированного раствора.

13.110. Почему при проведении окислительно-восстановительных реакций в кислой среде подкисление чаще всего осуществляется с помощью серной, а не соляной или азотной кислот?

13.111. Почему для осаждения сульфата бария не рекомендуется использовать концентрированную серную кислоту?

13.112. Выведите общую формулу для проведения расчетов типа: сколько граммов бария останется в растворе после осаждения сульфата бария, если к A мл a %-ного раствора (плотность равна ρ_1 г/см^3) хлорида

бария добавить B мл b %-ного раствора (плотность равна ρ_2 г/см^3) сульфата натрия.

13.113. Можно ли получать селеновую кислоту способами, аналогичными промышленным способам получения серной кислоты?

13.114. Как можно объяснить, что селеновая кислота обладает более сильно выраженными окислительными свойствами, чем серная и теллуровая? Сравнить их отношение к концентрированной HCl. Однотипна ли с установленной для кислот закономерность в изменении окислительно-восстановительных свойств в ряду оксидов SO_3—TeO_3?

13.115. Как можно объяснить структурное сходство теллуровой H_6TeO_6 и иодной H_5IO_6 кислот, а также их солей, например Na_6TeO_6 и Na_5IO_6?

13.116. Закончить уравнения реакций:

1) H_2SO_4 (конц) + Mg → H_2S +...
2) H_2SO_4 (конц) + KCl →
3) H_2SO_4 (конц) + KI →
4) H_2SeO_4 + Au →
5) H_2SeO_4 + HCl →
6) $H_6TeO_6 \xrightarrow{t}$
7) $TeO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_6TeO_6$ +...
8) H_2SeO_4 + Zn →

13.117. Какие процессы происходят при постепенном нагревании следующих кристаллических веществ на воздухе: $FeSO_4$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$; $NaHSO_4$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$? Отличаются ли по характеру от рассмотренных процессы, протекающие при нагревании этих солей в атмосфере азота?

13.118. Можно ли получить сульфат бария из сульфита, используя реакцию обмена в растворе?

13.119. Охарактеризовать общие условия образования дисерной (пиросерной) кислоты.

13.120. Какие процессы происходят при нагревании гидросульфата калия; смеси сульфата калия с серной кислотой?

13.121. Закончить уравнения реакций:

1) Zn + $H_2S_2O_7$ → H_2S +...
2) Mg + $H_2S_2O_7$ → S +...
3) $K_2S_2O_7 + Al_2O_3 \xrightarrow{t}$
4) $H_2S_2O_7 + H_2O$ →

13.122. Какие продукты получаются при электролизе растворов разбавленной и концентрированной серной кислоты; разбавленного раствора сульфата; насыщенного раствора гидросульфата калия?

13.123. Можно ли окислить серную кислоту до пероксодисерной действием озона? Для ответа использовать следующие данные:

$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$ $E^\circ = 2{,}05$ В,

$O_3 + 2e + 2H^+ = H_2O + O_2$ $E^\circ = 2{,}07$ В

13.124. Можно ли назвать гидролизом следующие процессы:

1) $H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$;
2) $H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$;
3) $H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$;
4) $H_2SO_4 \cdot nSO_3 + nH_2O = (n+1)H_2SO_4$?

13.125. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства пероксокислот серы и пероксосульфатов, учитывая степени окисления атомов и окислительно-восстановительные потенциалы соответствующих систем.

13.126. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2SO_5 + KI \rightarrow$
2) $K_2S_2O_8 + K_2S_2 + H_2O \rightarrow$
3) $K_2S_2O_8 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow$
4) $H_2S_2O_8 + CaBr_2 \rightarrow$
5) $Na_2S_2O_8 + FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$

13.127. Закончить уравнения реакций в ионной форме:

1) $S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + \ldots$
2) $S_2O_8^{2-} + Cr^{3+} + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + \ldots$
3) $HSO_5^- + S^{2-} \rightarrow$
4) $HSO_5^- + S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow$
5) $HSO_5^- + Br^- + H^+ \rightarrow \ldots$

13.128. Рассмотреть особенности строения тиосульфат-иона и его пространственную конфигурацию. На каких свойствах тиосульфата натрия основано его практическое применение?

13.129. Как различить следующие соли: Na_2S, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_8$, Na_2SO_4?

13.130. Закончить уравнения реакций:

1) $Na_2SO_3 + S \rightarrow$
2) $H_2S + SO_2 + NaOH \rightarrow$
3) $Na_2S_2 + O_2 \rightarrow$
4) $Na_2S_2O_3 + HCl \rightarrow$
5) $Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
6) $K_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
7) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow$

13.131. Закончить уравнения реакций:

1) $S_2O_3^{2-} + ClO^- + OH^- \rightarrow$
2) $S_2O_3^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \ldots$
3) $S_2O_3^{2-} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow$

13.132. Чем можно объяснить, что для селена и теллура неизвестны соединения типа тиосульфатов?

13.133. Написать общую для молекул политионовых кислот структурную формулу.

13.134. Написать структурные формулы молекулы гидросернистой кислоты и ее аниона. Определить степень окисления в них атомов серы и охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства кислоты и ее солей.

13.135. Какие из перечисленных кислот серы, $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_6O_6$, $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_2O_8$, можно отнести к числу изополикислот?

13.136. Закончить уравнения реакций:

1) $Na_2S_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow$
2) $MnO_2 + SO_2 \rightarrow$
3) $BaS_2O_6 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $Na_2S_2O_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $K_2S_4O_6 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
6) $Na_2S_5O_6 + O_3 + H_2O \rightarrow$

13.137. Закончить уравнения реакций:

1) $S_4O_6^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
2) $S_4O_6^{2-} + Zn + H^+ \rightarrow$
3) $S_3O_6^{2-} + Cl_2 + OH^- \rightarrow$
4) $S_2O_4^{2-} + ClO^- + H_2O \rightarrow$

13.138. Как осуществить превращения:

$$S \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 \rightarrow Na_2SO_4?$$

13.139. Чем можно объяснить, что максимальная степень окисления серы в различных бинарных галогенидах неодинакова? Сравнить: SF_6, SCl_4, S_2Br_2.

13.140. Охарактеризовать наиболее вероятные состояния гибридизации атомов серы в молекулах SF_6, SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 и пространственную конфигурацию этих молекул.

13.141. Какие из перечисленных галогенидов обладают свойствами галогеноангидридов: SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, SF_6, $PoCl_2$? Написать уравнения реакций, подтверждающих наличие этих свойств.

13.142. Чем обусловлена химическая инертность гексафторида серы? Сравнить отношение SF_6, SeF_6 и TeF_6 к воде.

13.143. Чем объяснить, что в обычных условиях сера не взаимодействует с фтором, хотя $\Delta G^\circ_{f\,298\,SF_6} = -300{,}96$ кДж/моль?

13.144. Для какого или каких соединений типа $ЭГ_6$ (Э = S, Se, Te; Г = F, Cl, Br, I) возможно взаимодействие по схеме $ЭГ_6 + 2Г^- = [ЭГ_8]^{2-}$?

13.145. Проявление какого эффекта можно ожидать, если в водный раствор перманганата калия внести диоксодихлорид серы?

13.146. Закончить уравнения реакций:

1) $PCl_5 + SO_2 \rightarrow$
2) $SO_2 + Cl_2 \rightarrow$
3) $SO_3 + HCl \rightarrow$
4) H_2SO_4 (конц) $+ PCl_5 \rightarrow$
5) $SeCl_2 + H_2O \rightarrow Se + H_2SeO_3 + \ldots$
6) $TeI_4 + KI \rightarrow$
7) $PoCl_4 + KCl \rightarrow$

§ 14. *p*-Элементы V группы

14.1. С учетом электронной структуры внешнего слоя атомов рассмотреть возможные валентные состояния и степени окисления атомов *p*-элементов V группы.

14.2. Как в рамках теории ВС согласовать валентные возможности азота и степени окисления его атомов в N_2O, N_2O_4, N_2O_5, HNO_3, NO_3^-, HN_3?

14.3. Стабильность соединений *p*-элементов V группы в высшей степени окисления их атомов понижается в ряду фосфор — висмут, но производные сурьмы (V) более устойчивы, чем аналогичные соединения мышьяка. Объяснить наблюдаемую закономерность. Сравнить в этом плане *p*-элементы V—VII групп. Можно ли наблюдаемую закономерность расценивать как проявление вторичной периодичности свойств элементов?

14.4. Чем объяснить увеличение координационного числа от 4 у азота (максимальное) и фосфора (наиболее характерное) до 6 у сурьмы?

14.5. С учетом первых трех потенциалов ионизации азота (14,5; 29,6; 47,4 эВ) и суммарного значения сродства атома азота к трем электронам (—23,7 эВ) охарактеризовать склонность атомов азота к образованию в составе химических соединений ионов N^{3+} и N^{3-}.

14.6. Охарактеризовать склонность атомов *p*-элементов V группы к образованию связей по донорно-акцепторному механизму и образованию координационных соединений.

14.7. Рассмотреть, как сказывается изменение потенциалов ионизации в ряду *p*-элементов V группы на металлических и неметаллических свойствах соответствующих простых веществ. Объяснить закономерность в изменении их температур плавления и кипения.

14.8. Сравнить закономерность изменения металлических свойств элементов в главных подгруппах V—VII групп Периодической системы.

14.9. Почему двухатомные молекулы P_2, As_2 и Sb_2 в обычных условиях нестабильны, в то время как молекулы N_2 относятся к числу наиболее устойчивых?

14.10. Какое из приведенных распределений электронов по молекулярным орбиталям соответствует невозбужденной молекуле азота:

1) $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_p \text{ св})^2 (\sigma_p \text{ св})^2 (\pi_p \text{ разр})^2]$;
2) $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_p \text{ св})^4 (\sigma_p \text{ св})^2]$;
3) $[KK(\sigma_s \text{ св})^2 (\sigma_s \text{ разр})^2 (\pi_p \text{ св})^4 (\sigma_p \text{ св})^1 (\pi_p \text{ разр})^1]$?

14.11. Почему для азота малохарактерно образование гомоцепей со связями N—N, а у фосфора такая способность проявляется (P_4, P_n)?

14.12. Используя приведенные данные, сформулировать закономерности в изменении энергии химических связей:

связь	E, кДж/моль	связь	E, кДж/моль
N—N	160,5	N—H	388
P—P	214,4	P—H	323
As—As	134,2	As—H	281
Sb—Sb	126,2	Sb—H	256
Bi—Bi	~100		

Обосновать эти закономерности. Какую закономерность в изменении энергии химических связей по группе можно предсказать для связей Э—F, Э—Cl, Э—O (Э — *p*-элемент V группы)?

14.13. Почему для азота в отличие от фосфора, мышьяка и сурьмы не характерна аллотропия?

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

	P (бел)	P_4 (г)	P (красн)	P (черн)
$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	0	58,9	−18,4	−43,1
S°_{298}, Дж/(моль · К)	44,3	279,6	22,8	22,6

14.15. Почему в стандартных условиях самопроизвольно осуществляется превращение

$$\text{P (бел)} \rightarrow \text{P (красн)} \quad \Delta H^\circ_{298} = -18{,}4 \text{ кДж/моль},$$

но не идет самопроизвольно процесс

$$\text{P (красн)} \rightarrow \text{P (черн)} \quad \Delta H^\circ_{298} = -25 \text{ кДж/моль}?$$

Как можно осуществить перевод красного фосфора в белый?

14.16. Почему белый фосфор кристаллизуется намного легче, чем красный? Почему белый фосфор плавится при более низкой температуре, чем красный?

14.17. Написать структурные формулы молекулы белого фосфора и фрагмента структуры красного фосфора. Какую пространственную конфигурацию имеет молекула белого фосфора?

14.18. Учитывая химическую природу элемента, устойчивость различных степеней окисления его атомов и их

характерные координационные числа, объяснить форму существования в природе фосфора.

14.19. Объяснить, почему при достаточно высокой температуре (1400—1600 °С) возможно протекание сильноэндотермического процесса

$$Ca_3(PO_4)_2\,(т)+5C\,(т)+3SiO_2\,(т)=3CaSiO_3\,(т)+5CO\,(г)+2P\,(г)$$
$$\Delta H^\circ_{298}=1696\ кДж.$$

Какую роль в этом процессе играет диоксид кремния и может ли протекать реакция в его отсутствие?

14.20. Можно ли для получения свободного фосфора из фосфатов использовать в качестве восстановителя углерод, магний, алюминий? Выбор восстановителя обосновать термодинамически.

14.21. Предложить общий принцип получения мышьяка, сурьмы и висмута из их природных соединений.

14.22. Как согласовать малую химическую активность свободного азота с высокой электроотрицательностью элемента, малым радиусом атома и сравнительно высокими энергиями связей, образуемых атомами азота и атомами других элементов?

14.23. Проиллюстрировать характер изменения металлических свойств простых веществ в ряду фосфор — висмут на примере взаимодействия этих веществ с азотной кислотой, концентрированной и разбавленной.

14.24. Как взаимодействуют с царской водкой фосфор и мышьяк? Можно ли отразить сущность этих процессов одним уравнением, обозначив P и As как Э?

14.25. Как по химическим и физическим свойствам отличить мышьяк от сурьмы; сурьму от висмута? Какие химические реакции лежат в основе широко используемого в практике метода открытия мышьяка?

14.26. Закончить уравнения реакций:

1) $P+NaOH\rightarrow$
2) $P+NH_4ClO_4\rightarrow N_2+Cl_2+\ldots$
3) $P+H_2O_2+NaOH\rightarrow Na_2H_2P_2O_6+\ldots$
4) $As+H_2SO_4\rightarrow$
5) $As+NaClO+H_2O\rightarrow$
6) $As+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4\rightarrow$
7) $Sb+Br_2+KOH\rightarrow$
8) $Bi+H_2SO_4\ (конц)\rightarrow$

14.27. Объяснить закономерности в изменении приведенных характеристик в ряду аммиак — стибин:

	$d_{Э-H}$, нм	$E_{Э-H}$, кДж/моль	$\Delta H^\circ_{f\ 298}$, кДж/моль	∠НЭН	$\mu_{ЭH_3}$, Кл · м
NH_3	0,101	390,4	−46,4	107,3°	$1{,}15\cdot10^{-29}$
PH_3	0,142	328,5	5,4	93,3°	$0{,}19\cdot10^{-29}$
AsH_3	0,152	279,2	66,5	92°	$0{,}07\cdot10^{-29}$
SbH_3	0,171	254,6	145	91°	$0{,}04\cdot10^{-29}$

14.28. С учетом приведенных характеристик в задаче 14.27 объяснить, почему в ряду HN_3—BiH_3 понижается устойчивость соединений, растет их реакционная способность, повышается восстановительная активность.

14.29. Почему из всех гидридов $ЭH_3$ (NH_3—BiH_3) только аммиак может быть получен путем прямого синтеза? Дать термодинамическое обоснование, сравнив в стандартных условиях и при повышенных температурах процессы синтеза NH_3 и PH_3.

14.30. Какие из указанных химических реакций могут быть положены в основу общего для всех гидридов $ЭH_3$ метода их получения:

1) $Э + H_2 \rightarrow$
2) $Me_3Э_2 + H^+ \rightarrow$
3) $Me_3Э_2 + H_2O \rightarrow$
4) $ЭГ_3 + H_2O \rightarrow$
5) $Э_2O_3 + Zn + HCl \rightarrow$
6) $ЭH_4^+ + OH^- \rightarrow$

14.31. Стандартная энергия Гиббса образования аммиака равна —16,63 кДж/моль. Вычислить константу равновесия K_P при 25 °С для реакции

$$1/2N_2\,(г) + 3/2H_2\,(г) = NH_3\,(г).$$

Сравнить полученное значение K_P с константой равновесия при 500 °С, если $K_P^{500} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$. Объяснить, учитывая значения констант, почему промышленный синтез аммиака проводится при такой температуре. Какие факторы следует учитывать при выборе условий синтеза аммиака?

14.32. Оценить термодинамическую возможность осуществления в стандартных условиях и при повышенной температуре процесса

$$2N_2 + 6H_2O = 4NH_3 + 3O_2.$$

14.33. Жидкий аммиак, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью, может использоваться как неводный растворитель. Как объяснить, что в растворе жидкого аммиака кислоты CH_3COOH и $HClO_4$ диссоциируют нацело, в то время как в водном растворе одна из кислот является слабым электролитом?

14.34. Объяснить различие в величинах энтальпий образования газообразных и растворенных в воде NH_3 и NH_4^+:

	NH_3 (г)	NH_3 (р)	NH_4^+ (г)	NH_4^+ (р)
$\Delta H_{f\ 298}^{\circ}$, кДж/моль	—45,98	—80,96	627,96	—132,96

14.35. Как согласовать встречающуюся в литературе форму записи уравнения

$$NH_3\,(г) + H_2O\,(ж) \rightleftharpoons NH_4OH\,(р) \rightleftharpoons NH_4^+\,(р) + OH^-\,(р)$$

с тем, что: 1) только часть молекул растворенного аммиака взаимодействует с молекулами воды с образованием ионов аммония и гидроксида, основное же количество молекул связывается с молекулами воды водородными связями; 2) установлено образование гидратов $HN_3 \cdot H_2O$, $2NH_3 \cdot H_2O$, $NH_3 \cdot 2H_2O$, но они не содержат ни ионов NH_4^+ и OH^-, ни дискретных молекул NH_4OH; 3) соединение NH_4OH должно было бы быть соединением ионного типа, содержащим комплексный ион NH_4^+, и в разбавленном растворе диссоциировать полностью; 4) образование NH_4OH из NH_3 и H_2O термодинамически не оправдано:

$$NH_3\,(г) + H_2O\,(ж) = NH_4OH \qquad \Delta G^\circ_{298} > 0.$$

14.36. Пятна от фруктов можно выводить «нашатырным спиртом», получаемым путем разбавления 25 %-ного раствора аммиака водою в объемном отношении 1:5. Вычислить массовую долю аммиака в таком растворе и его молярную концентрацию.

14.37. Вычислить pH 0,2 М раствора аммиака.

14.38. Вычислить pH раствора, полученного при растворении 1,12 л аммиака (н. у.) в 1 л воды.

14.39. Вычислить, как изменится pH раствора, если 1 М раствор аммиака вдвое разбавить водой.

14.40. Для приготовления раствора с pH 10 используют 0,1 М водный раствор аммиака и твердый хлорид аммония. Сколько граммов последнего потребуется для получения 1 л раствора с указанным pH? Изменением объема раствора при добавлении хлорида пренебречь.

14.41. Почему при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи к раствору, содержащему аммиак и соль аммония (буферный раствор), значение pH практически не изменяется?

14.42. Какие вещества следует использовать в качестве осушителя газообразного аммиака? Можно ли для этих целей использовать серную кислоту, безводный хлорид кальция, фосфорный ангидрид?

14.43. Используя величины стандартной энергии Гиббса образования NH_3 (—16,64 кДж/моль), NO (124,22 кДж/моль) и H_2O (—228,44 кДж/моль), оценить, какой из процессов:

$$4NH_3\,(г) + 3O_2\,(г) = 2N_2\,(г) + 6H_2O\,(г);$$
$$4NH_3\,(г) + 5O_2\,(г) = 4NO\,(г) + 6H_2O\,(г)$$

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

14.44. Какие вещества могут получиться при пропускании через раствор аммиака следующих газов: CO_2, NO_2, NO, SO_2?

14.45. Почему в отсутствие воды затрудняется взаимодействие аммиака и хлороводорода?

14.46. В каких случаях водный раствор аммиака нельзя использовать для осаждения труднорастворимых гидроксидов металлов?

14.47. Какие общие особенности молекул NH_3 и H_2O обусловливают их способность выступать в роли лигандов?

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

14.49. Привести примеры уравнений реакций диспропорционирования фосфора и его соединений.

14.50. Сравнить химические свойства фосфороводорода, сероводорода и хлороводорода. Какие сходные свойства обнаруживают эти соединения и чем они различаются?

14.51. По величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов оценить возможность использования арсина в качестве восстановителя в реакциях с иодатом калия и свободным иодом. Каковы наиболее вероятные продукты этих реакций?

14.52. Какие продукты образуются при пропускании аммиака и арсина в раствор нитрата серебра? Написать уравнения реакций. Почему получающиеся продукты неоднотипны?

14.53. Вычислить степень термической диссоциации арсина, если известно, что при его хранении в условиях постоянных температуры и давления объем газа увеличился от 50 до 62 мл. Объемом твердого мышьяка и упругостью его паров можно пренебречь.

14.54. В чем проявляется сходство в свойствах солей аммония и солей калия и рубидия? Чем это обусловлено?

14.55. Почему молекулы NH_4 в отличие от ионов NH_4^+ крайне неустойчивы?

14.56. При термическом разложении каких из перечисленных солей, хлората, бромида, карбоната, суль-

фата, фосфата, нитрита, хромата аммония, можно получить аммиак?

14.57. На основании термодинамических данных оценить, какой из двух процессов термического разложения нитрата аммония предпочтительнее в стандартных условиях:

$$NH_4NO_3\,(т) = NH_3\,(г) + HNO_3\,(г);$$
$$NH_4NO_3\,(т) = N_2O\,(г) + 2H_2O\,(г).$$

14.58. Как объяснить, что при хранении в химических лабораториях склянок с HCl и HNO_3 на их горлышках появляется белый налет, а на горлышках склянок с H_2SO_4 такой налет не образуется?

14.59. Какую среду имеют водные растворы солей NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_4$; NH_4NO_2; NH_4CH_3COO; $(NH_4)_2CO_3$; $(NH_4)_2S$? В случае необходимости при составлении ответа использовать справочные данные.

14.60. Вычислить pH 2,14 %-ного раствора хлорида аммония ($\rho \sim 1$ г/см^3).

14.61. Вычислить степень гидролиза нитрата аммония в его 0,1 *М* растворе.

14.62. Объяснить различие в устойчивости солей аммония и фосфония (NH_4F устойчив в стандартных условиях; PH_4F разлагается уже при 0 °С).

14.63. Как объяснить, что из солей фосфония устойчивы лишь производные сильных кислот: PH_4Br, PH_4I, PH_4ClO_4, PH_4HSO_4? Высказать предположение об устойчивости PH_4NO_3 (соль сильной кислоты).

14.64. Закончить уравнения реакций и указать реакции замещения, присоединения и окисления аммиака:

1) $NH_4NO_3 \xrightarrow{t}$
2) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t}$
3) $NH_3\,(г) + Ca \rightarrow$
4) $NH_3\,(ж) + Na \rightarrow$
5) $NH_3\,(г) + H_3PO_4\,(р) \rightarrow$
6) $NH_3\,(г) + CaCl_2\,(т) \rightarrow$
7) $CoCl_2 + H_2O_2 + NH_3 + NH_4Cl \rightarrow$
8) $NH_3\,(р) + CaOCl_2 \rightarrow$
9) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
10) $P + KOH \rightarrow$
11) $PH_4I + HClO_3 \rightarrow$
12) $SbH_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow$
13) $AsH_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$

14.65. Для каких из водородных соединений азота, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, NH_3, и почему характерны следующие свойства: присоединение в водном растворе ионов водорода; щелочная среда водных растворов; взаимодействие с кислотами с образованием солей; восстановительная активность в водных растворах; способность входить в роли лигандов в координационные сферы комплексов?

14.66. Закончить схемы, записав наиболее вероятные продукты:

1) $\overset{-3}{NH_3} \rightarrow$ окисление,

2) восстановление $\leftarrow \overset{-2}{N_2H_4} \rightarrow$ окисление;

3) восстановление $\leftarrow \overset{-1}{NH_2OH} \rightarrow$ окисление;

4) восстановление $\leftarrow \overset{-1,\ 0}{HN_3} \rightarrow$ окисление.

14.67. Какие из приведенных характеристик гидразина обусловливают возможность использования его в качестве горючего компонента ракетного топлива:

1) $T_{пл} = 2$ °C, $T_{кип} = 114$ °C;
2) $N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^-$ $K = 8 \cdot 10^{-7}$;
3) $N_2(г) + 2H_2(г) = N_2H_4(ж)$ $\Delta H^\circ_{298} = 50{,}16$ кДж/моль,
4) $N_2H_4(ж) + O_2(г) = N_2(г) + 2H_2O(г)$ $\Delta H^\circ_{298} = -622{,}8$ кДж/моль?

14.68. Как объяснить, что ионы $N_2H_5^+$ сравнительно устойчивы в водном растворе, а ионы $N_2H_6^{2+}$ немедленно гидролизуются?

14.69. Какие из перечисленных веществ могут получаться при добавлении гидразина к раствору соли меди (II): $Cu(OH)_2$, Cu_2O, Cu, $[Cu(N_2H_4)_2]^{2+}$?

14.70. Какой из разбавленных растворов одинаковой молярной концентрации имеет наименьшее значение pH: NH_3, NH_2OH, N_2H_4, HN_3?

14.71. Вычислить pH 0,1 *М* растворов NH_2OH и N_2H_4.

14.72. Можно ли использовать гидразин и гидроксиламин в качестве восстановителей ртути из растворов ее солей при переработке отходов ртути? Ответ составить с учетом следующих данных:

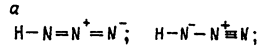
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	$E^\circ = 0{,}85$ В,
$HgO + 2H^+ + 2e = Hg + H_2O$	$E^\circ = 0{,}926$ В;
$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	$E^\circ = -1{,}16$ В;
$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^-$	$E^\circ = -3{,}04$ В;
$N_2O + 5H_2O + 4e = 2NH_2OH + 4OH^-$	$E^\circ = -1{,}05$ В;
$N_2 + 4H^+ + 2H_2O + 2e = 2NH_3OH^+$	$E^\circ = -0{,}05$ В.

14.73. Почему в ионе N_3^- обе связи азот—азот имеют одинаковую длину (0,115 нм), а в молекуле HN_3 — разную (0,113 и 0,124 нм)?

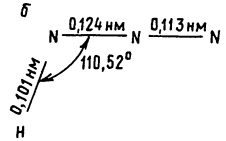
14.74. Объяснить следующий факт. Два разных по природе иона N_3^- и NCO^- имеют одинаковое строение: оба линейны, симметричны, с одинаковыми межъядерными расстояниями (0,115 нм) N—N в N_3^- и N—C, C—O в NCO^-.

14.75. Как согласуются приведенные структурные формулы азотистоводородной кислоты *а*) с реальной структурой ее молекулы, установленной электронографически *б*)

а



б



14.76. Можно ли получить азотистоводородную кислоту при непосредственном взаимодействии азота и водорода? Ответ дать с учетом термодинамических характеристик веществ.

14.77. Как объяснить, что многие азиды легко взрываются; что они более термически устойчивы, чем азотистоводородная кислота? Расположите в ряд по мере повышения устойчивости вещества HN_3, NaN_3, $Pb(N_3)_2$.

14.78. Стандартная энтальпия образования азотистоводородной кислоты составляет 293,8 кДж/моль. Какое количество энергии освобождается при взрыве 10 г HN_3?

14.79. Закончить уравнения реакций:

1) $NH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $NH_2OH \cdot HCl + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
3) $NH_2OH + Ti_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow$
4) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + K_2S_2O_8 + KOH \rightarrow$
5) $N_2H_4 \cdot HCl + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
6) $N_2H_4 + K_3[Fe(CN)_6] + KOH \rightarrow$
7) $N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow$
8) $N_2H_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
9) $HN_3 + Mg \rightarrow$
10) $HN_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

14.80. Закончить уравнения реакций:

1) $NH_3OH^+ + Br_2 + H_2O \rightarrow$
2) $N_2H_5^+ + ClO_3^- \rightarrow$
3) $NH_3OH^+ + Sn^{2+} + H^+ \rightarrow Sn^{4+} + \ldots$
4) $NH_3 + Zn \rightarrow$

14.81. Оценить термодинамическую возможность прямого синтеза оксидов азота из простых веществ в стандартных условиях и при повышенной температуре. Почему из всех эндотермичных оксидов азота только NO может образовываться из простых веществ при достаточно высокой температуре?

14.82. Чем объяснить устойчивость в стандартных условиях эндотермичных оксидов N_2O, NO, NO_2, N_2O_5?

14.83. Проанализировать, насколько значительна роль в определении трудностей синтеза NO из азота и кисло-

рода (метод «сжигания воздуха») каждого из следующих факторов: необходимость нагрева до высокой (выше 2000 °С) температуры; малый выход NO вследствие низкой константы равновесия реакции синтеза; легкость окисления NO в NO_2; необходимость быстрой «закалки системы» (из-за сдвига равновесия в сторону разложения NO при медленном охлаждении), т. е. необходимость быстрого попеременного нагревания и охлаждения системы; большой расход электроэнергии.

14.84. Можно ли подобрать катализатор, в присутствии которого происходило бы окисление азота кислородом при температуре ниже 2000 °С?

14.85. Некоторый объем воздуха был нагрет до температуры 2500 °С, а затем медленно охлажден. Возможно ли, чтобы состав воздуха при этом не изменился?

14.86. Какое влияние на состав продуктов реакции оказывает скорость продувания смеси азота с кислородом через трубку, нагретую до 3000 °С?

14.87. При 2000 К для реакции

$$N_2\,(г) + O_2\,(г) = 2NO\,(г)$$

$K_C = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$. Вычислить концентрацию получающегося оксида азота, если исходные концентрации азота и кислорода составляли по 1 моль/л.

14.88. Какие из возможных методов получения NO используются в лабораторных условиях:

1) $N_2 + O_2 \rightarrow NO$;
2) $HNO_3 + Me \rightarrow NO + ...$
3) $NO_2 \xrightarrow{t} NO + ...$
4) $HNO_2\,(р) \rightarrow NO + ...$

14.89. Используя представления теорий ВС и МО, объяснить высокую прочность молекулы NO ($E = 627$ кДж/моль).

14.90. Охарактеризовать пространственную форму молекулы диоксида азота. Объяснить причины ее полярности ($\mu = 0{,}11 \cdot 10^{-29}$ Кл · м) и парамагнетизма.

14.91. Чем обусловлена способность N_2O поддерживать горение? Дать термодинамическое обоснование.

14.92. Сформулировать правило, оценивающее, какие вещества способны гореть в атмосфере N_2O.

14.93. Одним из видов топлива для ракетных двигателей может служить смесь диоксида азота и гидразина, способных взаимодействовать согласно уравнению

$$N_2O_4\,(ж) + 2N_2H_4\,(ж) = 3N_2\,(г) + 4H_2O\,(г).$$

Вычислить, используя справочные данные, тепловой эффект сгорания в расчете на 1 кг смеси. Обосновать рациональность ее использования.

14.94. Вычислить степень термической диссоциации N_2O_4 и парциальные давления газов в смеси, образовавшейся после хранения 2,76 г N_2O_4 в сосуде объемом 1 л при 27 °С. Воздух из сосуда был предварительно откачен. Равновесное давление в сосуде 10^5 Па.

14.95. Самоионизация жидкого диоксида азота идет в соответствии со схемой

$$N_2O_4\,(ж) \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-.$$

К какому типу следует отнести реакцию в жидком N_2O_4 между $AgNO_3$ и NOCl?

14.96. При каких условиях процесс растворения диоксида азота в воде может протекать в соответствии с каждой из схем:

1) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$; 3) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3$?

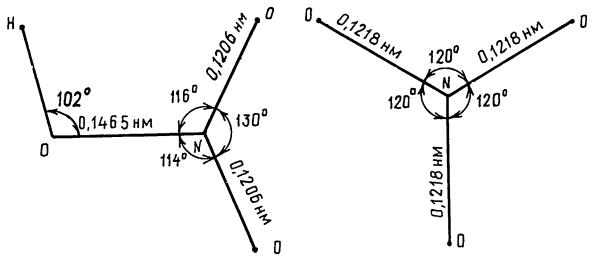
2) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$;

14.97. Охарактеризовать кислотно-основные свойства всех оксидов азота на примере их отношения к щелочам. Написать уравнения реакций растворения в щелочном растворе диоксида азота.

14.98. Оксид N_2O_3 может реагировать с водой с образованием либо азотистой, либо азотной кислоты. Написать уравнения этих реакций и указать, при каких условиях они происходят.

14.99. Написать уравнения реакций, которые могут протекать при пропускании NO и NO_2 в раствор сульфата железа (II).

14.100. Объяснить пространственное строение молекулы HNO_3 и иона NO_3^-



и оценить кратность связи между атомами азота и кислорода, приняв во внимание, что длины одиночной и двойной связей азот — кислород равны соответственно 0,136 и 0,112 нм.

14.101. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой азотной кислоты составляет —79,84 кДж/моль. Почему азот и кислород воздуха в обычных условиях и при повышенной температуре не взаимодействуют с водородом, образуя азотную кислоту?

14.102. Какие из возможных реакций фиксации атмосферного азота

$$N_2 + \begin{cases} Li\ (т) \rightarrow \\ Ca\ (т) \xrightarrow{t} \\ CaC_2\ (т) \xrightarrow{t} \\ H_2\ (г) \xrightarrow{t} \\ O_2\ (г) \xrightarrow{t} \\ V(OH)_2\ (т) \rightarrow \end{cases}$$

лежат в основе современных промышленных методов получения азотсодержащих соединений? Закончить схемы этих уравнений.

14.103. Какие химические процессы составляют основу новых методов фиксации азота при невысоких температурах?

14.104. Одна из наиболее активных для связывания молекулярного азота систем содержит $V(OH)_2$. Рассмотреть возможный химизм фиксации азота с помощью этой системы.

14.105. Оценить термодинамическую возможность фиксации азота воздуха по пути:

1) $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$; 2) $2N_2 + O_2 + 4H_2O = 2NH_4NO_3$.

14.106. Синтез азотной кислоты из аммиака ведут в три стадии

$$NH_3 \xrightarrow{+O_2} NO \xrightarrow{+O_2} NO_2 \xrightarrow{+O_2 + H_2O} HNO_3.$$

Что мешает проведению реакции в одну стадию

$$NH_3 + O_2 + H_2O \rightarrow HNO_3?$$

14.107. Почему при получении азотной кислоты из селитры (лабораторный метод) необходимо использовать концентрированную серную кислоту, твердую селитру, а реакционную смесь нагревать?

14.108. Почему нельзя путем упаривания увеличить концентрацию 70 %-ного раствора азотной кислоты?

14.109. Почему при хранении концентрированная азотная кислота быстро желтеет? Написать уравнение реакции.

14.110. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы

$$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = 2H_2O + 2NO_2$$

составляет 0,8 В. Увеличится или уменьшится величина потенциала с увеличением концентрации азотной кислоты? Как это будет сказываться на окислительной способности азотной кислоты?

14.111. Какие из соединений азота, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, HN_3, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, могут получаться в качестве продуктов восстановления азотной кислоты металлами?

14.112. Чем обусловлена более сильная, чем у самой азотной кислоты, окисляющая способность царской водки? Написать уравнение реакции взаимодействия концентрированных азотной и соляной кислот.

14.113. В каких условиях азотная кислота может диссоциировать в соответствии со схемами:

1) $HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$;
2) $HNO_3 \rightleftarrows NO_3^- + H^+$;
3) $HNO_3 \rightarrow NO_3^+ + H^+$?

В каких условиях могут протекать реакции:

4) $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$;
5) $HNO_3 + HClO_4 \rightarrow NO_2^+ + ClO_4^- + H_2O$;
6) $HNO_3 + HF \rightarrow NO_2^- + HF_2^- + H_2O$?

14.114. Ион NO_2^+ можно представить как продукт ионизации молекулы NO_2. Как объяснить его образование при реакции

$$HNO_3 + 2HClO_4 = NO_2^+ + 2ClO_4^- + H_3O^+?$$

14.115. Какая общая реакция протекает при растворении в воде нитрата, сульфата и перхлората нитрония?

14.116. Сравнить свойства (устойчивость, силу, окислительно-восстановительную активность, возможность взаимного вытеснения из солей) наиболее широко применяемых кислот: HNO_3, H_2SO_4 и HCl.

14.117. Какие азотсодержащие вещества будут находиться в растворе, если в 1 л воды ввести по 1 моль:

1) N_2H_4 и H^+; 2) NO_3^-, NH_3 и H^+; 3) NO_2^-, MnO_4^- и H^+?

14.118. Привести примеры реакций диспропорционирования и внутримолекулярного окисления-восстановления азотистой кислоты или ее солей.

14.119. В какой среде, кислой или щелочной, окислительная функция солей азотистой кислоты выражена сильнее, если

$$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O \quad E° = 0{,}99 \text{ В};$$
$$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^- \quad E° = -0{,}46 \text{ В}?$$

14.120. Учитывая нижеприведенные окислительно-восстановительные потенциалы, оценить, какую роль будет играть азотистая кислота в реакциях с иодид- и перманганат-ионами:

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O \quad E° = 0{,}94 \text{ В};$$
$$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O \quad E° = 0{,}99 \text{ В};$$
$$I_2 + 2e = 2I^- \quad E° = 0{,}54 \text{ В};$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \quad E° = 1{,}51 \text{ В}.$$

14.121. Какую электронную структуру можно приписать иону NO^+ в соединениях нитрозония? Почему ионы NO^+ неустойчивы в водном растворе?

14.122. Какие различия в структуре $NOClO_4$ и $NOCl$ обусловливают солеподобный характер первого соединения и наличие у второго свойств типичного хлорангидрида?

14.123. Как можно различить азотную, азотистую и азотистоводородную кислоты?

14.124. Расположить в ряд по мере предполагаемого повышения термической устойчивости вещества: HNO_2, HNO_3, KNO_3, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$. Какой принцип может быть использован при этом?

14.125. Написать уравнения реакций термического разложения солей $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$, NH_4NO_3, $Mn(NO_3)_2$.

14.126. Какую среду имеют разбавленные растворы солей KNO_3, KNO_2, KN_3?

14.127. Какие из молекул и ионов, N_2O, NO, NO_2, HNO_3, HNO_2, NO_2^-, NO_3^-, NO_2^+, могут входить в координационную сферу комплексов? В каких случаях в название комплексного соединения как составная часть входят термины «нитро-», «нитрато-», «нитрито-», «нитрозо-»?

14.128. Закончить уравнения реакций:

1) $NO + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + ..$
2) $NO + CrCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + ...$
3) HNO_3 (конц) $+ FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) HNO_3 (конц) $+ AsH_3 \rightarrow$
5) HNO_3 (конц) $+ Cu_2S \rightarrow$
6) $KNO_3 + C + S \rightarrow$
7) $NaNO_3 + MnO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + ..$
8) $KNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
9) $KNO_2 + Zn + KOH \rightarrow NH_3 + ...$
10) $NaNO_2 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

14.129. Существуют ли в стандартных условиях устойчивые молекулы состава $Э_2O_3$, где Э = N, P, As, Sb, Bi? Чем отличаются по структуре твердые N_2O_3, P_2O_3, Bi_2O_3?

14.130. Проиллюстрировать на примерах конкретных реакций амфотерный характер оксидов $Э_2O_3$ мышьяка и сурьмы.

14.131. В литературе встречаются следующие формулы гидроксидов элементов (III): $Э(OH)_3$, $H_3ЭO_3$, $HЭO_2$, $H_3[Э(OH)_6]$, $H[Э(OH)_4]$, $Э_2O_3 \cdot nH_2O$. Какие из этих форм записи могут быть использованы в применении к гидроксидам каждого из элементов ряда азот — висмут?

14.132. Чем объяснить, что при взаимодействии фосфорного ангидрида с водой первоначально образуется полимерная HPO_3, затем $H_4P_2O_7$ и только в качестве конечного продукта — H_3PO_4?

14.133. При сгорании 10 г фосфора на воздухе образовалось 22,91 г оксида, который при взаимодействии с водой образовал 31,63 г некоторого гидроксида фосфора. Установить его формулу.

14.134. Учитывая значение характерного для атомов фосфора координационного числа и неустойчивость для фосфора $p\pi$-связей, рассмотреть структуру фосфорных кислот. Объяснить основность кислот.

14.135. Соотнести гидроксиды H_3PO_2, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$, H_3PO_4, HPO_3, $H_4P_2O_7$, $H_4P_2O_8$ и оксиды P_4O_6, P_2O_4, P_4O_{10} как кислоты и их ангидриды.

14.136. Сгруппировать по определенным признакам кислоты фосфора: H_3PO_2, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, HPO_3, H_3PO_5, $H_3P_3O_9$, $H_4P_4O_{12}$. Какие признаки способны составить основу для классификации кислот фосфора?

14.137. Чем обусловлена высокая стабильность иона PO_4^{3-}? Одинаковы ли причины малой устойчивости в водном растворе ионов PO_3^- и PO_3^{3-}? Подтвердить стабильность фосфат-ионов, приведя конкретные примеры.

14.138. На нейтрализацию 7,33 г фосфорноватистой кислоты ушло 4,444 г NaOH. Учитывая эти данные, написать структурную формулу фосфорноватистой кислоты.

14.139. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить возможность восстановления серебра из раствора его соли с помощью фосфористой кислоты.

14.140. Написать уравнения реакций получения ортофосфорной кислоты из фосфата (технический способ); фосфора; оксида фосфора (V); хлорида фосфора (V).

14.141. Охарактеризовать свойства (термическую устойчивость, силу, летучесть, окислительную способность) ортофосфорной кислоты.

14.142. Вычислить pH 1,96 %-ного раствора H_3PO_4 ($\rho \sim 1$ г/см^3), принимая во внимание лишь первую стадию ее диссоциации.

14.143. Вычислить pH раствора, полученного при внесении в 1 л воды 2,2 г P_2O_3, принимая во внимание лишь первую стадию диссоциации образующейся кислоты. Изменением объема при растворении можно пренебречь.

14.144. Рассмотреть принципы получения удобрений, содержащих калийные соли азотной и ортофосфорной кислот.

14.145. Объяснить возможные причины изменения состава и свойств гидроксидов *p*-элементов V группы в рядах:

1) HNO_2
H_3PO_3
H_3AsO_3
$Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, $Sb(OH)_3$
$Bi_2O_3 \cdot nH_2O$, $Bi(OH)_3$

2) HNO_3
H_3PO_4, $(HPO_3)_n$
H_3AsO_4
$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, $H[Sb(OH)_6]$.

14.146. В водном растворе полифосфат-ионы медленно гидролизуются с образованием фосфат-ионов. Какие промежуточные продукты и в какой последовательности могут образовываться в процессе гидролиза?

14.147. Охарактеризовать условия, необходимые для перевода фосфата металла в полифосфат.

14.148. Чем различаются структуры тримета-$(NaPO_3)_3$, тетрамета-$(NaPO_3)_4$ и полиметафосфата натрия $(NaPO_3)_n$?

14.149. Используя значение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить направление реакции и оценить, будет ли она обратима:

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2HI.$$

14.150. Какую среду имеют разбавленные водные

растворы среднего, гидро- и дигидрофосфата калия? Ответ обосновать, проведя необходимые расчеты.

14.151. Объяснить, почему присутствие ацетата натрия влияет на характер продуктов взаимодействия в растворе солей алюминия и железа (III) с Na_2HPO_4.

14.152. К 100 мл раствора, 0,001 н. относительно содержащихся в нем нитратов кальция и магния, добавили 10 мл 0,001 н. раствора K_3PO_4. Какое вещество выпало в осадок?

14.153. Охарактеризовать общие условия получения соединений висмута (V).

14.154. Закончить уравнения реакций, иллюстрирующих окислительные свойства соединений висмута (V):

1) $NaBiO_3 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $NaBiO_3 + HCl\ (конц) \rightarrow$
3) $NaBiO_3 + HCl\ (разб) \rightarrow$
4) $NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow$

14.155. Закончить уравнения реакций:

1) $P_2H_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow$
3) $H_3PO_3 + KMnO_4 \rightarrow$
4) $H_3PO_2 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow$
5) $NaAsO_2 + I_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
6) $Ag_3AsO_4 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $BiCl_3 + K_2SnO_2 + KOH \rightarrow$
8) $Bi(OH)_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$

14.156. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2PO_2^- + Cu^{2+} + OH^- \rightarrow$
2) $P + IO_3^- + OH^- \rightarrow$
3) $HPO_3^{2-} + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow$
4) $HPO_3^{2-} + Hg^{2+} + H_2O \rightarrow$
5) $PCl_3 + ClO_3^- + H_2O \rightarrow$
6) $AsH_3 + Au^{3+} + OH^- \rightarrow Au + \ldots$
7) $AsO_4^{3-} + S^{2-} + H^+ \rightarrow$
8) $I^- + H_2Sb_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$
9) $Bi + NO_3^- + H^+ \rightarrow$
10) $BiO_3^- + Cr^{3+} + H^+ \rightarrow$
11) $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow$
12) $Bi^{3+} + Br_2 + OH^- \rightarrow$

14.157. Какие из галогенидов, PCl_3, AsF_5, $SbBr_3$, BiI_3, относятся к галогенангидридам и какие — к солям?

14.158. Какую пространственную конфигурацию имеют молекула $AsCl_3$ и ионы $AsCl_4^-$ и $SbCl_6^{3-}$?

14.159. Сформулировать и объяснить закономерность в изменении температур плавления фторидов типа EF_3 в ряду фторидов азота — висмута: —206,5 (NF_3), —151 (PF_3), —5,95 (AsF_3), 292 (SbF_3), 730 °C (BiF_3).

14.160. Среди галогенидов азота по устойчивости и химической индифферентности выделяется NF_3 (NCl_3 взрывается при температуре ~90 °C, NI_3 — при комнатной температуре). Чем объяснить различие в устойчивости галогенидов азота?

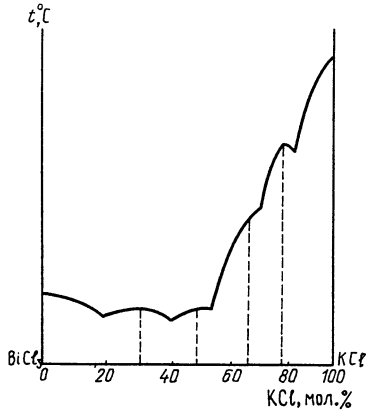
14.161. Объяснить различие в продуктах гидролиза хлоридов азота, фосфора, висмута:

$$NCl_3 + H_2O \rightarrow NH_3 + HClO;$$
$$PCl_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HCl;$$
$$BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl + HCl.$$

14.162. Какой из приведенных процессов гидролиза обратим:

PCl_3 (ж) $+ 3H_2O$ (ж) $= H_3PO_3$ (р) $+ 3HCl$ (р)
$\Delta G^\circ_{298} = -228{,}23$ кДж/моль;
$AsCl_3$ (ж) $+ 3H_2O$ (ж) $= H_3AsO_3$ (р) $+ 3HCl$ (р)
$\Delta G^\circ_{298} = -27{,}59$ кДж/моль;
$SbCl_3$ (т) $+ H_2O$ (ж) $= SbOCl$ (т) $+ 2HCl$ (р)
$\Delta G^\circ_{298} = -36{,}78$ кДж/моль?

14.163. Результаты исследования системы $KCl—BiCl_3$ представлены в виде диаграммы плавкости:



Какого состава галогенокомплексы образуются при взаимодействии $BiCl_3$ и KCl?

14.164. Какие продукты образуются при сливании растворов хлорида сурьмы (III) и карбоната натрия; хлорида сурьмы (V) и сульфида аммония?

14.165. Почему термодинамически невозможная в стандартных условиях реакция взаимодействия азота и фтора ($\Delta G^\circ_{298} = 87{,}78$ кДж/моль, $K_P^{298} \approx 10^{-14}$) может протекать при электрическом разряде?

14.166. Галогениды сурьмы образуют устойчивые комплексы типов: $\overset{I}{Me}_2[SbГ_5]$, $\overset{I}{Me}[SbГ_4]$, $\overset{I}{Me}[SbГ_6]$. Характерно ли образование аналогичных комплексов для азота и фосфора?

14.167. Пентахлориды азота, мышьяка и висмута нестабильны, пентахлориды фосфора и сурьмы сравни-

тельно устойчивы. Сформулировать как можно больше вопросов к приведенной информации. Предложить возможные ответы на эти вопросы.

14.168. Пентахлорид фосфора диссоциирует согласно уравнению

$$PCl_5\,(г) = PCl_3\,(г) + Cl_2\,(г) \quad \Delta H^\circ_{298} = 90{,}29\ кДж/моль.$$

В каких условиях, при комнатной температуре или на холоде, в закрытом или открытом сосудах, следует хранить пентахлорид?

14.169. Чем объяснить неустойчивость мономерного фосфонитрилхлорида? Рассмотреть особенности строения тримера, тетрамера и полимера фосфонитрилхлорида.

14.170. Склонность фосфора образовывать полимерные вещества связана с его способностью образовывать цепи P—P, P—O—P, P—N—P. Одинаковы ли причины, обусловливающие устойчивость этих цепей? Проиллюстрировать разнообразие полимерных веществ в химии фосфора.

14.171. Какие из реакций, схемы уравнений которых приведены ниже, могут использоваться для получения сульфидов мышьяка, сурьмы и висмута состава $Э_2S_3$:

$Э\,(т) + S\,(т) \xrightarrow{t}$ $\quad$ $Э^{+5}\,(р) + S^{2-}\,(р) \rightarrow$

$Э^{3+}\,(р) + S^{2-}\,(р) \rightarrow$ $\quad$ $ЭS_3^{3-}\,(р) + H^+\,(р) \rightarrow$

$Э^{3+}\,(р) + H_2S\,(р) \rightarrow$ $\quad$ $ЭS_4^{3-}\,(р) + H^+\,(р) \rightarrow$

$Э^{3+}\,(р) + S^{2-}\,(р) + OH^-\,(р) \rightarrow$ $\quad$ $Э^{5+}\,(р) + H_2S\,(р) \rightarrow ?$

14.172. Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута (III) практически нерастворимы в воде (величины ПР соответственно равны $9{,}5 \cdot 10^{-16}$; $2{,}9 \cdot 10^{-59}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-27}$). В чем можно растворить эти сульфиды? Рассмотреть особенности реакций, лежащих в основе процессов их растворения.

14.173. Для отделения полония от висмута, находящихся в смоляной урановой руде, ее обрабатывают соляной кислотой и пропускают сероводород. Какое свойство сульфидов полония и висмута обеспечивает возможность их разделения?

14.174. Как можно объяснить, что получены тиосоединения фосфора, мышьяка и сурьмы (такие, например, как тиоарсенаты и тиоарсениты), но неизвестны соединения аналогичного состава азота и висмута?

14.175. Закончить уравнения реакций:

1) $As_2S_3 + O_2 + H_2O \rightarrow$

2) $As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$

3) $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_3 \rightarrow$

14.176. Учитывая нестабильность в обычных условиях ионов N^{3-}, охарактеризовать возможность образования ионных бинарных соединений азота с металлами. Каким из приведенных нитридов приписывается ионная структура: Li_3N, Ca_3N_2, BN, ZrN, Cl_3N?

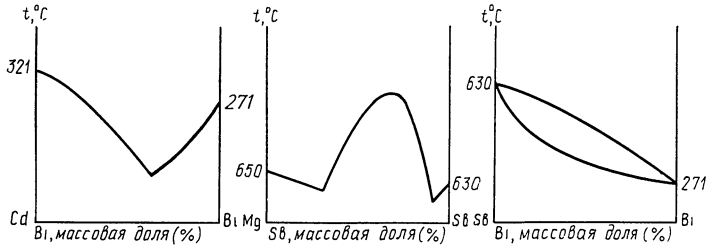
14.177. Какие нитриды отличаются термической и коррозионной устойчивостью? Чем обусловлены эти свойства нитридов?

14.178. Классифицировать нитриды Mg_3N_2, Ba_3N_2, Cl_3N, VN, W_2N, BN, Li_3N, AlN, H_3N по типам. Какой принцип может быть положен в основу классификации?

14.179. Написать уравнения реакций взаимодействия фосфида кальция с водой; соляной и хлорноватистой кислотами.

14.180. Какой общий принцип получения нитридов, фосфидов и арсенидов *s*-металлов Вы можете предложить?

14.181. По общему виду приведенных диаграмм плавкости систем с сурьмой и висмутом проанализировать,



какого типа продукты они могут образовывать при взаимодействии с металлами.

§ 15. *p*-Элементы IV группы

15.1. Учитывая, что суммарное сродство к четырем электронам атома углерода приблизительно равно —32 эВ, а суммарная величина первых четырех ионизационных потенциалов составляет 148 эВ, сделать вывод о склонности атома углерода к образованию ионных связей. Можете ли Вы назвать соединения, в которых допускается существование ионов C^{4+} и C^{4-}?

15.2. Какая форма, катионная или анионная, более характерна для германия, олова и свинца (+2 и +4)?

15.3. Проанализировать, как влияют на термическую устойчивость и реакционную способность предельных углеводородов следующие факторы: высокая энергия связи C—C (~334 кДж/моль), отсутствие на атомах углерода заметного эффективного заряда, координационная и валентная насыщенность атомов углерода («закрытый» характер связей C—C).

15.4. Можно ли резкое понижение химической устойчивости водородных соединений со связями Э—Э при переходе от углерода к кремнию (сравнить, например, C_2H_6 и Si_2H_6) объяснить только уменьшением энергии этих связей (соответственно от 347 до 222 кДж/моль)?

15.5. Почему в отличие от углерода для кремния, германия, олова и свинца нехарактерны кратные связи Э=Э и Э≡Э?

15.6. Как согласовать факт более прочной связи углерод — углерод в молекуле C_2H_2 (808 кДж/моль) по сравнению с молекулой C_2H_6 (326 кДж/моль) с тем, что ацетилен более реакционноспособен? Ответ обосновать.

15.7. Сформулировать и объяснить закономерности в изменении значений энергии связей, [кДж/моль]:

Связь	C	Si	Ge	Sn	Связь	C	Si	Ge	Sn
Э—Э	326	222	118	163	Э—F	485	564	—	—
Э—O	355	451	—	—	Э—Cl	338	380	338	318
Э—H	414	318	309	297	Э—Br	284	309	279	272

Почему прочность связей Э—O и Э—Г (Г=F, Cl, Br) повышается, а связей Э—Э и Э—H понижается при переходе от углерода к кремнию?

15.8. Одной из характерных особенностей химии кремния можно считать широкую распространенность его соединений со связями Si—O—Si («силоксановые» связи). Чем объяснить устойчивость цепей Si—O—Si и неустойчивость цепей C—O—C?

15.9. Заполнить таблицу, вписав в нее характерный для атомов с каждым из координационных чисел (к. ч.) тип гибридизации атомных орбиталей:

	C	Si	Ge	Sn	Pb
к. ч.	2; 3; 4	4; 6	4; 6; 8	4; 6; 8	4; 6; 8
тип гибридизации	...	...	...	...	...

Как объяснить увеличение координационных чисел в ряду углерод — свинец?

15.10. Как изменяется термодинамическая стабильность соединений элементов (IV) в ряду углерод — свинец? Чем это обусловлено? Влияет ли стабильность соединений элементов (IV) на их окислительную и восстановительную способность?

15.11. Какие из перечисленных факторов позволяют объяснить способность углерода существовать в виде трех аллотропных модификаций (алмаз, графит, карбин): для атомных орбиталей углерода характерны три типа гибридизации (sp; sp^2; sp^3); атомы могут образовывать стабильные $p\pi$-связи (отсюда устойчивы кратные связи углерод — углерод); для атомов углерода характерны координационные числа 2, 3, 4; число валентных электронов равно числу атомных орбиталей; радиус атома углерода невелик.

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

15.13. Почему межъядерные расстояния углерод — углерод неодинаковы в решетках алмаза (0,154 нм), графита (0,141 нм) и карбина (0,128 нм)?

15.14. Энергия диссоциации молекулы C_2 (602 кДж/моль) выше, чем энергия диссоциации молекулы O_2 (493 кДж/моль). Как объяснить, что в обычных условиях молекулы O_2 существуют, а C_2 не существуют? Почему молекулы C_2 существуют только при высокой температуре (выше 3000 °С)? Какой процесс происходит при конденсации паров углерода?

15.15. По величинам энтальпий сгорания алмаза (—394,1 кДж/моль), графита (—396,3 кДж/моль) и карбина (—356,1 кДж/моль) вычислить энтальпию переходов одной модификации в другую и сделать вывод о том, какая из аллотропных модификаций углерода наиболее устойчива при стандартных условиях.

15.16. Как объяснить наличие у графита следующих свойств: серый цвет, металлический блеск, электропроводность, мягкость, легкая расслаиваемость, и отсутствие подобных свойств у алмаза?

15.17. Какие полиморфные модификации известны для олова? Сравнить характер химических связей в кристаллах этих модификаций, их структуру и электрические свойства.

15.18. Как можно объяснить возникновение носителей зарядов — электронов и дырок — в кристаллах кремния и германия?

15.19. Какого типа проводники — *p*- или *n*- — образуются при введении в кристалл германия примесей сурьмы; фосфора; индия; галлия; селена?

15.20. Могут ли образовывать твердые растворы кремний и германий; кремний и свинец?

15.21. Какие, окислительные или восстановительные, свойства характерны для простых веществ, образуемых *p*-элементами IV группы? Ответ проиллюстрировать, приведя уравнения реакций.

15.22. Написать формулы продуктов, образующихся при взаимодействии графита со фтором; концентрированной серной кислотой; калием.

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

15.24. Чем объясняется высокая реакционная способность кремния относительно водных растворов щелочей, в то время как в растворах кислот, даже обладающих окислительными свойствами, кремний обычно не растворяется?

15.25. Почему не растворяющийся в концентрированной азотной кислоте кремний растворяется в смеси HNO_3 и HF? Какую роль играет HF в такой смеси? Сходны ли по химизму воздействия на вещества смесь концентрированных HF и HNO_3 и смесь концентрированных HCl и HNO_3?

15.26. На примере реакций взаимодействия простых веществ с концентрированной и разбавленной азотной кислотой проиллюстрировать нарастание металлических свойств в ряду углерод — свинец.

15.27. Почему свинец, стоящий в ряду напряжений левее водорода, практически не растворяется в таких разбавленных сильных кислотах, как соляная, бромоводородная, серная? Как влияет повышение концентрации этих кислот на процесс растворения?

15.28. Какие твердые продукты получаются в растворах и могут быть выделены из растворов, образующихся при действии на олово разбавленных и концентрированных соляной, серной и азотной кислот?

15.29. Закончить уравнения реакций:

1) $Ge + KClO_3 + KOH \rightarrow$
2) $Ge + NaOH + H_2O_2 \rightarrow$
3) $Sn + KOH + H_2O \rightarrow$
4) $Pb + KOH + H_2O \rightarrow$
5) $Ge + HNO_3 + HCl \rightarrow$
6) $Sn + HNO_3 + HCl \rightarrow$
7) $Pb + H_2SO_4$ (конц) $\rightarrow$

15.30. Оценить термодинамическую возможность использования магния, водорода и алюминия в качестве восстановителей при получении германия из его диоксида.

15.31. Для получения олова из белой жести (промышленные отходы, консервные банки) применяют следующий цикл обработки: воздействуют 10 %-ным раствором хлора в тетрахлориде углерода, полученный продукт вносят в воду, затем отделяют осадок, высушивают его и прокаливают в токе водорода, оксида углерода или смеси этих газов. Написать уравнения протекающих при этом реакций.

15.32. Какие химические реакции лежат в основе промышленных методов получения олова и свинца?

15.33. Используя значения стандартных электродных потенциалов металлов, определить, какие металлы вытесняют олово и свинец из растворов их солей и могут быть использованы при гидрометаллургическом получении олова и свинца. Можно ли для вытеснения их из растворов солей использовать водород?

15.34. Как изменяются температуры кипения в ряду метан — гидрид свинца? Чем объяснить, что фосфин кипит при более низкой температуре, чем аммиак, а силан — при более высокой, чем метан?

15.35. Почему для метана не характерны ни кислотные, как, например, для фтороводорода, ни основные, как для аммиака, свойства? Может ли метан взаимодействовать с кислотами и щелочами?

15.36. Используя приведенные данные, сравнить устойчивость гидридов типа $ЭH_4$:

	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
$E_{Э-H}$, кДж/моль	414	318	309	297
ΔG°_{298}, кДж/моль	—51	57,3	112,9	187,7

Оценить возможность синтеза этих гидридов из простых веществ при стандартных условиях и высокой температуре. Высказать предположение о характере изменения реакционной способности гидридов по ряду CH_4—PbH_4.

15.37. Какие из перечисленных факторов объясняют

резкое увеличение химической активности при переходе от метана к силану: уменьшение энергии связи Э—Н; увеличение длины связи Э—Н; появление у атома кремния вакантных 3*d*-орбиталей; появление на атомах кремния положительного и на атомах водорода отрицательного эффективных зарядов; понижение термодинамической устойчивости соединений?

15.38. Почему кремний не способен образовывать такое большое количество соединений с водородом, как углерод? Учитывая особенности образуемых атомами кремния химических связей, сделать вывод относительно возможности получения силанов непредельного ряда.

15.39. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже, могут быть использованы для получения SiH_4 и SnH_4:

$Э + H_2 \rightarrow$ $\quad$ $ЭCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow$

$Me_2Э + H_2O \rightarrow$ $\quad$ $ЭCl_2 + HCl + Mg \rightarrow$

$Me_2Э + H^+ \rightarrow$ $\quad$ $H_2[ЭCl_6] + HCl + Mg \rightarrow$

$MgЭ\ (сплав) + H^+ \rightarrow$ $\quad$ $Э(SO_4)_2 + H_2SO_4 + Mg \rightarrow$

15.40. Оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакций

1) $CH_4\ (г) + 2H_2O\ (ж) = CO_2\ (г) + 4H_2\ (г)$;
2) $SiH_4\ (г) + 2H_2O\ (ж) = SiO_2\ (т) + 4H_2\ (г)$.

15.41. Используя соответствующие термодинамические характеристики и пренебрегая зависимостью величины теплового эффекта от температуры, вычислить тепловой эффект реакции сгорания метана и силана. Дать сравнительную оценку практической возможности использования этих веществ в качестве топлива.

15.42. Закончить уравнения реакций:

1) $SiH_4 + H_2O \rightarrow$
2) $Si_2H_6 + H_2O \rightarrow$
3) $C_2H_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots$
4) $GeH_4 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag + \ldots$

15.43. Как, используя представления теорий ВС и МО, объяснить следующие свойства оксида углерода (II): высокую энергию (1066 кДж/моль) и малую длину связи (0,1129 нм) в молекуле; малую полярность молекул ($\mu = 0{,}039 \cdot 10^{-29}$ Кл · м); эффективный отрицательный заряд на атоме углерода; химическую инертность?

15.44. Как объяснить сходство следующих свойств оксида углерода (II) и азота соответственно: $T_{пл} = -204$ и -191 °С; $T_{кип} = -210$ и -196 °С; $E_{св} = 1066$ и

919,6 кДж/моль; $d_{св}$=0,1129 и 0,1095 нм; оба вещества в обычных условиях газообразны, мало растворимы в воде и химически инертны?

15.45. Что обусловливает способность молекул оксида углерода (II) выступать в роли донора электронной пары и входить в координационную сферу комплексов?

15.46. С какими металлами может реагировать оксид углерода (II)? К какому классу соединений относятся продукты реакции? Как они взаимодействуют с кислотами? Написать уравнения реакций.

15.47. Если считать, что молекулы карбонилов металлов образуются за счет химических связей типа Me←CO, то как объяснить отсутствие на атомах металлов отрицательного и наличие положительного эффективных зарядов?

15.48. Рассмотреть особенности структуры молекул карбонилов хрома, железа, никеля и кобальта.

15.49. Написать уравнения реакций, лежащих в основе лабораторных методов получения CO из HCOOH; $H_2C_2O_4$; $K_4[Fe(CN)_6]$.

15.50. Какие вещества и в какой последовательности используются в системе, предназначенной для очистки CO от примесей CO_2, O_2 и H_2O?

15.51. Угарный газ и водород обладают рядом сходных свойств: оба газообразны, бесцветны, практически нерастворимы в воде, кислотах и щелочах, хорошие восстановители, сгорают в кислороде. Как разделить их смесь?

15.52. Вычислить теплотворную способность водяного газа [в кДж/м^3] в стандартных условиях, если объемный состав газа принять равным 40 % CO и 50 % H_2 (остальное CO_2 и N_2).

15.53. Используя значения стандартных энтальпий образования оксида углерода (II) и газообразного углерода, а также значение энергии связи в молекуле кислорода, вычислить энергию диссоциации молекул оксида углерода на атомы.

15.54. Привести примеры реакций, в которых бы оксид углерода (II) выступал в роли восстановителя при обычных условиях и при высокой температуре и лиганда.

15.55. Какие химические реакции лежат в основе лабораторных и промышленных методов получения углекислого газа?

15.56. Хранящийся в стальных баллонах углекислый

газ может содержать следующие примеси: пары воды; оксид углерода (II); кислород; азот; реже — следы сероводорода и сернистого газа. Как очистить углекислый газ? Предложить принципиальную схему очистительной системы.

15.57. Какие процессы происходят при взаимодействии углекислого газа с водой? Какие молекулы и ионы находятся в образующемся при этом растворе? Написать уравнения реакций.

15.58. Учитывая, что для углерода характерны валентность 4, координационное число 4 и связи С—О стабильны, объяснить, почему неизвестен гидроксид углерода $C(OH)_4$.

15.59. Какова пространственная форма молекулы H_2CO_3 и иона CO_3^{2-}?

15.60. Вычислить pH насыщенного раствора углекислого газа в воде. Растворимость CO_2 при нормальных условиях составляет 170 мл в 100 г воды.

15.61. Могут ли ионы CO_3^{2-} входить в координационную сферу комплексов? Если могут, привести примеры таких соединений. Устойчивы ли эти соединения?

15.62. Почему при приготовлении труднорастворимых, но легкогидролизующихся карбонатов не рекомендуют использовать избыток растворимого карбоната?

15.63. Написать формулы тех веществ, которые могут выпадать в осадок при попытке осуществления в водном растворе реакции

$$Me^{n+}(р) + CO_3^{2-}(р) \rightarrow .$$

15.64. Написать уравнения реакций, которые могут протекать при смешивании водных растворов $Zn(NO_3)_2$ и K_2CO_3; $Zn(NO_3)_2$ и $KHCO_3$. Какие вещества могут выпадать в осадок? Выбрать оптимальные условия для получения среднего карбоната цинка.

15.65. Отразится ли на составе осадка природа аниона растворимой соли свинца (NO_3^-, CH_3COO^-); природа осадителя ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, $KHCO_3$) и температура растворов при получении карбоната свинца?

15.66. Рассмотреть особенности процессов, протекающих при сливании горячего раствора соды и растворов, содержащих ионы Be^{2+}; Cu^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}.

15.67. Как объяснить, что карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов термически более устойчивы, чем карбонаты *d*-металлов?

15.68. Вычислить pH 0,1 М раствора карбоната натрия, учитывая только первую стадию гидролиза соли.

15.69. Вычислить pH 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия.

15.70. Почему в водных растворах щелочных карбонатов pH всегда выше, чем в растворах гидрокарбонатов той же молярной концентрации? Ответ обосновать, используя справочные данные.

15.71. Не проводя расчета, оценить среду водного раствора карбоната аммония. Какие справочные данные следует использовать при этом?

15.72. В каком количестве воды можно растворить 1 г $PbCO_3$?

15.73. Сравнить свойства и структуру оксидов CO_2 и SiO_2.

15.74. Как объяснить, что диоксид кремния имеет высокие температуры плавления (1700 °С) и кипения (2200 °С), в то время как диоксид углерода возгоняется уже при —78,5 °С?

15.75. Как объяснить существование нескольких модификаций SiO_2 (известны α- и β-кварц, тридимит, α- и β-кристобалит и др.)?

15.76. Процесс кристаллизации аморфного диоксида кремния термодинамически возможен:

$$SiO_2\,(\text{аморф}) \rightarrow SiO_2\,(\text{кварц}) \quad \Delta G^\circ_{298} \approx -3 \text{ кДж/моль}.$$

Почему диоксид кремния трудно кристаллизуется и легко образует стекловидные формы?

15.77. Какие реакции можно использовать для перевода диоксида кремния в растворимое соединение кремния?

15.78. Учитывая соответствующие термодинамические характеристики, оценить возможность использования цинка и магния в качестве восстановителей при получении свободного кремния из его диоксида.

15.79. Какая из кислот кремния может существовать в мономерной форме в сильно разбавленных растворах? Что происходит при концентрировании раствора? Рассмотреть схему процесса конденсации кремниевой кислоты в водном растворе.

15.80. Какие из приведенных химических реакций (Г — галоген, R — органический радикал) можно использовать для получения поликремниевых кислот:

1) $SiO_2 + H_2O \rightarrow$
2) $SiH_4 + H_2O \rightarrow$
3) $SiГ_4 + H_2O \rightarrow$
4) $Si(R)_4 + H_2O \rightarrow$
5) $Na_2SiO_3 + HCl \rightarrow$

15.81. Что придает силикагелю слабо выраженные кислотные свойства?

15.82. Как согласовать кажущееся противоречие: 1) SiO_2 широко используется в качестве осушителя; 2) $SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$ $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$?

15.83. Как объяснить существование большого количества силикатов самого разнообразного состава?

15.84. Можно ли стекла различного химического состава считать различными химическими соединениями? Каковы общие особенности строения стекла? Почему стекло плохо кристаллизуется?

15.85. Привести примеры коллоидных растворов соединений кремния. Как их приготовить?

15.86. С учетом термодинамических характеристик веществ обосновать возможность использования приведенной реакции для синтеза нитрида кремния в стандартных условиях и при повышенной температуре:

$$3SiO_2\,(т) + 4NH_3\,(г) = Si_3N_4\,(т) + 6H_2O\,(г).$$

15.87. В основе одного из промышленных методов получения $SiCl_4$ (г) лежит реакция

$$SiO_2\,(т) + 2C\,(граф) + 2Cl_2\,(г) = SiCl_4\,(г) + 2CO\,(г).$$

Обосновать возможность или невозможность использования аналогичной реакции для получения $SiBr_4$ (г).

15.88. Можно ли основывать технологию получения карбида кальция на следующих реакциях:

1) $Ca + 2C\,(граф) = CaC_2$;
2) $Ca + 2CO = CaC_2 + O_2$;
3) $Ca + 2CO_2 = CaC_2 + 2O_2$?

15.89. Учитывая приведенные данные

$GeO_2 + Ge = 2GeO$ $\quad \Delta G_T^\circ = 37{,}6$ кДж;
$SnO_2 + Sn = 2SnO$ $\quad \Delta G_T^\circ = 16{,}7$ кДж;
$PbO_2 + Pb = 2PbO$ $\quad \Delta G_T^\circ = -154{,}7$ кДж,

сравнить устойчивость монооксидов и диоксидов германия, олова и свинца.

15.90. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже, можно использовать для получения оксида олова (II) при нагревании:

1) $Sn + O_2 \rightarrow$

2) $Sn(OH)_2 \xrightarrow{\text{(в токе } CO_2\text{)}}$

3) $Sn(OH)_2 \xrightarrow{\text{(на воздухе)}}$

4) $Sn(NO_3)_2 \xrightarrow{\text{(в инертной атмосфере)}}$

5) $SnC_2O_4 \xrightarrow{\text{(на воздухе)}}$

6) $SnC_2O_4 \xrightarrow{\text{(в инертной атмосфере)}}$

7) $SnSO_4 \xrightarrow{\text{(в инертной атмосфере)}}$

8) $SnO_2 + CO \rightarrow$

15.91. Чем можно объяснить, что реакции получения SnO нельзя проводить при температуре выше некоторой определенной, даже если процесс вести в инертной атмосфере?

15.92. Закончить уравнения реакций:

1) $Pb(NO_3)_2 + NaClO + NaOH \rightarrow$
2) $Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2O_2 \rightarrow$
3) $PbO + CaOCl_2 \rightarrow$
4) $Pb_3O_4 + NaClO \rightarrow$
5) $PbCl_4 + H_2O \rightarrow$
6) $Na_2[PbCl_6] + H_2O \rightarrow$
7) $Na_2[Pb(OH)_6] + CO_2 \rightarrow$
8) $Pb_3O_4 + HNO_3$ (разб) $\rightarrow$

15.93. Закончить уравнения реакций:

1) $PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_6]$
2) $PbO_2 + HCl \xrightarrow{\text{(на холоде)}} PbCl_4$ (или $H_2[PbCl_6]$) $+ \ldots$
3) $PbO_2 + HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + \ldots$
4) $PbO_2 + CaO \rightarrow Ca_2PbO_4$
5) $PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + \ldots$

Какие из них иллюстрируют амфотерный характер диоксида свинца?

15.94. Как перевести в растворимые в воде соединения оксиды олова и свинца (ЭО и $ЭO_2$)?

15.95. По стандартным окислительно-восстановительным потенциалам оценить термодинамическую возможность окисления суриком в кислом растворе иодид-ионов до свободного иода; ионов хрома (III) до дихромат-ионов.

15.96. Используя справочные данные, оценить направление реакций:

1) $2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$;
2) $2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ + 5SO_4^{2-} \rightleftarrows 2MnO_4^- + 5PbSO_4 + 2H_2O$.

Дать необходимое пояснение.

15.97. Какие из перечисленных формул пригодны для описания гидроксидов германия, олова и свинца (IV): $Э(OH)_4$, $ЭO(OH)_2$, $H_4ЭO_4$, $H_2ЭO_3$, $H_2[Э(OH)_6]$, $ЭO_2 \times n H_2O$?

15.98. Как изменяются устойчивость, восстановительная активность, кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов $Ge(OH)_2$—$Pb(OH)_2$?

15.99. Как объяснить амфотерность гидроксидов германия, олова и свинца? Насколько справедливы схемы уравнений:

$$2H^+ + ЭO_2^{2-} \rightleftarrows H_2ЭO_2 \rightleftarrows Э(OH)_2 \rightleftarrows Э^{2+} + 2OH^-;$$
$$2H^+ + ЭO_3^{2-} \rightleftarrows H_2ЭO_3 \rightleftarrows H_4ЭO_4 \rightleftarrows Э(OH)_4 \rightleftarrows Э^{4+} + 4OH^-?$$

15.100. Почему для получения гидроксида свинца (II) обычно используется избыток водного раствора аммиака, но не избыток щелочи?

15.101. Выпадет ли осадок гидроксида свинца (II), если к 10 мл 0,2 н. раствора нитрата свинца (II) добавить 10 мл 0,1 н. раствора аммиака?

15.102. В чем заключается различие в структуре и свойствах α- и β-оловянных кислот? Можно ли приписать одной из этих форм формулу $H_2[Sn(OH)_6]$?

15.103. Какие из перечисленных продуктов, $Э(OH)_2$, $Э(OH)NO_3$, $xЭ(OH)_2 \cdot yЭ(NO_3)_2$, $K_2[Э(OH)_4]$, $K_4[Э(OH)_6]$, $K[Э(OH)_3]$, получаются при реакциях в растворе между $Pb(NO_3)_2$ и KOH; между $Sn(NO_3)_2$ и KOH?

15.104. При приготовлении растворов солей олова рекомендуется вести растворение соли в заранее подкисленной воде, так как добавление кислоты в раствор, где уже прошел гидролиз, не всегда вызывает исчезновение мути, образующейся при гидролизе. Почему в этом случае может быть затруднено смещение равновесия гидролиза?

15.105. Почему в водных растворах ионы Sn^{4+} и Pb^{4+} существуют только в сильнокислой среде?

15.106. Как можно объяснить, что ионы Pb^{4+} менее устойчивы, сильнее гидролизуются, более склонны к комплексообразованию и переходу в анионную форму, чем ионы Pb^{2+}?

15.107. Закончить уравнения реакций:

1) $Na_2PbO_2 + HCl \rightarrow$
2) $Na_2PbO_3 + HCl + H_2O \rightarrow$
3) $Na_2SnO_2 + Bi(OH)_3 \rightarrow Bi + \ldots$
4) $Na_2SnO_2 + Cl_2 + NaOH + H_2O \rightarrow$
5) $Na_2[Sn(OH)_6] + CO_2 \rightarrow$
6) $Sn^{2+} + ClO^- + OH^- + H_2O \rightarrow$
7) $Pb^{2+} + S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow$
8) $Pb^{2+} + Cl_2 + OH^- \rightarrow$
9) $Pb_3O_4 + Mn^{2+} + H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow$
10) $Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

15.108. В какой среде идет легче окисление $Э(II) \rightarrow Э(IV)$ и восстановление $Э(IV) \rightarrow Э(II)$ (Э — элемент подгруппы германия)?

15.109. Какие соединения олова и свинца исполь-

зуются в лабораторной практике в качестве окислителей; восстановителей?

15.110. Какие окислительно-восстановительные процессы происходят при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора? Написать уравнения реакций.

15.111. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы

$$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$$

для $[Sn^{2+}] = 0{,}01$ моль/л и $[Sn^{4+}] = 0{,}2$ моль/л. В каких, разбавленных или концентрированных, растворах для ионов Sn^{2+} сильнее выражены восстановительные свойства?

15.112. Определить, как влияет среда раствора на окислительную и восстановительную способность производных олова (II) и (IV), если известно, что

при pH = 0 $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$ $E° = -0{,}15$ В;
при pH = 13 $[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e = [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$ $E° = -0{,}96$ В.

15.113. Могут ли существовать совместно в растворе ионы: Sn^{2+} и Fe^{2+}; Sn^{2+} и Fe^{3+}; Pb^{2+} и Fe^{3+}; $[Sn(OH)_4]^{2-}$ и $[Pb(OH)_6]^{2-}$; Pb^{2+} и $[Pb(OH)_6]^{2-}$? Если нет, что мешает их сосуществованию? Подтвердить вывод уравнениями возможных реакций.

15.114. Используя значения стандартной энергии Гиббса образования газообразных CF_4, CCl_4, CBr_4 и CCl_4, соответственно равные —887,4; —60,6; 69,4 и 260,4 кДж/моль, сравнить устойчивость тетрагалогенидов углерода и оценить возможность их синтеза из простых веществ. Чем объяснить наблюдаемый порядок изменения величин ΔG°_{f298} тетрагалогенидов углерода?

15.115. Чем обусловлена неустойчивость тетрагалогенидов свинца (PbF_4 и $PbCl_4$ разлагаются при нагревании, $PbBr_4$ и PbI_4 не получены)?

15.116. Чем обусловлены разнообразие по составу и исключительная химическая инертность фторуглеродов?

15.117. Как объяснить существенное различие в температурах плавления хлоридов германия, олова и свинца типа $ЭCl_2$ (в обычных условиях твердые вещества) и типа $ЭCl_4$ (жидкости)? Какие из хлоридов относятся к числу солей, какие — к хлорангидридам?

15.118. Почему CF_4 и CCl_4 в отличие от хлоридов и фторидов всех остальных *p*-элементов IV группы в обычных условиях не подвергаются гидролизу? При каких условиях идет гидролиз CCl_4?



15.119. Гидролиз каких тетрагалогенидов *p*-элементов IV группы в обычных условиях протекает согласно схеме

$$ЭГ_4 + H_2O \rightarrow ЭO_2 \cdot nH_2O + HГ?$$

Какие дополнительные продукты могут образовываться при гидролизе остальных тетрагалогенидов?

15.120. Почему при растворении олова в соляной кислоте получается хлорид олова (II), а не хлорид олова (IV)? Как можно получить хлорид олова (IV)?

15.121. Закончить уравнения реакций:

1) $SnCl_2 + KClO_3 + KOH + H_2O \rightarrow$
2) $SnCl_2 + NaBiO_3 + HCl$ (разб) $\rightarrow$
3) $SnCl_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
4) $SnCl_2 + NH_2OH \cdot H_2O + NaOH \rightarrow$
5) $SnCl_2 + H_2SO_4$ (конц) $\rightarrow$
6) $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow$
7) $SnCl_2 + FeCl_3 \rightarrow$
8) $SnCl_4 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

15.122. Как объяснить, что среди галогенокомплексов кремния стабильны только фторокомплексы; для германия — фторо- и хлоро-, а для олова — все галогенокомплексы?

15.123. Как объяснить, что координационное число центрального атома во фторокомплексах олова и свинца выше (до 8), чем в соединениях кремния и германия (6)?

15.124. Как объяснить форму молекул соединений С (IV): $CГ_4$ — форма тетраэдра; $COГ_2$, $CSГ_2$ — треугольника CO_2, COS, CS_2 — линейная (Г—F, Cl, Br, I)?

15.125. Наметить методику получения возможно более концентрированного раствора гексафторокремниевой кислоты, используя в качестве исходных веществ диоксид кремния и фторид кальция. Можно ли получить безводную $H_2[SiF_6]$?

15.126. Тетрахлорид олова образует комплексы (аддукты) с HCl, H_2O, NH_3, HF, NO и т. д. Написать координационные формулы этих соединений.

15.127. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2[SiF_6] + BaCl_2 \rightarrow$
2) $Na_2[SiF_6] + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $SnCl_4 + HCl \rightarrow$
4) $SnCl_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow$
5) $PbCl_2 + Cl_2 + HCl \rightarrow$
6) $K_2SnO_3 + HCl \rightarrow$
7) $H_2[SnCl_6] + KOH \rightarrow$

15.128. Сравнить среду в растворах соединений олова одинаковой молярной концентрации: $SnCl_2$, $SnCl_4$ и $Na_2[SnCl_6]$.

15.129. Какие из реакций можно использовать для получения гексахлоросвинцовой кислоты:

1) $PbO_2 + HCl \rightarrow$
2) $PbCl_4 + HCl \rightarrow$
3) $PbCl_2 + HCl \rightarrow$
4) $PbCl_2 + HCl + Cl_2 \rightarrow$
5) $PbO + HCl \rightarrow$
6) $PbO + HCl + Cl_2 \rightarrow$
7) $Pb + HCl \rightarrow$
8) $Pb + HCl + Cl_2 \rightarrow$

15.130. Как объяснить, что термодинамически невозможная в стандартных условиях реакция

$$C\,(т) + 2S\,(т) = CS_2\,(г) \quad \Delta G^\circ_{298} = 65{,}83 \text{ кДж/моль}$$

идет при высокой (900—1000 °С) температуре?

15.131. Как объяснить мономерное состояние сероуглерода и полимерное — дисульфида кремния? Сравнить их строение со строением диоксидов углерода и кремния.

15.132. Какие из приведенных реакций могут быть использованы для получения дисульфида кремния:

1) $Si + S \xrightarrow{t}$
2) $H_2S + Si \xrightarrow{t}$
3) $SiCl_4 + H_2S\,(р) \rightarrow$
4) $Na_2SiO_3\,(р) + H_2S\,(г) \rightarrow$

15.133. Какие сульфиды, ЭS или $ЭS_2$, получаются при нагревании смесей твердых веществ: Ge и S; Sn и S; Pb и S?

15.134. Почему для получения сульфидов олова из растворов по обменной реакции используют кислые растворы солей?

15.135. Закончить уравнения реакций:

1) $CS_2 + NaOH \rightarrow$
2) $CS_2 + K_2S \rightarrow$
3) $Na_2CS_3 + HCl \rightarrow$
4) $GeS + HNO_3\,(конц) \rightarrow$
5) $GeS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow$
6) $Sn + S + Na_2CO_3 \rightarrow$
7) $SnS + S + Na_2CO_3 \rightarrow$
8) $SnS + K_2S + O_2 + H_2O \rightarrow$
9) $Na_2SnS_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
10) $H_2[SnCl_6] + H_2S \rightarrow$
11) $Na_2SnS_3 + HCl \rightarrow$
12) $SnS + HNO_3\,(конц) \rightarrow$
13) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$
14) $PbS + H_2SO_4\,(конц) \rightarrow$
15) $PbS + HNO_3\,(конц) \rightarrow$
16) $PbS + HNO_3\,(разб) \rightarrow$

15.136. Как объяснить неустойчивость тиостаннитов, тиоплюмбатов и тиоплюмбитов (тиостаннаты устойчивы)?

15.137. Дисульфид олова растворяется в растворе сульфида натрия, в концентрированной соляной кислоте, в растворе гидроксида калия. Однотипны ли по химизму протекающие при этом процессы?

15.138. Как объяснить, что молекулы циановодорода и его ассоциатов имеют линейную форму?

15.139. Учитывая, что

$$2C\,(т) + N_2\,(г) = (CN)_2\,(г) \quad \Delta G^\circ_{298} = 297{,}2 \text{ кДж/моль},$$

объяснить, почему циан получается (в небольших количествах) при электрическом разряде на воздухе, если используются угольные электроды. Может ли получаться циан при прокаливании угля в атмосфере азота?

15.140. Иодид свинца можно получить при сливании на воздухе холодных достаточно концентрированных раствора иодида калия и подкисленного раствора нитрата свинца. Какая побочная реакция может осложнить синтез в этом случае: образование вследствие гидролиза основных солей или гидроксида свинца; образование комплексного соединения; окисление реагентов на воздухе; окисление иодида в кислой среде нитрат-ионами?

15.141. Осадок хлорида свинца массой 10 г промыли 1 л воды. Сколько граммов вещества унесено при этом с промывной водой? Предложить способы уменьшения потерь при промывке хлорида свинца.

15.142. Почему цианиды нужно хранить в плотно закрытых сосудах? Ответ обосновать с учетом констант диссоциации HCN и H_2CO_3.

15.143. Какое взаимодействие между молекулами HCN в растворе может рассматриваться как одна из причин образования двух ее таутомерных форм?

15.144. Какие особенности структуры иона CN^- обусловливают его способность входить в состав многих комплексных соединений?

15.145. Какие продукты, цианид железа (III), гидроксид железа (III), гексацианоферрат (III) калия, можно получить, варьируя соотношение сливаемых объемов водных растворов KCN и $FeCl_3$?

15.146. Вычислить степень гидролиза соли и pH в 0,65 %-ном растворе цианида калия.

15.147. Как изменится концентрация ионов водорода в растворе синильной кислоты с pH 5, если к 300 мл ее раствора добавить равный объем воды?

15.148. Закончить уравнения реакций:

1) $H_2C_2O_4 + KNO_3 \rightarrow$
2) $CO(NH_2)_2 + KNO_3 \rightarrow N_2 + \ldots$
3) $C_2H_5OH + KMnO_4 \rightarrow CH_3COOK + MnO_2 + \ldots$
4) $C_6H_{12}O_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + \ldots$
5) $C_3H_7OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots$
6) $H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + \ldots$
7) $C_3H_7OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots$
8) $HCOONa + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + Na_2CO_3 + NaHCO_3 + \ldots$
9) $CO(NH_2)_2 + KBrO + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + N_2 + \ldots$

15.149. Как различаются карбиды, а также силициды металлов по типу химической связи?

15.150. Чем обусловлена способность углерода к образованию при взаимодействии с *d*-металлами карбидов внедрения нестехиометрического состава?

15.151. Чем различаются по структуре и свойствам карбиды кальция и вольфрама? Как различаются карбиды этих металлов по действию на них воды и кислот?

15.152. Предложить несколько способов получения карбида кремния.

15.153. Структуру карборунда можно представить как структуру алмаза, в которой половина атомов углерода замещена атомами кремния. Как это сказывается на твердости, тугоплавкости, химической активности карборунда? Сравнить с алмазом.

15.154. При сплавлении свинца с магнием образуется интерметаллическое соединение, содержащее 19 % по массе магния. Определить формулу этого соединения.

15.155. Закончить уравнения реакций:

1) $Be_2C + H_2O \rightarrow$
2) $CaC_2 + H_2O \rightarrow$
3) $Mn_3C + H_2O \rightarrow$
4) $Ca_2Si + HCl \rightarrow$
5) $MoSi_2 + HF + HNO_3 \rightarrow MoF_6 + \ldots$

§ 16. *p*-Элементы III группы

16.1. Чем обусловлена аномалия в изменении атомных радиусов и потенциалов ионизации в ряду *p*-элементов III группы по сравнению с *s*- и *p*-элементами остальных групп Периодической системы?

16.2. Только один из *p*-элементов III группы образует устойчивые в обычных условиях соединения Э(I). Какой это элемент и как увязывается устойчивость указанных соединений Э(I) с общей закономерностью изменения по группе устойчивости соединений в высших и низших степенях окисления их атомов?

16.3. Какие из перечисленных факторов можно использовать для иллюстрации сходства химии бора и алюминия: способность элементов к образованию соединений со связями Э—О—Э и Э—N—Э; способность элементов к образованию комплексных соединений; кислотно-основный характер гидроксидов; свойства простых веществ?

16.4. Какие из перечисленных факторов можно исполь-

зовать для иллюстрации сходства химии бора и кремния: склонность атомов обоих элементов к образованию полярных связей; способность атомов к образованию фторидных комплексов; сходство типов (ионные, ковалентные, внедрения) боридов и силицидов; высокая устойчивость соединений со связями Э—О—Э и низкая — со связями Э—Э; способность оксидов существовать в стеклообразном состоянии; кислотный характер гидроксидов; склонность гидроксидов к полимеризации; существование боратов и силикатов разного состава; одинаковый характер процессов гидролиза галогенидов; существование гидридов одинакового состава $Э_2H_6$; низкая устойчивость гидридов?

16.5. Какие из перечисленных факторов обусловливают сходство химии бора и кремния: наличие у атомов вакантных орбиталей с относительно низкой энергией ($2p$—B; $3d$—Si); близкие размеры атомов (r_B=0,088 нм, r_{Si}=0,117 нм); одинаковый тип гибридизации (sp^3); способность к акцептированию электронных пар других атомов; близкие значения потенциалов ионизации (I_B=8,29 эВ, I_{Si}=8,15 эВ); одинаковые значения наиболее характерных координационных чисел; неустойчивость ионов $Э^{n+}$ и $Э^{n-}$?

16.6. В последнее время химия бора начала интенсивно разрабатываться в связи с практическим применением ряда его соединений в качестве огнеупорной керамики, абразивных материалов и ракетного горючего. Назвать эти соединения.

16.7. Как влияют на прочность гетероцепей B—O—B и B—N—B следующие факторы: высокая электроотрицательность азота и кислорода; повышенная кратность связей B—O и B—N за счет π-связывания по дативному механизму (B←Э); малые радиусы атомов бора, азота и кислорода?

16.8. Привести примеры реакций, иллюстрирующих склонность атомов бора к комплексообразованию.

16.9. Объяснить, используя представления теории МО, возможность существования молекулы B_2, наличие в ней единичной связи и парамагнитные свойства.

16.10. Почему при конденсации паров бора образуется полимерный продукт и не сохраняются молекулы B_2?

16.11. Какие из веществ, уголь, водород, магний, алюминий, можно использовать в качестве восстановителя при получении бора из борной кислоты? Дать термоди-

намическое обоснование. Почему таким путем трудно получить чистый бор?

16.12. Рассмотреть особенности химических связей в молекуле B_2H_6. Почему процесс димеризации молекул BH_3 нельзя объяснить образованием межмолекулярных водородных связей?

16.13. Назвать общую особенность ряда реакций:

$H_2O+H^+=H_3O^+$ $\quad NH_3+BF_3=H_3N\cdot BF_3$;
$NH_3+H^+=NH_4^+$ $\quad BH_3+H^-=[BH_4]^-$.

16.14. Почему молекулы галогенидов бора $BГ_3$ не склонны к полимеризации, как это характерно для BH_3?

16.15. В каких условиях, в газовой фазе, в водном растворе, в неводном растворе, можно осуществить процесс

$$B_2H_6+2H^-=2\,[BH_4]^-?$$

16.16. По стандартным энтальпиям образования рассчитать тепловые эффекты реакций сгорания в кислороде B_2H_6, C_2H_6 и Si_2H_6. Учитывая теплотворную способность этих гидридов, условия их получения и хранения, оценить принципиальную возможность их использования в качестве топлива.

16.17. Написать уравнения реакций гидролиза B_2H_6, $Na\,[BH_4]$.

16.18. Чем объяснить склонность оксида бора к существованию в аморфном и стеклообразном состояниях?

16.19. Какие кислоты характерны для бора? Рассмотреть особенности строения этих кислот.

16.20. Какие процессы происходят при постепенном прокаливании ортоборной кислоты? Написать уравнения соответствующих реакций.

16.21. Проанализировать возможность применения к полиборным кислотам следующих характеристик: полимерные кислоты, конденсированные кислоты, изополикислоты, многоядерные комплексы.

16.22. Сравнить способность бора и кремния образовывать изополикислоты. Чем объяснить такую способность этих элементов?

16.23. Какой тип гибридизации атомных орбиталей характерен для атома бора в ионах $(BO_2)_n^{n-}$, $(BO_2)_3^{3-}$ и $B_4O_7^{2-}$?

16.24. Какие ионы могут находиться в разбавленном растворе тетрабората натрия? Ответ обосновать.

16.25. Привести примеры следующих соединений бора: борида, борана, бората, пербората, борила.

16.26. Сформулировать и объяснить закономерности в изменении приведенных характеристик в ряду галогенидов бора:

	$E_{B-Г}$, кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_{f\ 298}$, кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_{субл}$, кДж/моль
BF_3	635,4	1128,6	21
BCl_3	434,7	405,5	25
BBr_3	405,5	338,6	33
BI_3	351	209	—

16.27. Для какого из галогенидов бора характерны реакции:

$$BГ_3 + Г^- = [BГ_4]^-; \quad BГ_3 + NH_3 = Г_3B \cdot NH_3;$$
$$BГ_3 + HГ = H[BГ_4]; \quad BГ_3 + H_2O = Г_3B \cdot OH_2?$$

16.28. В технологии полупроводниковых материалов для получения пленок B_2O_3 используется реакция

$$2BBr_3\,(г) + 3H_2O\,(г) = B_2O_3\,(т) + 6HBr\,(г).$$

Обосновать, проведя необходимый расчет с учетом свойств веществ, возможность или невозможность использования с той же целью других галогенидов бора.

16.29. Молекулы NH_3 имеют форму пирамиды, BF_3 — треугольника. Предсказать форму молекулы $H_3N \cdot BF_3$; ионов BF_4^- и BH_4^-.

16.30. Какие из галогенидов бора гидролизуются в соответствии с уравнениями:

$$BГ_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HГ;$$
$$4BГ_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3H[BГ_4]?$$

16.31. Какие из приведенных формул не соответствуют реально существующим соединениям бора: $B_2H_3(CH_3)_3$, $B_2H(CH_3)_5$, $B_3N_3H_6$, $[H_3O][BH_4]$?

16.32. Закончить уравнения реакций:

1) $B + KOH + H_2O_2 \rightarrow$
2) $B + HNO_3\,(конц) \rightarrow$
3) $B + Ce(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + ...$
4) $B + AuCl_3 + H_2O \rightarrow Au + ...$
5) $B_2H_6 + Cl_2 \rightarrow$
6) $B_2H_6 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $B_4H_{10} + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + ...$
8) $Na[BH_4] + H_2SO_4\,(разб) \rightarrow$
9) $B_2O_3 + C + Cl_2 \rightarrow$
10) $B_2Cl_4 + HClO + H_2O \rightarrow$
11) $K[BF_4] + Na \rightarrow$

16.33. Метод алюмотермии широко используется для получения многих чистых металлов: железа, хрома, марганца, титана и др. Можно ли методом металлотермии получать алюминий?

16.34. По стандартным энтальпиям образования веществ вычислить, какое количество теплоты выделяется при реакции (в расчете на 1 кг алюмотермической смеси) получения железа из Fe_3O_4. Зависимостью теплового эффекта от температуры пренебречь.

16.35. Рассчитать, используя соответствующие термодинамические характеристики, энтальпию реакции взаимодействия алюминия с углекислым газом в стандартных условиях. Сделать вывод о возможности сгорания алюминия в углекислом газе.

16.36. Учитывая стандартные электродные потенциалы алюминия в кислой и щелочной средах, оценить возможность его растворения в кислотах, воде и щелочах. Охарактеризовать коррозионную устойчивость алюминия в этих растворах и на воздухе.

16.37. Какой процесс наблюдается при действии воды на амальгамированный алюминий? Что происходит с ним на воздухе?

16.38. Почему практически нерастворимый в воде алюминий может растворяться в водных растворах NH_4Cl и Na_2CO_3?

16.39. Указать основную причину порчи изделия из алюминия при попадании на него брызг раствора гашеной извести: загрязнение изделия известью; коррозия алюминия за счет влаги; взаимодействие алюминия с раствором щелочи.

16.40. В чем проявляется различие в структуре и свойствах водородных соединений алюминия и бора? Рассмотреть природу химических связей, обусловливающих полимеризацию в обычных условиях мономерных молекул AlH_3.

16.41. Тетрагидридоалюминат лития бурно реагирует с водой, образуя осадок и газ. Написать уравнение реакции.

16.42. Гидридоборат алюминия $Al[BH_4]_3$ (весьма реакционноспособен, $T_{пл}$=—64,5 °С, $T_{кип}$=44,5 °С) перспективен как ракетное топливо. Обосновать возможность и проблемы такого использования гидридобората алюминия.

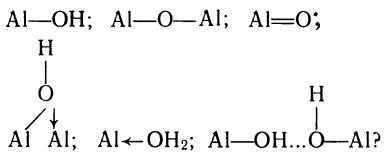
16.43. Одинаково ли и почему относится к воде и кис-

лотам выдержанный при различных температурах оксид алюминия?

16.44. Каким требованиям должны удовлетворять химические реакции, которые можно было бы использовать для перевода кристаллического оксида алюминия в соединение, растворимое в воде.

16.45. Какие из перечисленных свойств оксида алюминия обусловливают трудности получения из него металлического алюминия: наличие трех (α-, β-, γ-) полиморфных модификаций, тугоплавкость ($T_{пл}$=2050 °С, $T_{кип}$=2250 °С), высокая твердость (по шкале Мооса для Al_2O_3 9, для алмаза 10), малая растворимость в воде (α-Al_2O_3 труднорастворим даже в кислотах), термодинамическая устойчивость ($\Delta G^\circ_{f\ 298}$=—1588,4 кДж/моль)?

16.46. Какие из приведенных группировок атомов могут входить в структуру гидроксида алюминия:



16.47. Проанализировать возможность использования для описания алюмогеля следующих формул: Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $H[Al(OH)_4]$, $H_3[Al(OH)_6]$, AlOOH, $Al_2O_3 \times \times nH_2O$.

16.48. При синтезе оксида алюминия по схеме

$$Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{+NaOH\ избыток} Al(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} Al_2O_3$$

выход продукта оказался существенно ниже теоретически возможного. Какое из нарушений технологии синтеза: 1) осадок гидроксида алюминия не был тщательно отмыт от маточного раствора; 2) для осаждения гидроксида взят избыток концентрированной щелочи; 3) оксид алюминия перед взвешиванием долго хранился на воздухе; 4) температура прокаливания плохо контролировалась и могла оказаться ниже температуры полной дегидратации гидроксида; 5) температура прокаливания контролировалась плохо и могла образоваться смесь кристаллического и аморфного Al_2O_3,— могло оказаться причиной низкого выхода продукта?

16.49. Как объяснить различное действие избытка водных растворов NH_3 и NaOH на раствор $Al_2(SO_4)_3$?

16.50. Вычислить pH водной суспензии гидроксида алюминия.

16.51. Какие из перечисленных ионов преобладают в кислой и щелочной средах водных растворов солей алюминия: Al^{3+}, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$, $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^{-}$, $[Al(OH)_5H_2O]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(OH)_4]^{-}$?

16.52. В каком агрегатном состоянии хлорид алюминия состоит из мономерных и димерных молекул, а в каком имеет ионную решетку?

16.53. Безводный хлорид алюминия сильно дымит на воздухе, а в воде растворяется с шипением. Объяснить причину этих явлений. Рассчитать тепловой эффект процесса растворения хлорида алюминия. Какие справочные данные можно использовать при этом?

16.54. Получается ли безводный хлорид алюминия при термической дегидратации на воздухе его кристаллогидрата? С учетом каких справочных данных может быть дан ответ на этот вопрос?

16.55. Оценить, учитывая величины $\Delta G^{\circ}_{f\,298}$ газообразных монофторида (—21 кДж/моль) и трифторида (—585,2 кДж/моль) алюминия, направление реакции

$$AlF_3\,(г) + 2Al\,(т) = 3AlF\,(г)$$

в стандартных условиях. Как и почему влияет на направление процесса повышение температуры?

16.56. Характерны ли реакции следующих типов для всех галогенидов алюминия:

$AlГ_3 + 2H_2O = Al(OH)_2Г + 2HГ$; $\quad AlГ_3 + 3Г^- = [AlГ_6]^{3-}$;

$AlГ_3 + HГ = H[AlГ_4]$; $\quad AlГ_3 + NH_3 = Г_3Al \cdot NH_3$;

$AlГ_3 + Г^- = [AlГ_4]^-$; $\quad AlГ_3 + R = Г_3Al \cdot R$

(R — молекула органического соединения, обладающая донорными свойствами)?

16.57. Написать в ионной форме уравнения гидролиза солей: $KAl(SO_4)_2$, $Na[Al(OH)_4]$, $K[AlCl_4]$.

16.58. Почему из водных растворов нельзя получить сульфид, карбонат и цианид алюминия?

16.59. Какие процессы происходят на катоде и аноде при электролизе растворов сульфата алюминия; иодида алюминия?

16.60. Наметить методику лабораторного получения оксида алюминия из нитрата алюминия; сульфата алюминия из оксида алюминия; алюмината калия из квасцов; основной соли алюминия из хлорида алюминия.

16.61. Написать уравнения реакций, которые происходят: 1) если металлический алюминий вводится в сильнощелочной раствор нитрата калия; 2) нитрид алюминия вводится в горячий раствор гидроксида калия; 3) нитрат алюминия вводится в концентрированный раствор сульфида натрия; 4) карбид алюминия растворяется в концентрированном растворе щелочи.

16.62. Известно, что некоторые элементы (обозначим их A, D, E, G, L) образуют соединения типов:

гидриды	оксиды	хлориды	анионы	комплексные соединения
AH_3	AO и AO_2	ACl_3	AO_3^-	$AH_3 \cdot DF_3$
$(DH_3)_2$	D_2O_3	DCl_3	DO_2^-	$DF_3 \cdot HF$
EH_3	E_4O_6 и E_4O_{10}	ECl_3 и ECl_5	EO_4^{3-}	EH_4I
GH_2	GO_2 и GO_3	GCl_4	GO_3^{2-}	$KL(GO_4)_2$
$(LH_3)_n$	L_2O_3	$(LCl_3)_2$	LO_2^-	$LF_3 \cdot 3NaF$

Назвать эти элементы.

16.63. Чем объяснить, что таллий в отличие от алюминия растворяется в воде, хотя его электродный потенциал ($E^\circ_{Tl^{3+}/Tl} = 0{,}72$ В) более положителен по сравнению с электродным потенциалом алюминия ($E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1{,}66$ В)?

16.64. Почему таллий, активнее, чем алюминий, взаимодействующий с водой, в щелочах в отличие от алюминия растворяется лишь в присутствии окислителя?

16.65. Чем обусловлено сходство химии таллия и щелочных металлов и в чем оно проявляется?

16.66. Рассмотреть закономерность в изменении основных свойств в ряду гидроксидов $Ga(OH)_3$—$Tl(OH)_3$. В чем проявляются амфотерные свойства гидроксидов этого ряда?

16.67. Расположить в ряд по склонности к гидролизу соли TlCl, $Tl(NO_3)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$, $Ga(CH_3COO)_3$. Написать ионные уравнения всех стадий гидролиза последней соли.

16.68. В каком объеме насыщенного раствора содержится 0,5 г TlCl?

16.69. Какой химический процесс может протекать, если в раствор, содержащий ионы индия (III) и таллия (I) с концентрациями $[In^{3+}] = 10^{-3}$ моль/л и $[Tl^+] = 1$ моль/л, внести металлический индий?

16.70. Закончить уравнения реакций:

1) $In_2S_3 + HNO_3 \rightarrow$
2) $TlCl_3 + H_2S \rightarrow$
3) $Tl_2SO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $TlCl + HClO \rightarrow$
5) $Tl + HCl \rightarrow$
6) $Tl + HNO_3$ (разб) $\rightarrow$
7) $Tl + HNO_3$ (конц) $\rightarrow$

§ 17. *s*-Элементы I группы

17.1. Как согласовать характер изменения величин потенциалов ионизации атомов щелочных металлов и величин электродных потенциалов этих металлов в ряду Li—Cs:

	Li	Na	K	Rb	Cs
I, эВ	5,39	5,14	4,34,	4,18	3,89
$E^\circ_{Э^+/Э}$, В	−3,01	−2,7	−2,92	−2,98	−2,92

17.2. Как объяснить, что потенциал ионизации франция (3,98 эВ) выше, чем цезия (3,89 эВ)?

17.3. Что служит основанием для деления *s*-элементов I группы на литий, натрий, калий и остальные элементы?

17.4. Чем объяснить, что многие характеристики атомов и ионов, а также ряд свойств металлов довольно резко изменяются от лития к натрию?

17.5. В чем проявляется отличие химии лития от химии остальных щелочных металлов? Рассмотреть на примере условий получения и устойчивости оксидов и пероксидов; растворимости карбонатов, гидрокарбонатов и фосфатов; склонности к образованию кристаллогидратов солей.

17.6. Чем обусловлено сходство химии лития и магния и в чем оно проявляется?

17.7. Какие количественные характеристики, заряд ядра атомов, число электронов и электронных слоев, атомные радиусы и потенциалы ионизации, стандартные электродные потенциалы металлов, электропроводность металлов, позволяют иллюстрировать немонотонность изменения (вторичную периодичность) по группе свойств *s*-элементов I и II групп?

17.8. Сформулировать и объяснить закономерности в изменении приведенных характеристик металлов в ряду литий — цезий:

	ρ г/см³	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	$\Delta H^{\circ}_{298 возг}$, кДж/моль
Li	0,53	179	1350	159,3
Na	0,97	98	900	92
K	0,85	63	776	90,4
Rb	1,5	39	689	82,1
Cs	1,9	29	666	78,2

17.9. При каких условиях существуют двухатомные молекулы щелочных металлов? Определить, используя представления теории МО, кратность связи в таких молекулах. Чем объяснить уменьшение устойчивости молекул в ряду Li_2—Cs_2?

17.10. Какой из методов металлургии, пирометаллургия (восстановитель — H_2, C, CO); металлотермия, в частности алюмотермия; электрометаллургия; гидроэлектрометаллургия; термическое разложение соединений, используется в промышленности для получения натрия из его природных соединений?

17.11. Какой общий принцип лежит в основе всех методов получения (пиро-, электро-, гидрометаллургии и т. д.) металлов из природных руд?

17.12. Какие условия должны обязательно соблюдаться при электролитическом получении щелочных металлов?

17.13. В природе франций встречается в ничтожных количествах в полиметаллических урановых рудах ($\sim 4 \cdot 10^{-12}$ г Fr на 1 т урана). Можно ли в процессе выделения франция осадить его из раствора химическим путем или выделить электролитическим?

17.14. Написать уравнения всех реакций, которые могут протекать при хранении металлических лития и калия на воздухе.

17.15. Какие продукты могут образовываться при взаимодействии амальгамы натрия с водой?

17.16. Чем объяснить, что при температуре выше 700 °С металлический натрий (менее активный металл) способен вытеснять калий (более активный металл) из его соединений? Может ли такой процесс найти практическое применение при получении чистого калия?

17.17. Что ограничивает широкое использование щелочных металлов (очень сильных восстановителей) при металлотермическом получении менее активных металлов?

17.18. Известно, что литий применяется в металлур-

гии для удаления следов углерода из металлических сплавов. Можно ли заменить его натрием или калием?

17.19. Какие общие черты можно выделить в химизме процессов: горение натрия в кислороде, парах серы и хлоре; взаимодействие натрия с водой; взаимодействие натрия с серной кислотой; вытеснение натрием водорода из аммиака?

17.20. При взаимодействии с водой 4,6 г сплава рубидия с некоторым другим щелочным металлом образуется 2,24 л водорода (объем измерен при н. у.). Какой щелочной металл был взят?

17.21. Охарактеризовать особенности структуры и свойств гидридов щелочных металлов, сравнив их с гидридами ранее изучавшихся элементов.

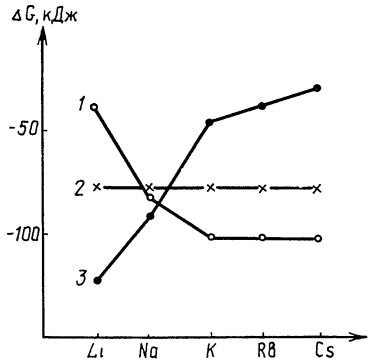
17.22. Какие из свойств гидрида лития позволяют использовать его для быстрого заполнения спасательных жилетов при морских авариях?

17.23. Как получить гидрид лития из оксида лития? Дать термодинамическое обоснование возможности или невозможности процесса образования гидрида лития при взаимодействии его оксида с водородом.

17.24. Как можно получить оксиды лития, натрия и калия? В каком случае можно использовать реакцию прямого окисления металла кислородом?

17.25. Какие ионы находятся в узлах кристаллической решетки пероксидов Na_2O_2 и KO_2; озонида KO_3?

17.26. Указать кривую, правильно отражающую ход изменения величин ΔG реакции $1/2Э_2O$ (т) $+ 1/2H_2O$ (г) $=$ $=$ ЭОН (т), где Э—Li, Na, K, Rb, Cs:



17.27. Какой фактор лишний среди тех, которые позволяют объяснить повышение устойчивости пероксидов

и надпероксидов в ряду соединений лития — цезия: ионный характер связи, размеры катионов и анионов, поляризующее действие катионов, склонность катионов к гидратации, величины ΔG°_{f298} соединений, энергия кристаллической решетки?

17.28. На чем основано использование пероксидов щелочных металлов для регенерации кислорода в замкнутых системах, в которых накапливается углекислый газ?

17.29. Для окисления веществ при повышенных температурах используется окислительная смесь пероксида и карбоната натрия (в отношении масс 1:1). Какова роль каждого из компонентов смеси?

17.30. Гидроксиды щелочных металлов — ионные соединения и в водном растворе диссоциируют нацело, однако сила оснований в ряду LiOH—CsOH увеличивается. Выбрать правильный ответ. Это не связано с увеличением радиуса катиона; уменьшением поляризующего действия катиона; понижением склонности катиона к гидратации; увеличением подвижности менее гидратированного катиона; изменением энергии кристаллической решетки гидроксида.

17.31. Какие из приведенных процессов находят практическое применение для получения гидроксидов щелочных металлов:

1) $Э\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
2) $Э_2O\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
3) $Э_2O_2\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
4) $Э_2CO_3\,(р) + Ca(OH)_2\,(р) \rightarrow$
5) $ЭН\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
6) $Э_3N\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
7) $Э_3P\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow$
8) электролиз раствора соли?

17.32. Почему растворы гидроксидов натрия и калия разрушают стеклянную посуду, особенно при длительном кипячении? Написать уравнения реакций.

17.33. Из какого материала должны быть изготовлены тигли для расплавления щелочей? Используются ли для этой цели фарфоровые, платиновые, корундовые, кварцевые, железные тигли?

17.34. Какого типа решетка (молекулярная, атомная и т. д.) характерна для металлического калия, оксида, гидроксида, хлорида, сульфата и карбоната калия?

17.35. Из каких частиц состоят галогениды щелочных металлов в твердом, жидком и газообразном состояниях?

17.36. На основании справочных данных (какие данные следует использовать?) сделать вывод о характере изменения термической устойчивости в ряду NaF—NaI.

17.37. Каков химический состав соды каустической, кристаллической, кальцинированной, питьевой?

17.38. Предложить методику перевода в водном растворе хлорида калия в сульфат калия и сульфата калия в хлорид калия, по которой в каждом случае можно было бы выделить из раствора кристаллы чистого продукта.

17.39. Выбрать реакцию, обеспечивающую наиболее оптимальный (среди предлагаемых) лабораторный метод получения чистого сульфата калия:

1) $K + H_2SO_4$ (разб) $\rightarrow$
2) KOH (р) $+ H_2SO_4$ (р) $\rightarrow$
3) KNO_3 (р) $+ H_2SO_4$ (р) $\rightarrow$
4) KNO_3 (т) $+ H_2SO_4$ (конц) $\xrightarrow{t}$
5) $KO_2 + H_2SO_4$ (р) $\rightarrow$

17.40. Предложить три способа получения карбоната натрия из сульфата натрия.

17.41. Каким образом в технике получают поташ? Почему его нельзя получать способом, аналогичным аммиачному способу получения соды?

17.42. Какие соединения щелочных металлов применяются для осушки газов?

17.43. Приведенные схемы заполнить таким образом, чтобы получить уравнения реакций, идущих до конца:

1) $NaOH + ... = NaCl + ...$
2) $Na_2CO_3 + ... = NaCl + ...$
3) $Na_2SO_4 + ... = NaNO_3 + ...$
4) $Pb(NO_3)_2 + ... = NaNO_3 + ...$

17.44. Закончить уравнения реакций:

1) $Na_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Na_2O_2 + Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow$
3) $Na_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $KO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $KO_2 + CO_2 \rightarrow$
6) $KO_2 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $RbO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
8) $KO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + ...$
9) $KO_2 + H_2S$ (р) $\rightarrow$
10) $NaO_2 + Na \xrightarrow{t}$
11) $KO_3 + H_2O \rightarrow$
12) $KO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

§ 18. *s*-Элементы II группы

18.1. На примере изменения атомных и ионных радиусов и потенциалов ионизации *s*-элементов I и II групп проиллюстрировать явление вторичной периодичности свойств элементов.

18.2. К каким из *s*-элементов II группы приложима следующая характеристика: элементы входят в состав соединений в виде двухзарядных катионов; у них слабо выражена способность к комплексообразованию; метал-

лы химически весьма активны; атомы в газообразном состоянии не образуют молекул; элементы образуют устойчивые пероксиды; при растворении в воде оксидов образуются щелочи; гидриды имеют ионную структуру?

18.3. В чем проявляется отличие химии бериллия от химии остальных элементов главной подгруппы II группы; сходство химии бериллия и химии алюминия? Чем объясняются особенности химии бериллия?

18.4. Как можно объяснить, что для *s*-элементов II группы более характерно образование комплексов, чем для *s*-элементов I группы?

18.5. Как можно объяснить, что ион Be^{2+} является лучшим комплексообразователем, чем ионы остальных *s*-элементов II группы? Привести примеры комплексных соединений бериллия.

18.6. Какие из *s*-металлов II группы можно получать путем электролиза водных растворов их солей?

18.7. Учитывая распространенность *s*-элементов II группы и величины ΔH°_{f298} оксидов BeO, MgO, CaO, SrO и BaO, соответственно равные —598,2; —600,7; —634,9; —589; —555,9 кДж/моль, оценить (с наибольшей вероятностью), какие два металла из числа образуемых элементами II группы используются в металлотермии в качестве восстановителей.

18.8. Охарактеризовать (в общем виде) условия получения металлического магния электролитическим, металлотермическим и углетермическим способами.

18.9. Как объяснить, что бериллий, магний и щелочноземельные металлы имеют более высокие температуры кипения и плавления и большую плотность, чем щелочные металлы?

18.10. Бериллий (совместно с препаратом радия) используется как источник нейтронов, образующихся при ядерных реакциях:

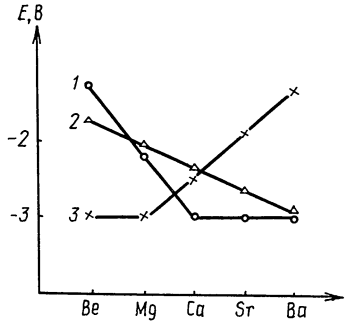
1) $^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow$ 2) $^{9}_{4}Be + {}^{2}_{1}D \rightarrow$

Закончить уравнения этих реакций.

18.11. Из кислот H_2SO_4, HNO_3, HF, HCl, HBr магний нерастворим только в HF. С учетом каких свойств Mg, HF и MgF_2 можно объяснить этот факт: 1) $E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}37$ В; 2) HF — единственная в этом наборе слабая кислота; 3) HF не может быть восстановителем в химических реакциях; 4) в растворе HF имеются ассо-

циаты $(HF)_n$; 5) $ПР_{MgF_2} = 6{,}5 \cdot 10^{-9}$; 6) $\Delta G^\circ_{f\,298MgF_2} = -1111{,}9$ кДж/моль?

18.12. Не пользуясь справочными данными, высказать предположение, какая из кривых верно отражает ход изменения величин стандартных электродных потенциалов в ряду Be—Ba.

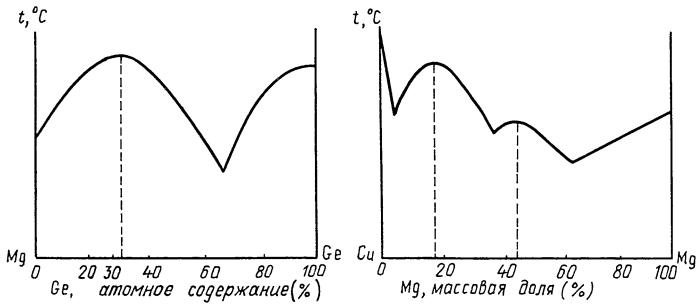


18.13. Какой из *s*-металлов II группы может растворяться в щелочи? Чем это объяснить?

18.14. Насколько характерна каждая из реакций, схемы которых приведены ниже, для всех *s*-металлов II группы:

$Э + O_2 \rightarrow ЭO$; $Э + H_2 \rightarrow ЭH_2$;
$Э + C \rightarrow ЭC_2$; $Э + NaOH \rightarrow Na_2ЭO_2 + H_2$;
$Э + N_2 \rightarrow Э_3N_2$; $Э + F_2 \rightarrow ЭF_2$?

18.15. По диаграммам плавкости установить формулы интерметаллических соединений в системах Mg—Ge и Cu—Mg:



18.16. Учитывая величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования твердых гидридов бериллия, магния и кальция, соответственно равные 115,62, —36,78 и —136,27 кДж/моль, сделать вывод

о возможности или невозможности прямого синтеза этих соединений из простых веществ.

18.17. Найти ошибку в расчете, согласно которому для получения при комнатной температуре 400 л (при н. у.) водорода из гидрида кальция требуется 750 г гидрида.

18.18. Проанализировать роль перечисленных факторов в объяснении полимерной структуры гидрида бериллия: в молекуле BeH_2 атом бериллия координационно ненасыщен; связь Be—H имеет ковалентный характер; вследствие малых атомных радиусов бериллия и водорода длина связи Be—H невелика; молекула BeH_2 электронодефицитна.

18.19. В каких условиях, в газовой или твердой фазе, в водном или неводном растворе, возможна следующая, приводящая к получению гидрида бериллия, обменная реакция:

$$BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl?$$

18.20. Сформулировать и объяснить закономерность в ряду приведенных данных:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
ΔH°_{f298}, кДж/моль	−598,16	−600,67	−634,94	−589,31	−555,94

18.21. Какой или какие выводы об изменении свойств оксидов в ряду BeO—BaO можно сделать на основании следующих данных:

$BeO\,(т) + CO_2\,(г) = BeCO_3\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} \approx 20$ кДж/моль;
$CaO\,(т) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -130$ кДж/моль;
$BaO\,(т) + CO_2\,(г) = BaCO_3\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -216{,}94$ кДж/моль;
$BeO\,(т) + SO_3\,(т) = BeSO_4\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -140$ кДж/моль;
$CaO\,(т) + SO_3\,(т) = CaSO_4\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -331{,}89$ кДж/моль;
$BaO\,(т) + SO_3\,(т) = BaSO_4\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -434$ кДж/моль?

18.22. Кислотно-основные свойства оксидов типа ЭО (т) принято характеризовать по их способности участвовать в реакциях:

1) $ЭО\,(т) + H_2O\,(ж) \rightarrow Э^{2+}\,(р) + OH^-\,(р)$;
2) $ЭО\,(т) + H^+\,(р) \rightarrow Э^{2+}\,(р) + H_2O\,(ж)$;
3) $ЭО\,(т) + OH^-\,(р) + H_2O\,(ж) \rightarrow [Э(OH)_4]^{2-}\,(р)$.

Свойства каких оксидов в ряду BeO—BaO можно описать схемами: 1) и 2); 2); 2) и 3)? Имеется ли среди рассматриваемых оксидов оксид, способный реагировать в соответствии со всеми схемами?

18.23. Чем объяснить повышение устойчивости в ряду пероксидов бериллия — бария? Сопоставить наблюдаемую закономерность с закономерностью, характерной для пероксидов *s*-элементов I группы.

18.24. Написать уравнения реакций взаимодействия пероксида бария с кислотой; водой; иодидом калия в присутствии соляной кислоты; диоксидом марганца при сплавлении; раствором нитрата серебра. К какому типу реакций следует отнести реакции взаимодействия пероксида бария с кислотой, водой? Какие свойства проявляет пероксид бария в остальных реакциях?

18.25. Константа равновесия реакции, используемой в одном из промышленных методов получения кислорода

$$2BaO\,(т) + O_2\,(г) = 2BaO_2\,(т),$$

равна 0,066 (697 °С); 0,186 (737 °С); 0,497 (794 °С); 1,22 (835 °С); 0,945 (853 °С). Начертить график зависимости константы от температуры. При каких температурах оксид бария поглощает кислород и при каких температурах образующийся продукт отщепляет кислород?

18.26. Как и почему изменяются термическая устойчивость, растворимость и кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов бериллия — бария?

18.27. Можно ли для получения гидроксидов каждого из *s*-элементов II группы использовать обменные реакции в растворе, действуя при этом щелочами или аммиаком на их соли?

18.28. Почему не всегда выпадает осадок, если к раствору соли хлорида магния добавить водный раствор аммиака, содержащий хлорид аммония? Написать уравнения реакций, объясняющие происходящие явления.

18.29. Будет ли выпадать осадок гидроксида магния, если смешать 5 мл 0,001 М раствора аммиака и 10 мл 0,001 М раствора сульфата магния?

18.30. С учетом кислотно-основных свойств и приведенных данных, характеризующих растворимость гидроксидов *s*-элементов II группы:

	растворимость, моль/л		ПР
$Ca(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	$Be(OH)_2$	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$
$Sr(OH)_2$	$7 \cdot 10^{-2}$	$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
$Ba(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-1}$		

сделать вывод, количественное осаждение какого или каких гидроксидов этих элементов из растворов солей при действии щелочи наиболее вероятно.

18.31. По величине pH насыщенного раствора гидроксида кальция, равной 12,4, вычислить произведение растворимости этого соединения.

18.32. Написать молекулярные уравнения реакций:

$Be(OH)_2$ (т) + OH^- (р) → $\quad$ $Be(OH)_2$ (т) + H^+ (р) →

$Be(OH)_2$ (т) + NaOH (т) $\xrightarrow{T}$

18.33. Как будет изменяться величина pH раствора в ходе реакции между Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$?

18.34. С учетом каких из приведенных данных

1) $\Delta H^\circ_{f\,298\,CaF_2\,(т)} = -1213$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{f\,298\,BaF_2\,(т)} = -1195$ кДж/моль;
2) $\Delta G^\circ_{f\,298\,CaF_2\,(т)} = -1178$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{f\,298\,BaF_2\,(т)} = -1147$ кДж/моль;
3) $E_{кр\,реш\,CaF_2} = 2607$ кДж/моль, $E_{кр\,реш\,BaF_2} = 2300$ кДж/моль;
4) $ПР_{CaF_2} = 3{,}4 \cdot 10^{-11}$, $ПР_{BaF_2} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$

можно объяснить экспериментально наблюдаемый факт: при добавлении по каплям раствора фторида натрия к раствору смеси солей кальция и бария одинаковой молярной концентрации образуется осадок CaF_2?

18.35. Реакции какого общего типа, гидролиз солей бериллия, совместный гидролиз, образование осадка по обменной реакции, комплексообразование, окислительно-восстановительная реакция, могут протекать при добавлении к раствору соли бериллия (в катионной форме) избытка растворов NaOH, NaF, $(NH_4)_2CO_3$?

18.36. Какое из соединений бериллия, $K_2[BeF_4]$, Na_2BeO_2, $[Be(H_2O)_4]SO_4$, $Na[BeF_3]$, $Na_2[Be(OH)_4]$, не относится к числу бериллатов?

18.37. Принимая во внимание растворимость сульфатов натрия, *s*-элементов II группы и свинца ($MgSO_4$ хорошо растворим, ПР $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$ соответственно равны $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-10}$, $1 \cdot 10^{-8}$), а также гидролизуемость солей, сделать вывод, какая из реакций перевода в водном растворе сульфата натрия в нитрат предпочтительнее:

1) $Na_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow$
2) $Na_2SO_4 + Sr(NO_3)_2 \rightarrow$
3) $Na_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow$
4) $Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow$
5) $Na_2SO_4 + Mg(NO_3)_2 \rightarrow$

18.38. Величины ΔG°_{298} реакции

$$ЭО\,(т) + SO_3\,(т) = ЭSO_4\,(т)$$

для случая Э = Be, Mg, Ca, Sr, Ba соответственно равны —140, —234, —332, —388, —434 кДж/моль. Какой или

какие из сформулированных выводов: 1) сульфаты *s*-элементов II группы термодинамически устойчивые вещества; 2) термическая устойчивость соединений в ряду $BeSO_4$—$BaSO_4$ повышается; 3) это соединения ионного типа; 4) растворимость веществ в ряду $BeSO_4$—$BaSO_4$ снижается; 5) реакции синтеза сульфатов *s*-элементов II группы из простых веществ термодинамически возможны — можно сделать на основании приведенных данных?

18.39. Какой состав имеет натронная известь? Какие из перечисленных газов, Cl_2, SO_2, O_2, H_2, H_2S, NH_3, CH_4, можно сушить натронной известью?

18.40. Какое различие в свойствах соединений магния и бериллия используется для разделения $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$; $BeCO_3$ и $MgCO_3$; BeF_2 и MgF_2?

18.41. При выдерживании 4,44 г кристаллогидрата хлорида бария в колбе объемом 8,88 л при температуре 327 °С избыточное давление составило $2{,}026 \cdot 10^4$ Па. Установить формулу кристаллогидрата.

18.42. Используя значения стандартных энтальпий образования, установить характер изменения термической устойчивости карбонатов в ряду $BeCO_3$—$BaCO_3$. Распространяется ли характерная для карбонатов зависимость устойчивости от положения элемента в Периодической системе на другие соли рассматриваемых элементов?

18.43. Почему растворимость $CaCO_3$ в воде повышается при добавлении в раствор NH_4Cl и при пропускании в него CO_2, но понижается при добавлении Na_2CO_3 и $CaCl_2$?

18.44. Водный раствор какой из солей, $BeSO_4$, $Be(NO_3)_2$, $Be(CH_3COO)_2$, $Na_2[Be(OH)_4]$, $Na_2[BeF_4]$, имеет самое высокое значение pH?

18.45. Чем обусловлены трудности получения среднего карбоната бериллия из водных растворов? Распространяются ли эти трудности на карбонаты остальных *s*-элементов II группы? Написать уравнения реакций, протекающих в водных растворах при добавлении соды к хлоридам бериллия, магния и кальция.

18.46. К A мл раствора (ρ, [г/см^3]), содержащего m г серной кислоты, добавили n г (взят в избытке) хлорида бария. Вывести формулу для вычисления массовой доли хлорида бария в растворе после осаждения и отделения осадка.

18.47. Какая из реакций:

1) $CaCl_2\,(р) + Na_2CO_3\,(р) \rightarrow$
2) $CaCl_2\,(р) + CO_2\,(г) \rightarrow$
3) $Ca(OH)_2\,(р) + CO_2\,(г) \rightarrow$
4) $Ca(OH)_2\,(р) + Na_2CO_3\,(р) \rightarrow$
5) $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t}$

не может быть использована для получения карбоната кальция?

18.48. В каком из случаев состав продуктов реакции зависит от порядка сливания растворов:

1) $CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow$
2) $AgNO_3 + MgCl_2 \rightarrow$
3) $NaF + CaCl_2 \rightarrow$
4) $KF + BeF_2 \rightarrow$
5) $Na_2CO_3 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow$

18.49. Почему при пропускании углекислого газа через раствор хлорида или нитрата бария осадок карбоната бария не выпадает, а при действии углекислого газа на баритовую воду — выпадает?

18.50. Какие соединения кальция применяются в качестве строительных материалов или входят в их состав? Чем объясняется возможность подобного применения соединений кальция?

18.51. Какие соединения щелочноземельных металлов обладают свойствами вяжущих материалов?

18.52. Чем обусловлена жесткость воды? Какие методы устранения жесткости воды Вы знаете?

18.53. Почему для устранения временной жесткости, обусловленной солями магния, требуется большее количество извести, чем для устранения временной жесткости, обусловленной солями кальция?

18.54. Вывести общую формулу для расчетов типа «Какова жесткость воды A ммоль/л ионов кальция, если на титрование B л воды пошло D мл C нормального раствора соляной кислоты?».

18.55. Сколько граммов соды нужно добавить к 100 л воды, чтобы устранить постоянную жесткость, равную 3,8 ммоль/л?

§ 19. *d*-Элементы III группы

19.1. Среди *d*-элементов Периодической системы *d*-элементы III группы выделяются своей постоянной валентностью (соединения Э(I,II) малоустойчивы), последовательным увеличением атомных радиусов, понижением потенциалов ионизации и нарастанием хими-

ческой активности металлов по группе. Чем это объяснить?

19.2. Чем обусловлены высокие значения координационных чисел атомов рассматриваемых *d*-элементов в комплексных соединениях? Сравнить координационные числа B (3, 4); Al (4, 6); Sc, Y, La (4, 6, 7, 8, 9).

19.3. Какая форма соединений, катионная или анионная, более характерна для скандия и его аналогов?

19.4. Сравнить свойства элементов подгруппы скандия и подгруппы галлия.

19.5. Оценить термодинамическую возможность использования магния в качестве восстановителя металлического иттрия из хлорида иттрия. Как влияет температура на эту реакцию?

19.6. С учетом стандартных электродных потенциалов $E^{\circ}_{Э^{3+}/Э}$, соответственно равных для скандия, иттрия, лантана и актиния —2,08; —2,25; —2,37 и —2,60 В, рассмотреть отношение этих металлов к воде и кислотам. Почему не все рассматриваемые металлы достаточно активно растворяются в воде при обычной температуре? Можно ли получить металлический лантан путем электролиза водного раствора его соли?

19.7. Как относятся металлы подгруппы скандия к водороду? Сравнить структуру и свойства гидридов алюминия, галлия и лантана. В чем проявляется существенное различие свойств гидридов алюминия и лантана?

19.8. Охарактеризовать возможность использования для получения оксидов *d*-элементов III группы приведенных реакций:

$Э + O_2 \rightarrow$ $\quad Э_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{t} \quad Э(NO_3)_3 \xrightarrow{t}$

$Э(OH)_3 \xrightarrow{t} \quad Э + H_2O \rightarrow \quad Э_2(CO_3)_3 \xrightarrow{t}$

19.9. Чем можно объяснить, что величины энтальпий образования оксидов элементов подгруппы скандия лучше укладываются в общую закономерность изменения этих величин по группе, чем величины энтальпии образования элементов подгруппы галлия?

19.10. Учитывая характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду *d*-элементов III группы, указать, какой из этих элементов способен образовывать гидроксокомплексы.

19.11. Что будет наблюдаться в растворе pH 1, содержащем ионы Y^{3+} (1 моль/л), при добавлении к 1 л этого раствора 0,11 моль ионов OH^-?

19.12. Сравнить гидролизуемость солей: $ScCl_3$ и $LaCl_3$; $ScCl_3$ и $Na_3[Sc(OH)_6]$; $Na_3[Al(OH)_6]$ и $Na_3[Sc(OH)_6]$.

19.13. Почему из водных растворов нельзя получить карбонат алюминия, но можно получить карбонат скандия?

19.14. Составить формулы комплексных соединений скандия с фторид-, оксалат- и сульфат-ионами.

19.15. Закончить уравнения реакций:

1) $Sc + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Y + HCl \rightarrow$
3) $La + Cl_2 \rightarrow$
4) $La + N_2 \rightarrow$
5) $La_2O_3 + NH_4Cl\ (р) \rightarrow$
6) $La + H_2O \rightarrow$

§ 20. *d*-Элементы IV группы

20.1. Проанализировать роль перечисленных факторов в определении исключительной близости химических свойств циркония и гафния: одинаковая конфигурация внешних электронных слоев атомов; наличие у атомов вакантных $(n-1)d$-орбиталей; наличие у атомов вакантных $(n-1)f$-орбиталей; близкие значения атомных и ионных радиусов; близкие значения потенциалов ионизации; близкие значения электроотрицательности элементов.

20.2. В чем причина близости атомных и ионных радиусов циркония и гафния, хотя в атоме гафния на 32 электрона больше, чем в атоме циркония?

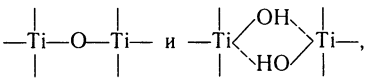
20.3. Чем объяснить, что соединения титана в низших валентных состояниях более устойчивы, чем аналогичные соединения циркония и гафния?

20.4. По ряду своих химических свойств торий (актиноид) похож на цирконий и гафний (*d*-элементы IV группы). Объяснить причину этого сходства, приняв во внимание электронную структуру атомов тория, циркония и гафния и их валентные возможности.

20.5. Как объяснить, что цирконий и гафний, имеющие сравнительно невысокие значения первых потенциалов ионизации и отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, в обычных условиях химически инертны и коррозионно устойчивы?

20.6. Почему для химии титана, циркония и гафния малохарактерны ионы типа $Э^{4+}$? Могут ли такие ионы образовываться и быть устойчивыми в водном растворе?

20.7. Существование каких из ионов, Ti^{4+}, $[Ti(H_2O)_6]^{4+}$, TiO^{2+}, $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[TiCl_6]^{2-}$, или полимерных соединений, содержащих цепи



наиболее вероятно в водном растворе тетрахлорида титана? Как влияет среда раствора на устойчивость этих ионов?

20.8. Чем обусловлена склонность титана, циркония и гафния к образованию соединений внедрения и соединений непостоянного состава?

20.9. Чем, помимо высокой термодинамической стабильности соединений циркония и гафния, обусловлены трудности получения этих металлов в чистом состоянии?

20.10. Для получения металлического титана используют методы металлотермии, электролиза, термического разложения соединений. Оценить термодинамическую возможность использования алюминия для восстановления титана из его диоксида; натрия — для восстановления титана из тетрахлорида; цинка — для восстановления титана в водном растворе. Привести примеры соединений титана, которые бы можно было использовать для получения титана электролитическим путем; путем термического разложения соединений.

20.11. Какие физические и химические свойства титана и циркония обусловливают их сравнительно широкое использование?

20.12. При каких условиях титан, цирконий и гафний могут взаимодействовать с галогенами, кислородом, серой, углеродом, азотом? Написать уравнения соответствующих реакций с участием циркония.

20.13. Какой из металлов, относящихся к подгруппе титана, растворяется в концентрированных соляной и серной кислотах? Написать уравнения реакций.

20.14. Чем объяснить, что гафний, не растворимый в соляной кислоте (кислота сильная), растворяется в плавиковой кислоте (кислота слабая)?

20.15. Объяснить химизм действия смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот на металлические цирконий и гафний. Есть ли аналогия с химизмом действия царской водки?

20.16. Какого типа структура (молекулярная, ионная,

полимерная и т. д.) характерна для диоксидов титана, циркония и гафния?

20.17. Чем объяснить высокую прочность связей Э—О и Э—Г (Г — галоген) для *d*-элементов IV группы? Как это сказывается на свойствах диоксидов и тетрагалогенидов рассматриваемых элементов?

20.18. Какие оксиды титана можно получить при нагревании на воздухе Ti; TiO; Ti_2O_3; смеси Ti и TiO_2; смеси C и TiO_2?

20.19. Предложить методику получения диоксида титана, который бы образовывал возможно более однородный тонкий слой на подложке.

20.20. Закончить уравнения реакций:

$$TiO_2 + KOH \xrightarrow{t} \qquad TiO_2 + H_2SO_4\,(конц) \rightarrow$$

$$TiO_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{t} \qquad TiO_2 + HF \xrightarrow{t}$$

Исходя из этих реакций, охарактеризовать кислотно-основные свойства диоксида титана.

20.21. Как перевести оксиды TiO_2 и ZrO_2 в растворимые в воде соединения? Написать уравнения реакций.

20.22. Написать общие схемы уравнений получения гидроксидов титана, циркония и гафния (IV) из их тетрагалогенидов.

20.23. Чем объяснить различие в химической активности свежеполученной титановой кислоты и длительно старившейся в растворе?

20.24. Как изменяется кислотно-основный характер, устойчивость и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов титана в ряду $Ti(OH)_2$—$Ti(OH)_3$—$TiO_2 \cdot nH_2O$?

20.25. Как согласовать устойчивость мета- и ортотитанатов металлов, например $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4, с неустойчивостью ионов TiO_3^{2-} и TiO_4^{4-} в растворе?

20.26. Учитывая, что имеющиеся в продаже Ti-содержащие реактивы — это обычно $TiCl_4$ и TiO_2, предложить методику лабораторного синтеза титаната калия с обоснованием условий проведения реакций и условий выделения чистого вещества.

20.27. Насколько характерно для титана, циркония и гафния образование каждого из следующих типов фторидов: $ЭF_4$, $(ЭF_4)_n$, $[ЭF_6]^{2-}$, $[ЭF_8]^{4-}$? В каком агрегатном состоянии эти фториды существуют в обычных условиях?

20.28. Как можно объяснить устойчивость и разнообразие фторидных комплексов *d*-элементов IV группы? Чем объясняются высокие координационные числа циркония и гафния во фторидных комплексах?

20.29. К какому классу соединений, солям или галогеноангидридам, следует отнести тетрахлорид титана? Какие из перечисленных свойств $TiCl_4$ определяют его принадлежность к этому классу соединений: невысокие температуры плавления и кипения (—21,4 и 136,5 °С); нулевой дипольный момент молекулы; тетраэдрическая форма молекулы; малый эффективный заряд атома титана (+0,25); вещество сильно дымит на воздухе, в воде растворяется с шипением, при этом раствор разогревается; водный раствор $TiCl_4$ можно приготовить, лишь обеспечив в нем сильнокислую среду?

20.30. Какие вопросы, требующие объяснения, можно сформулировать в приложении к следующим данным:

	TiF_4	$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiI_4
$T_{пл}$, °С	+284	—24,1	+38,3	+155?

Дать это объяснение.

20.31. Как объяснить, что тетрахлорид титана плавится при более низкой температуре (—24,1 °С), чем трихлорид титана (сублимируется при ~430 °С)?

20.32. В какой мере и для каких условий применимы приведенные схемы уравнений гидролиза к описанию процесса гидролиза каждого из тетрагалогенидов титана, TiF_4, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4:

$TiГ_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot nH_2O + HГ$; $\quad TiГ_4 + H_2O \rightarrow TiOГ_2 + HГ$;

$TiГ_4 + H_2O \rightarrow H_2[TiOГ_4]$; $\quad TiГ_4 + H_2O \rightarrow H_2[TiГ_6] + TiO_2 \cdot nH_2O$?

20.33. Рассмотреть последовательные стадии гидролиза $ZrCl_4$.

20.34. Подкисленный соляной кислотой раствор трихлорида титана (фиолетового цвета) в открытом сосуде постепенно обесцвечивается. Сохраняется ли цвет раствора $TiCl_3$ в плотно закрытом сосуде?

20.35. Можно ли приготовить водные растворы тетра- и трихлорида титана путем растворения этих веществ в воде? Какие меры предосторожности следует соблюдать, вливая в воду тетрахлорид титана?

20.36. Сравнить гидролизуемость следующих соединений: $TiCl_2$ и $TiCl_4$; $ZrOCl_2$ и $ZrCl_4$; $TiCl_4$ и $ZrCl_4$; $TiOSO_4$ и $ZrOSO_4$.

20.37. Какими общими свойствами обладают галогениды элементов подгруппы титана и подгруппы германия?

20.38. Высокой твердостью обладают вещества со структурой алмаза: алмаз, карбид кремния, нитрид бора. Какие из веществ, образуемых *d*-элементами IV группы, также должны быть очень твердыми?

20.39. Закончить уравнения реакций:

1) $CaH_2 + TiO_2 \rightarrow TiH_2 + ...$
2) $Na + K_2[ZrF_6] \rightarrow$
3) $TiO_2 + C + Cl_2 \rightarrow$
4) $TiCl_3 + O_2 + HCl \rightarrow$
5) $TiO_2 + BaCO_3 \rightarrow$

§ 21. *d*-Элементы V группы

21.1. Учитывая приведенные характеристики, объяснить, почему ниобий и тантал по свойствам ближе друг к другу, чем к ванадию:

	r_a, нм	I, эВ	валентность
$V(3d^34s^2)$	0,136	6,74	(II, III), IV, V
$Nb(4d^45s^1)$	0,147	6,88	(I, II, III, IV), V
$Ta(5d^36s^2)$	0,149	7,88	(I, II, III, IV), V

21.2. Почему химия ванадия намного богаче и сложнее химии его аналогов — ниобия и тантала?

21.3. Почему существование таких соединений тантала, как TaN и Ta_2N; TaC и Ta_2C; TaB, TaB_2 и Ta_3B_4, нельзя расценивать, как свидетельство переменной валентности этого элемента, в то время как факт переменной валентности ванадия можно иллюстрировать существованием соединений VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5?

21.4. Проанализировать, насколько значительна в химии ванадия роль каждого из следующих разделов; химия катиона V^{2+}; химия катиона V^{4+}; химия оксованадия VO^{2+}; химия ванадатов (IV); химия ванадатов (V).

21.5. В каком валентном состоянии ванадий в наибольшей мере склонен образовывать ионные связи?

21.6. Одинакова ли причина неустойчивости в водном растворе ионов V^{2+} и V^{4+}?

21.7. Сравнить основные свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами *p*-элементов V группы; элементов подгруппы титана; элементов подгруппы хрома. Чем объяснить сходство в свойствах *d*-элементов разных групп Периодической системы?

21.8. Какие из приведенных типов фторидов характерны для ванадия, ниобия и тантала: $ЭF_5$, $(ЭF_5)_n$, $[ЭF_6]^-$, $[ЭF_7]^{2-}$, $[ЭF_8]^{3-}$? Возможно ли образование аналогичных хлоридов, иодидов?

21.9. Какие химические реакции лежат в основе промышленных методов получения металлов подгруппы ванадия? Чем обусловлены общие трудности получения этих металлов высокой степени чистоты?

21.10. Как объяснить, что даже незначительные примеси кислорода, азота и углерода в металлических ванадии, ниобии и тантале резко снижают их пластичность, ковкость, тягучесть?

21.11. Где применяются ванадий, ниобий, тантал? Какие свойства этих металлов обусловливают их применение?

21.12. Чем объяснить, что взаимодействие ванадия и тантала с галогенами при нагревании ведет к образованию разных по составу продуктов:

$V + F_2 \rightarrow VF_5$; $\quad Ta + F_2 \rightarrow TaF_5$;
$V + Cl_2 \rightarrow VCl_4$; $\quad Ta + Cl_2 \rightarrow TaCl_5$;
$V + Br_2 \rightarrow VBr_3$; $\quad Ta + Br_2 \rightarrow TaBr_5$?
$V + I_2 \rightarrow VI_3$;

21.13. Чем объяснить различие в характере продуктов, образующихся при протекании следующих реакций:

$V + Cl_2 \rightarrow VCl_4$; $\quad V + HCl + HNO_3 \rightarrow VCl_4$;
$V + HCl\ (г) \rightarrow VCl_2$; $\quad V + HClO_4 \rightarrow VO_2ClO_4$?

21.14. На основании приведенных схем, иллюстрирующих отношение оксидов ванадия к кислотам и щелочам, сделать вывод о кислотно-основных свойствах этих оксидов:

$VO\ (т) + H^+\ (р) \rightarrow V^{2+}\ (р)$; $\quad VO_2\ (т) + H^+\ (р) \rightarrow VO^{2+}\ (р)$;
$V_2O_3\ (т) + H^+\ (р) \rightarrow V^{3+}\ (р)$; $\quad VO_2\ (т) + OH^-\ (р) \rightarrow V_4O_9^{2-}\ (р)$.

21.15. От каких факторов зависит состав ванадат-ионов в водном растворе? Как эти факторы влияют на равновесие

$$VO_4^{3-} \rightleftarrows V_{10}O_{28}^{6-}\ (V_3O_9^{3-};\ V_2O_7^{4-} \text{ и т. д.})?$$

21.16. Написать уравнения реакций взаимодействия сульфата оксованадия (IV) и перманганата калия; сульфата оксованадия (IV) и крепкой азотной кислоты.

21.17. Чем обусловлена неустойчивость водного раствора дихлорида ванадия? Что с ним может происходить при хранении на воздухе и в отсутствие кислорода?

21.18. Какие из галогенидов ванадия, ниобия и тантала относятся к числу солей? Для какого из этих элементов наиболее характерны кластерные галогениды?

21.19. Закончить уравнения реакций:

1) $V_2O_5 + HCl \rightarrow$
2) $V_2O_5 + KOH \rightarrow$
3) $Ta_2O_5 + KF + HF \rightarrow$
4) $Ta_2O_5 + Cl_2 \xrightarrow{t} TaCl_5 + \ldots$
5) $NH_4VO_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow (NH_4)_3VS_4 + \ldots$
6) $NaVO_3 + Zn + HCl \rightarrow$
7) $Na_3VO_4 + H_2O_2 \rightarrow Na_3VO_5 + \ldots$
8) $NaVO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
9) $NaVO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
10) $VOCl_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$

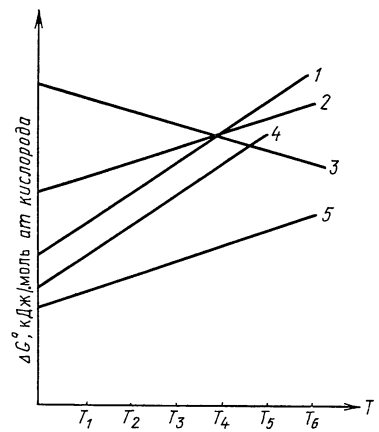
§ 22. *d*-Элементы VI группы

22.1. Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов молибдена и вольфрама? Как она сказывается на характере изменения свойств в ряду хром — вольфрам?

22.2. Какая форма, катионная или анионная, характерна для *d*-элементов VI группы в низших и высших степенях их окисления?

22.3. У каких из *d*-элементов VI группы и почему в большей мере выражено сходство с *d*-элементами соседних групп?

22.4. Используя диаграмму, оценить термодинамическую возможность восстановления при разных температурах хрома и вольфрама из их оксидов под действием водорода, угля и алюминия.



1. $^1/_3W + {}^1/_2O_2 = {}^1/_3WO_3$;
2. $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$;
3. $C + {}^1/_2O_2 = CO$;
4. $^2/_3Cr + {}^1/_2O_2 = {}^1/_3Cr_2O_3$;
5. $^2/_3Al + {}^1/_2O_2 = {}^1/_3Al_2O_3$

22.5. Определить, используя справочные данные, в области какой температуры становится термодинамически возможной реакция восстановления углем триоксида молибдена, если при этом образуется углекислый газ.

22.6. Написать уравнения реакций, протекающих на катоде при электролизе водных растворов $CrCl_3$ и $Cr_2(SO_4)_3$.

22.7. Как объяснить повышение температур плавления и кипения, а также теплот сублимации в ряду металлических хрома, молибдена и вольфрама (тип решетки металлов одинаковый)?

22.8. Какие закономерности в изменении плотности *d*-металлов можно отметить, сопоставив плотность металлов V — VII групп?

22.9. Объяснить, учитывая стандартные потенциалы систем:

$Cr^{2+} + 2e = Cr$	$E° = -0{,}91$ В;
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	$E° = -0{,}74$ В;
$Cr^{2+} + 2e = Cr$ (пассивир)	$E° = 1{,}19$ В;
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	$E° = -0{,}41$ В;
$2H^+ + 2e = H_2$	$E° = 0$ В;
$2H^+(10^{-7}\ М) + 2e = H_2$	$E° = -0{,}41$ В,

почему хром в обычных условиях нерастворим в воде, а при его растворении в кислотах с выделением водорода вначале образуются соединения Cr (II), а не Cr (III).

22.10. Объяснить причину пассивирования хрома азотной кислотой; царской водкой; при анодном окислении; под действием кислорода при комнатной температуре. Почему хром не пассивируется в смеси азотной и плавиковой кислот? Почему явление пассивирования можно предотвратить с помощью вибрации, ультразвука и механической очистки поверхности?

22.11. Написать уравнения реакций взаимодействия хрома с разбавленной и крепкой серной кислотой; молибдена — с концентрированной азотной кислотой; вольфрама — со смесью азотной и плавиковой кислот.

22.12. Как относятся хром, молибден и вольфрам к щелочам? Какие реакции происходят при сплавлении этих металлов с окислительно-щелочными смесями ($KNO_3 + KOH$; $KClO_3 + KOH$; $NaNO_3 + Na_2CO_3$)? Написать уравнения реакций взаимодействия хрома с такими смесями.

22.13. Чем объяснить различие в составе продуктов, образующихся при взаимодействии хрома, молибдена и

вольфрама с галогенами при повышенных температурах:

$Cr + F_2 \rightarrow CrF_4\,(CrF_5)$;	$Mo + F_2 \rightarrow MoF_6$;	$W + F_2 \rightarrow WF_6$;
$Cr + Cl_2 \rightarrow CrCl_3$;	$Mo + Cl_2 \rightarrow MoCl_5$;	$W + Cl_2 \rightarrow WCl_6$;
$Cr + Br_2 \rightarrow CrBr_3$;	$Mo + Br_2 \rightarrow MoBr_4$;	$W + Br_2 \rightarrow WBr_5$;
$Cr + I_2 \rightarrow CrI_2\,(CrI_3)$;	$Mo + I_2 \rightarrow Mo_6I_{12}$;	$W + I_2 \rightarrow W_6I_{12}$?

22.14. Почему при непосредственном окислении хрома не образуется оксид CrO_3, имеющий $\Delta G^\circ_{f\,298} = -504{,}5$ кДж/моль?

22.15. Сформулировать и объяснить закономерность в изменении следующих характеристик твердых триоксидов:

	CrO_3	MoO_3	WO_3
$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	−593,9	−744	−842,2
$T_{пл}$, °C	197	791	1473

22.16. Оксиды какого состава, ЭО, $Э_2O_3$, $Э_2O_5$, $ЭO_2$, $ЭO_3$, $ЭO_x$, $ЭO_5$, характерны для хрома, молибдена и вольфрама? Написать структурную формулу оксида $ЭO_5$.

22.17. Закончить уравнения тех реакций, которые могут быть использованы при повышенной температуре для получения оксидов Cr_2O_3 и Mo_2O_5:

$Cr + O_2 \rightarrow$	$CrO_3 \rightarrow$	$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow$
$Cr(OH)_3 \rightarrow$	$CrO_3 + NH_3 \rightarrow$	$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow$
$Cr(NO_3)_3 \rightarrow$	$CrO_2Cl_2 \rightarrow$	$K_2CrO_4 + H_2 \rightarrow$
$Mo + O_2 \rightarrow$	$MoO_3 \rightarrow$	$MoO_2Cl_2 \rightarrow$
$Mo(OH)_3 \rightarrow$	$MoO_3 + H_2 \rightarrow$	$H_2MoO_4 + H_2 \rightarrow$

22.18. Реакции какого или каких типов могут протекать при действии соляной и серной кислот на оксиды хрома CrO, Cr_2O_3, CrO_3?

22.19. Написать уравнения реакций, протекающих при взаимодействии триоксидов хрома и молибдена с газообразным хлороводородом (при нагревании) и концентрированными соляной и серной кислотами.

22.20. Как изменяются устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в рядах оксидов и гидроксидов хрома: CrO—Cr_2O_3—CrO_3; $Cr(OH)_2$—$Cr(OH)_3$—H_2CrO_4?

22.21. Как изменяется сила кислот и их устойчивость в ряду хромовая — вольфрамовая кислоты? Объяснить характер этого изменения.

22.22. Рассмотреть возможные причины, обусловливающие переменное содержание воды в гидроксиде $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. Какую формулу приписывают гидроксиду хрома (III) с упорядоченной решеткой?

22.23. Почему свежеполученный гидратированный оксид хрома (III) химически более активен, чем прокаленный?

22.24. Для получения чистого гидроксида хрома (III) рекомендуют осаждать его из разбавленных растворов небольшим избытком щелочи. Какие осложнения могут возникнуть, если не придерживаться этой рекомендации? Можно ли в качестве осадителя использовать раствор аммиака?

22.25. Как влияет pH раствора на состав хромат-, молибдат- и вольфрамат-ионов? В какой среде могут существовать ионы $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, $Mo_8O_{26}^{4-}$? Рассмотреть схему процесса обратимого превращения $Cr_2O_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} в растворах.

22.26. Почему в водных растворах дихроматов щелочных металлов $pH<7$?

22.27. При подкислении 1 М раствора хромата (VI) калия устанавливается равновесие

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Вычислить, учитывая значение константы равновесия, равное $4{,}2 \cdot 10^{14}$, при каком pH в этом растворе концентрации хромат- и дихромат-ионов одинаковы; при каком pH 99 % хрома содержится в виде дихромат-ионов.

22.28. Проанализировать, какие из перечисленных свойств характерны для солей хрома (II, III и VI): в состав солей хром входит в катионной форме, в анионной, в катионной и анионной формах; соли склонны к реакциям присоединения с образованием двойных солей, комплексных соединений; соли в растворе гидролизуются; в щелочном растворе ионы переходят в форму гидроксокомплексов; соли обладают окислительными, восстановительными или теми и другими свойствами.

22.29. Какие свойства, окислительные или восстановительные, характерны в растворе для ионов $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$?

22.30. Учитывая перечисленные свойства фторидов хрома: CrF_2 и CrF_3 — твердые нелетучие вещества, плохо растворимые в воде, температуры плавления их равны соответственно 1102 и 1100 °C; CrF_4 — твердое вещество, сублимируется при 200 °C, гидролизуется; CrF_5 — твердое вещество, сублимируется около 100 °C, гидролитически разлагается водой; CrF_6 — нестабилен (изучен

мало), сделать вывод о том, какие из этих фторидов хрома можно отнести к числу солей.

22.31. Можно ли считать солями галогениды WF_6, WCl_6, WBr_6, если для них характерны летучесть, низкие температуры плавления и кипения, растворимость в органических соединениях, легкая гидролизуемость?

22.32. Привести примеры солей хрома (II). Как получить эти соединения? Каковы общие условия их хранения?

22.33. На чем основано использование солянокислого раствора хлорида хрома (II) в качестве поглотителя кислорода? Написать уравнение протекающей при этом реакции.

22.34. Сравнить восстановительные свойства соединений хрома (II) в кислой и щелочной средах, учитывая, что

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + e = [Cr(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = -0{,}41 \text{ В};$$
$$Cr(OH)_3 + e = Cr(OH)_2 + OH^- \qquad E^\circ = -1{,}16 \text{ В}.$$

В какой среде Cr (II) окисляется кислородом воздуха? Способен ли Cr (II) окисляться водой?

22.35. Предложить методику получения сульфида хрома (III). Можно ли для этой цели использовать обменные реакции в водном растворе?

22.36. Предложить схемы процессов получения тригидрата гексароданохромата (III) калия, исходя из дихромата калия или двойного сульфата калия-хрома (III). Обсудить возможности этих двух путей для синтеза наиболее чистого продукта.

22.37. Написать возможные координационные формулы соединения $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Какой тип изомерии они иллюстрируют? Почему водные растворы трихлорида хрома могут иметь разную (фиолетовую или зеленую) окраску?

22.38. Какой тип изомерии можно иллюстрировать с помощью соединения, имеющего общую формулу $Cr(CN)_3 \cdot Co(CN)_3 \cdot 6NH_3$?

22.39. Написать координационные формулы и выражения для констант нестойкости следующих соединений хрома: $CrCl_3 \cdot 5NH_3$; $CrCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$; $Cr_2(C_2O_4)_3 \times$ $\times BaC_2O_4 \cdot 4H_2O$. Назвать эти соединения.

22.40. Для быстрого осаждения хлора из водного раствора, в котором было растворено 20 г гексагидрата хлорида хрома (III), потребовалось 75 мл 1 М раствора

нитрата серебра. На основании этих данных написать координационную формулу гексагидрата хлорида хрома.

22.41. Почему ион $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ в водном растворе устойчив лишь в присутствии избытка аммиака и соли аммония? Что происходит в их отсутствие? Написать уравнение соответствующей реакции.

22.42. Можно ли с целью получения хрома методом гидроэлектрометаллургии подвергать электролизу растворы $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $Na_3[Cr(OH)_6]$?

22.43. Сравнить гидролизуемость соединений хрома: $CrCl_2$ и $CrCl_3$; $NaCrO_2$ и Na_2CrO_4; $CrCl_3$ и $NaCrO_2$; $CrCl_3$ и CrO_2Cl_2.

22.44. Используя окислительно-восстановительные потенциалы систем

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^\circ = 1{,}33 \text{ В};$$
$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^- \quad E^\circ = -0{,}13 \text{ В},$$

сделать вывод об окислительной способности хрома (VI) в кислой и щелочной средах.

22.45. Охарактеризовать, учитывая различную устойчивость соединений *d*-элементов VI группы в высшей степени их окисления, сравнительные окислительные свойства этих соединений в ряду хром — вольфрам.

22.46. На чем основано моющее действие хромовой смеси? Почему хромовая смесь чаще используется при работе с органическими веществами, чем с неорганическими?

22.47. Хромовую смесь чаще всего готовят по рецепту: 1 часть дихромата, 1,5 части воды и равный объем концентрированной серной кислоты. Вычислить процентную концентрацию и количество $K_2Cr_2O_7$, необходимое для приготовления 200 г хромовой смеси.

22.48. Используя необходимые справочные данные, оценить направление реакций

$$2Cr^{3+} + 2NO_3^- + 3H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 2NO + 6H^+;$$
$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+.$$

22.49. Почему при добавлении соли бария к растворам хромата и дихромата калия выпадают осадки одного и того же состава; при добавлении соли серебра — осадки разного состава?

22.50. Какие химические реакции возможны при действии на хромат калия растворов соляной и серной кислот?

22.51. Используя $\Delta G^{\circ}_{f\ 298}$ $(NH_4)_2CrO_4$, NH_3, CrO_3, Cr_2O_3 и H_2O, соответственно равные —994,84; —16,46; —505,78; —1057,54 и —228,39 кДж/моль, определить, какой из процессов термического разложения хромата аммония термодинамически предпочтительнее:

1) $(NH_4)_2CrO_4\ (т) = 2NH_3\ (г) + CrO_3\ (т) + H_2O\ (г)$;
2) $2\,(NH_4)_2CrO_4\ (т) = 2N_2\ (г) + Cr_2O_3\ (т) + 2NH_3\ (г) + 5H_2O\ (г)$.

22.52. Используя необходимые справочные данные, вычислить изменение энтальпии реакции

$$(NH_4)_2Cr_2O_7\ (т) = N_2\ (г) + Cr_2O_3\ (т) + 4H_2O\ (г).$$

Чем объяснить, что реакция идет с разбрасыванием раскаленных продуктов (в демонстрационных опытах — «вулкан»)?

22.53. Как объяснить повышение коррозионной устойчивости некоторых металлов после обработки их поверхности раствором дихромата калия?

22.54. Как объяснить разную устойчивость диоксодигалогенидов хрома $CrO_2Г_2$: соединения с Г=F, Cl стабильны, с Г=Br, I нестабильны?

22.55. На основании приведенных данных

$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + e = [Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$E^{\circ} = -0{,}41$ В;
$Cr(OH)_3 + e = Cr(OH)_2 + OH^-$	$E^{\circ} = -1{,}16$ В;
$CrO_4^{2-} + 3e + 4H_2O = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	$E^{\circ} = -0{,}13$ В;
$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$E^{\circ} = 1{,}33$ В;
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	$E^{\circ} = -0{,}74$ В;
$O_2 + 4e + 4H^+$ (10^{-7} моль/л) $= 2H_2O$	$E^{\circ} = 0{,}82$ В;
H^+ (10^{-7} моль/л) $+ e = 1/2H_2$	$E^{\circ} = -0{,}41$ В;
$H^+ + e = 1/2H_2$	$E^{\circ} = 0$ В

был сделан ряд выводов:
1) окислительная способность соединений Cr (VI) сильнее выражена в кислой среде; 2) окислить соединения Cr (III) легче в щелочной среде; 3) соединения Cr (II) неустойчивы в водном растворе потому, что способны окисляться кислородом воздуха и водой; 4) металлический хром способен растворяться в кислотах с вытеснением водорода; 5) соединения Cr (VI) проявляют свойства сильных окислителей в любой среде. Все ли они обоснованы?

22.56. Какая из реакций:

1) $WO_4^{2-} \xrightarrow{+H^+} W_2O_7^{2-} \xrightarrow{+H^+} W_3O_{10}^{2-}$ и т. д.

2) $W_2O_7^{2-} \xrightarrow{+OH^-} WO_4^{2-}$;

3) $W + HNO_3 + HF \rightarrow H_2[WF_6]$;

4) $WO_4^{2-} + SiO_3^{2-} \xrightarrow{+H^+} H_4[Si(W_2O_7)_4]$;

5) $W + Cl \rightarrow W_6Cl_{12}$

иллюстрирует способность вольфрама к образованию изополи- и какая — гетерополисоединений?

22.57. Почему для молибдена и вольфрама более характерно образование кластерных соединений, чем для хрома? Какие из галогенидов молибдена и вольфрама, низшие или высшие, существуют в форме кластерных соединений?

22.58. Как объяснить наличие положительного эффективного заряда на атоме хрома в молекуле карбонила хрома? Какие орбитали атома хрома и молекул CO участвуют в образовании связей в молекуле карбонила?

22.59. Почему сходство в химии хрома и серы можно проследить только для высших степеней окисления атомов? Сравнить: CrO_3 и SO_3; $H_2Cr_2O_7$ и $H_2S_2O_7$; H_2CrO_4 и H_2SO_4; CrO_2Cl_2 и SO_2Cl_2. Можно ли отметить аналогичное сходство для S (VI) и W (VI)?

22.60. Закончить уравнения реакций:

1) $CrSO_4 + H_2O \rightarrow$
2) $CrCl_2 + H_2O + O_2 \rightarrow$
3) $CrCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$
4) $Cr_2O_3 + KClO_3 + K_2CO_3 \rightarrow$
5) $Cr_2(SO_4)_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
6) $Cr(NO_3)_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$
7) $CrCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$
8) $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$
9) $Fe(CrO_2)_2 + K_2CO_3 + O_2 \xrightarrow{t}$
10) $K_2Cr_2O_7 + K_2S_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
11) $Na_2CrO_4 + NaBr + HCl \rightarrow$
12) $K_2Cr_2O_7 + HI \rightarrow$
13) $K_2Cr_2O_7 + H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 \rightarrow$
14) $K_2Cr_2O_7 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow$
15) $Na_2CrO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_5 + \ldots$
16) $K_2Cr_2O_{12} + H_2SO_4 \rightarrow$
17) $Na_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_{12} + \ldots$
18) $MoS_2 + HNO_3$ (конц) $\rightarrow$
19) $WO_3 + H_2 \xrightarrow{t}$
20) $MoCl_5 + H_2O \rightarrow$

22.61. Закончить уравнения приведенных реакций в ионной форме:

1) $Cr^{3+} + ClO^- + OH^- \rightarrow$
2) $Cr(OH)_3 + Br_2 + OH^- \rightarrow$
3) $Cr^{3+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow$
4) $CrO_2^- + ClO_3^- + OH^- \rightarrow$
5) $[Cr(OH)_6]^{3-} + Cl_2 + OH^- \rightarrow$
6) $Cr_2O_7^{2-} + S^{2-} + H_2O \rightarrow$
7) $CrO_4^{2-} + H_2S + H^+ \rightarrow$
8) $Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow$
9) $Cr_2O_7^{2-} + N_2H_5^+ + H^+ \rightarrow$
10) $CrO_4^{2-} + Zn + H^+ \rightarrow$

§ 23. *d*-Элементы VII группы

23.1. Учитывая электронную структуру атомов, их радиусы и потенциалы ионизации, а также наиболее характерные степени окисления атомов, сделать вывод о том, к какому из элементов, марганцу или рению, ближе по химическим свойствам технеций.

23.2. Чем объяснить, что рений по свойствам, с одной стороны, напоминает платиновые металлы, с другой — имеет аналогию с вольфрамом? В чем выражается это сходство? Касается ли оно наиболее характерных степеней окисления, типов химических связей, склонности к образованию координационных соединений, химической активности металлов?

23.3. Чем объяснить, что при большом различии в свойствах соединений марганца и хлора в низших степенях окисления соединения этих же элементов в высших степенях окисления имеют сходство? Сравнить Cl_2O и MnO (первый оксид газообразен, имеет кислотный характер, легко растворяется в воде, малоустойчив, сильный окислитель, ему соответствует кислота $HClO$; второй оксид — твердое вещество, труднорастворим в воде, устойчив, слабый восстановитель, ему соответствует основание $Mn(OH)_2$; Cl_2O_7 и Mn_2O_7 (оба — ангидриды кислот $HЭO_4$, легко реагируют с водой, сильные окислители, разлагаются со взрывом, в обычных условиях — жидкости).

23.4. Можно ли увеличение координационных чисел в ряду марганец — рений объяснить исключительно увеличением атомных радиусов элементов?

23.5. Почему степень окисления *d*-элементов VII группы по хлору ниже, чем по кислороду?

23.6. В каких степенях окисления атомы марганца в наибольшей мере склонны к образованию ионных связей? Какие из перечисленных ионов устойчивы в решетке твердых веществ и в водном растворе: Mn^{2+}; Mn^{3+};

Mn^{4+}; $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$; $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$; $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$; $[Mn(OH)_6]^{4-}$; $[Mn(OH)_6]^{3-}$; $[Mn(OH)_6]^{2-}$?

23.7. Сравнить ионы, образуемые марганцем в разных степенях окисления, по их склонности к участию в следующих химических превращениях в водном растворе: гидролиз; восстановление в кислой среде; окисление в щелочной среде; диспропорционирование; переход в щелочной среде катионов в анионную форму.

23.8. Применимы ли для получения металлического марганца методы гидро- и электрометаллургии? Рассмотреть возможность использования при этом цинка и магния; возможность электролиза водных растворов сульфата марганца и перманганата калия.

23.9. Как согласовать положение марганца, технеция и рения в ряду напряжений (Mn... H... Tc... Re) с порядком изменения величин потенциалов ионизации этих элементов, соответственно равных 7,43, 7,28 и 7,87 эВ?

23.10. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, сделать вывод о возможности или невозможности окисления металлического марганца до марганцевой кислоты под действием азотной кислоты.

23.11. Оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакций:

1) $Mn\,(т) + H_2O\,(ж) = MnO\,(т) + H_2\,(г)$;
2) $Mn\,(т) + 2H_2O\,(ж) = MnO_2\,(т) + 2H_2\,(г)$.

23.12. Различаются ли по составу оксиды, образующиеся при прокаливании на воздухе марганца и рения?

23.13. Почему нельзя получить марганцевый ангидрид путем прямого синтеза из простых веществ, хотя $\Delta G^\circ_{f\,298\,Mn_2O_7} \approx -540$ кДж/моль?

23.14. Как объяснить, что Mn_2O_7 более легкоплавок (в обычных условиях — жидкость), чем MnO, Mn_2O_3, MnO_2 (твердые вещества)?

23.15. Какая из реакций может быть использована для получения MnO_2:

1) $Mn + O_2 \xrightarrow{t}$
2) $MnO + O_2 \xrightarrow{t}$
3) $Mn_2O_7 \xrightarrow{t}$
4) $MnO + KClO_3 \xrightarrow{t}$
5) $Mn + HNO_3 \rightarrow$
6) $MnCl_4 + H_2O \rightarrow$
7) $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
8) $Mn_2O_3 + KClO_3 \xrightarrow{t}$
9) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2O \rightarrow$
10) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow$

23.16. Написать уравнения реакций, протекающих при сплавлении смеси диоксида марганца, бертолетовой соли и щелочи; при внесении металлического цинка в раствор, содержащий хлорид марганца и цианид калия.

23.17. Объяснить экспериментально наблюдаемый факт: при действии на диоксид марганца концентрированных серной и соляной кислот выделяются газы разного цвета.

23.18. Написать уравнения реакций, в которых соединение марганца (IV) является восстановителем; окислителем.

23.19. Используя окислительно-восстановительные потенциалы систем

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}23 \text{ В};$$
$$TcO_2 + 4H^+ + 2e = Tc^{2+} + 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}14 \text{ В};$$
$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O \qquad E^\circ = 1{,}15 \text{ В},$$

оценить возможность окисления диоксидами марганца и технеция сульфид-ионов до сульфат-ионов.

23.20. Охарактеризовать свойства гидроксида марганца (II), учитывая возможность протекания следующих реакций:

$$Mn(OH)_2 + H_2SO_4\ (\text{разб}) \rightarrow MnSO_4 + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 + NH_4Cl\ (\text{р}) \rightarrow MnCl_2 + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 + KOH\ (\text{конц}) \xrightarrow{\text{кипячение}} K_4[Mn(OH)_6]$$
$$Mn(OH)_2 + KOH \xrightarrow{\text{кипячение на воздухе}} Mn_3O_4 + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 + KOH + O_2 \xrightarrow{30 \div 50\ ^\circ C} K_3[Mn(OH)_6] + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 + Na_2S\ (\text{р}) \rightarrow MnS + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 \rightarrow MnO + \ldots$$
$$Mn(OH)_2 \xrightarrow{t\ \text{на воздухе}} Mn_3O_4\ (Mn_2O_3,\ MnO_2) + \ldots$$

23.21. Как изменяется характер диссоциации в водных растворах гидроксидов марганца с увеличением степени окисления его атомов? Объяснить характер этого изменения. Сравнить характер изменения свойств гидроксидов марганца и хлора.

23.22. Перечислить свойства, общие для хлорной, марганцевой и рениевой кислот.

23.23. Какой объем концентрированного (25 %) раствора аммиака ($\rho = 0{,}91$ г/см^3) необходимо добавить к 100 мл 0,1 н. раствора сульфата марганца (II), чтобы выпал осадок?

23.24. Выпадает ли осадок при смешении равных объемов 0,01 н. растворов нитрата марганца (II) и сульфида калия?

23.25. Какой продукт получится, если к раствору хлорида марганца (II) добавить раствор щелочи, взятый в избытке; в недостатке? Будут ли различаться продукты, если осаждение вести на воздухе и в инертной атмосфере?

23.26. Какую среду имеют водные растворы $MnSO_4$, $Mn(CH_3COO)_2$, K_2MnO_3, K_2MnO_4, $KMnO_4$?

23.27. Учитывая гидролизуемость и легкое окисление в растворе на воздухе солей марганца (II), предложить методику получения карбоната марганца из металлического марганца.

23.28. Воспользовавшись справочными данными, указать, может ли образовывать сульфат марганца твердый раствор с сульфатами цинка; ртути; железа (II).

23.29. Почему аммиачный комплекс марганца (II) получается только при действии сухого аммиака на твердую соль марганца? Что происходит при пропускании аммиака в раствор соли марганца (II)?

23.30. Почему сравнительно устойчивые сухие манганаты щелочных металлов при растворении в воде разлагаются? Охарактеризовать химизм протекающего в растворе процесса.

23.31. Почему растворы $KMnO_4$ рекомендуется хранить в темной посуде? Что происходит в подкисленном растворе $KMnO_4$ при длительном хранении?

23.32. Какие продукты получаются при действии на перманганат калия концентрированных серной и соляной кислот? Написать уравнения реакций.

23.33. Если через раствор соединения марганца, имеющего зеленую окраску, пропустить хлор, раствор станет фиолетовым. Написать уравнение реакции.

23.34. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, сравнить окислительную способность перманганата в кислой, нейтральной и щелочной средах. В какой среде перманганат-ионы способны окислить хлорид-ионы?

23.35. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

в растворе с pH 1, содержащем $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1$ моль/л.

23.36. Вычислить нормальность 0,1 М раствора перманганата калия, используемого для окисления сульфи-

да натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

23.37. Какой объем 0,2 М раствора перманганата калия потребуется для полного окисления в нейтральной среде сульфита калия, содержащегося в 10 мл 0,2 н. раствора K_2SO_3?

23.38. Каким количеством 0,1 М раствора $KMnO_4$ можно заменить 200 мл 5 %-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ ($\rho = 1{,}04$ г/см^3) в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в кислом растворе? Изменится ли соотношение количеств $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, если использовать оба раствора для окисления веществ в щелочной среде?

23.39. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, определить направление реакции

$$6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O = 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+.$$

23.40. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, вычислить константу равновесия и оценить, обратима ли реакция в стандартных условиях:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

23.41. Можно ли с помощью перманганата калия окислить в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$?

23.42. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов оценить возможность протекания следующих реакций:

1) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + \ldots$
2) $MnSO_4 + KClO_3 + H_2O \rightarrow HMnO_4 + \ldots$
3) $MnSO_4 + Br_2 + H_2O \rightarrow HMnO_4 + \ldots$

23.43. Указать наиболее вероятный продукт, образующийся при окислении ионов Mn^{2+} в кислой среде под действием ионов BrO_3^-.

23.44. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов, оценить, в какой среде, кислой или щелочной, MnO_2 легче получить из производных марганца (II); в какой среде MnO_2 является более сильным окислителем; в какой среде MnO_2 легче окислить.

23.45. До какого из продуктов, Cl_2, ClO^-, ClO_3^- или ClO_4^-, могут быть окислены ионы Cl^- под действием диоксида марганца в кислой среде?

23.46. Используя значения стандартных окислитель-

но-восстановительных потенциалов, вычислить константы равновесия реакций:

1) $3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$;
2) $Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$

и оценить склонность ионов MnO_4^{2-} и Mn^{3+} к диспропорционированию в кислой среде.

23.47. Используя схему процессов в щелочной среде:

$$Mn\,(т) \xrightarrow{-1{,}55\ В} Mn(OH)_2\,(т) \xrightarrow{+0{,}1\ В} Mn(OH)_3\,(т) \xrightarrow{-0{,}2\ В} MnO_2\,(т) \rightarrow$$
$$\xrightarrow{+0{,}8\ В} MnO_3\,(т) \xrightarrow{+0{,}3\ В} MnO_4^{2-}\,(р) \xrightarrow{+0{,}56\ В} MnO_4^-\,(р),$$

подобрать окислители для перевода Mn в $Mn(OH)_2$; $Mn(OH)_2$ в $Mn(OH)_3$; $Mn(OH)_3$ в MnO_2; MnO_2 в MnO_4^{2-}; MnO_4^{2-} в MnO_4^-.

23.48. Какие свойства более характерны для ренатов (VI), окислительные или восстановительные? Привести примеры реакций.

23.49. Дать сравнительную оценку окислительных свойств соединений рения в кислой 1) и щелочной 2) средах, используя схемы:

1) $Re\,(т) \xrightarrow{+0{,}3\ В} Re^{3+}\,(р) \xrightarrow{+0{,}2\ В} ReO_2\,(т) \xrightarrow{+0{,}4\ В} ReO_3\,(т) \xrightarrow{+0{,}7\ В} ReO_4^-\,(р)$
$\qquad\qquad\qquad

кластерных галогенидов? Сравнить в этом плане галогениды марганца и рения.

23.53. Как сказывается на устойчивости низших кластерных галогенидов наличие связей металл — металл?

23.54. Как согласовать способность 4*d*- и 5*d*-элементов V—VIII групп к образованию устойчивых низших кластерных галогенидов с их склонностью к образованию устойчивых соединений в высших степенях окисления атомов?

23.55. Закончить уравнения реакций:

1) $MnSO_4 + CaOCl_2 + NaOH \rightarrow$
2) $MnSO_4 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
3) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow$
4) $MnSO_4 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$
5) $MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
6) $MnO_2 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $Mn_3O_4 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow$
8) $K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow$
9) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow$
10) $K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
11) $KMnO_4 + NaNO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
12) $KMnO_4 + MnCl_2 + H_2O \rightarrow$
13) $Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_5 \rightarrow$
14) $KMnO_4 + C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots$
15) $KMnO_4 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CHO + \ldots$
16) $KMnO_4 + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + \ldots$
17) $Re + H_2O_2 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2ReO_4 + \ldots$
18) $Re_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow HReO_4 + \ldots$
19) $ReO_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
20) $NaReO_4 + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + \ldots$

23.56. Закончить уравнения реакций и написать их в ионной форме:

1) $MnBr_2 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$
2) $MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow$
3) $KMnO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow$
4) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $KMnO_4 + KI + H_2O \rightarrow$
6) $KMnO_4 + KI + (KOH) \rightarrow$

23.57. Закончить уравнения реакций:

1) $Mn^{2+} + ClO^- + OH^- \rightarrow$
2) $Mn^{2+} + BrO_3^- + H_2O \rightarrow$
3) $MnO_2 + I^- + H^+ \rightarrow$
4) $MnO_4^- + Fe + H^+ \rightarrow$
5) $MnO_4^- + S_2O_3^{2-} + OH^- \rightarrow$
6) $MnO_4^- + H_2O_2 + OH^- \rightarrow$

23.58. Подобрать самостоятельно возможные реагенты, среду раствора и написать уравнения реакций, отвечающих схемам:

1) $MnO_4^- \rightarrow MnC_2O_4$
2) $MnO_4^- \rightarrow [Mn(CN)_4]^{2-}$
3) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-}$
4) $Mn_2O_7 \rightarrow Mn^{2+}$
5) $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + MnO_2$
6) $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$
7) $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2$
8) $MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$

§ 24. *d*-Элементы VIII группы

24.1. Принято двоякйм образом подразделять *d*-элементы VIII группы на: 1) семейства железа и платиновых; 2) триады Fe-Ru-Os, Co-Rh-Ir и Ni-Pd-Pt. Какие из перечисленных факторов при этом кладутся в основу того и другого деления: аналогия в структуре двух внешних электронных слоев атомов; близость размеров атомов; близость потенциалов ионизации; близкие значения наиболее характерных валентных состояний и степеней окисления атомов; одинаковые значения максимальных валентных состояний и степеней окисления атомов; аналогия в химических свойствах элементов и их соединений?

24.2. Как изменяются максимально возможная и наиболее характерная степени окисления атомов *d*-элементов VIII группы Периодической системы по горизонтали и вертикали?

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

24.4. Чем обусловлена близость химических свойств железа (II), кобальта (II) и никеля (II)?

24.5. Как объяснить, что атомы рассматриваемых элементов обычно имеют малоустойчивые степени окисления в координационных соединениях, например,

$$K_2[\overset{+1}{Ni}(CN)_3],\ K_3[\overset{+1}{Co}(CN)_4],\ K_3[\overset{+3}{Co}(CN)_6],$$

$$Na[\overset{+1}{Fe}(NO)_2S_2O_3]\cdot nH_2O,\ Cs_2[\overset{+4}{Co}F_6]?$$

24.6. Чем обусловлена склонность атомов и ионов железа, кобальта и никеля к образованию координационных соединений?

24.7. Как объяснить различие в значениях наиболее характерных координационных чисел для Fe (6); Co (6); Ni (4, 6)?

24.8. Оценить термодинамическую возможность получения кобальта и никеля из их оксидов методом алюмотермии.

24.9. Проанализировать термодинамическую возможность восстановления ионов Ni^{2+} и Co^{2+} гидразином в растворах с разным pH. Чем объяснить, что в тех случаях, когда реакция при стандартных условиях термоди-

намически возможна, при комнатной температуре она практически не идет (но идет при нагревании раствора)?

24.10. Как осуществить восстановление ионов Ni^{2+} и Co^{2+} гидразином, гипофосфитом и борогидридом в щелочной среде, имея в виду, что в ней эти ионы образуют труднорастворимые гидроксиды? Что затрудняет их восстановление в кислой среде?

24.11. Какие из процессов, схемы которых приведены ниже, обеспечивают получение химически чистого железа:

$Fe_3O_4 + C \xrightarrow{t}$ $\qquad$ $FeSO_4\,(р) \xrightarrow{\text{электролиз}}$

$Fe(CO)_5 \xrightarrow{t}$ $\qquad$ $Fe^{2+}\,(р) + Zn\,(т) \rightarrow$

$Fe_3O_4 + Cr \xrightarrow{t}$ $\qquad$ $FeO + CO \xrightarrow{t} ?$

24.12. Используя соответствующие термодинамические характеристики, вычислить константу равновесия реакции

$$Fe_3O_4\,(т) + 4H_2\,(г) = 3Fe\,(т) + 4H_2O\,(ж)$$

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

24.13. Используя значения стандартных редокс-потенциалов, подтвердить способность или неспособность металлического железа взаимодействовать с водой и кислотами.

24.14. Как объяснить, что железо, не растворяющееся в воде, может растворяться в водных растворах солей Mg^{2+}, Sb^{3+}, Al^{3+}, но не растворяется в водных растворах солей $[Sb(OH)_6]^{3-}$; $[Al(OH)_6]^{3-}$?

24.15. Какие процессы происходят при коррозии железа на воздухе? Влияет ли на коррозию присутствие в воздухе газов O_2, H_2, CO_2?

24.16. Какой металл разрушается первым при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности железа: оцинкованного, луженого, никелированного? Рассмотреть механизм коррозии во всех случаях.

24.17. Насколько применима схема процесса взаимодействия металла с кислотой

$$Me\,(т) + 2H^+\,(р) \rightarrow Me^{2+}\,(р) + H_2\,(г)$$

к реакциям взаимодействия железа, кобальта и никеля с HCl, HF, HClO, HNO_3, H_2SO_4 (разбавленной и концентрированной)?

24.18. Почему формулы оксидов железа FeO и Fe_3O_4 в значительной степени идеализированы?

24.19. Чем объяснить разнообразие встречающихся в литературе формул гидроксида железа (III): $Fe(OH)_3$; FeOOH; $HFeO_2$; $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$?

24.20. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже, используются для получения оксида и гидроксида кобальта (III):

1) $Co + O_2 \xrightarrow{t}$
2) $CoO + O_2 \xrightarrow{t}$
3) $Co(NO_3)_2 \xrightarrow{t}$
4) $CoC_2O_4 \xrightarrow{t}$
5) $Co_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{t}$
6) $Co_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow$
7) $CoF_3 + KOH \rightarrow$
8) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + KOH \xrightarrow{\text{кипячение}}$
9) $Co(OH)_2 + KOH + \text{окислитель} \rightarrow$
10) $CoSO_4 + KOH + \text{окислитель} \rightarrow$

24.21. При каких условиях следует получать гидроксиды $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$, чтобы избежать их загрязнения продуктами побочных реакций? Наметить методику приготовления чистого $Co(OH)_2$.

24.22. Подобрать 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. Написать соответствующие уравнения реакций.

24.23. Предложить схему синтеза чистого гидроксида железа (II) из соли железа (II), обосновав при этом все условия такого синтеза: природу реагентов, атмосферу, концентрации и порядок сливания растворов и др.

24.24. Для какого или каких из числа гидроксидов железа, кобальта, никеля (III) реакции взаимодействия с соляной и азотной кислотами описываются схемами 1), для какого или каких — схемами 2):

1) $Э_2O_3 \cdot nH_2O + HCl \rightarrow ЭCl_3 + H_2O$; $Э_2O_3 \cdot nH_2O + HNO_3 \rightarrow Э(NO_3)_3 + H_2O$;
2) $Э_2O_3 \cdot nH_2O + HCl \rightarrow Cl_2 + ЭCl_2 + H_2O$; $Э_2O_3 \cdot nH_2O + HNO_3 \rightarrow O_2 + Э(NO_3)_2 + H_2O$?

24.25. Сравнить кислотно-основные свойства гидроксидов железа в ряду $Fe(OH)_2$—$Fe(OH)_3$—H_2FeO_4 (о свойствах H_2FeO_4 предположительно можно судить по свойствам его солей).

24.26. Написать уравнения реакций окисления в щелочной среде гидроксида кобальта (II) гипохлоритом натрия и бромом.

24.27. Вычислить pH водной суспензии гидроксида никеля (II).

24.28. Как различаются pH водных суспензий $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$?

24.29. Учитывая значения ПР гидроксида кобальта (II) и константу нестойкости аммиачного комплекса кобальта, определить, растворим ли в концентрированном растворе аммиака осадок $Co(OH)_2$.

24.30. Какое основание сильнее, $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ или $Ni(OH)_2$? Объяснить причину этого различия.

24.31. Объяснить экспериментально наблюдаемый факт: при добавлении на воздухе концентрированного водного раствора аммиака к растворам сульфатов железа, кобальта и никеля (II) происходит соответственно выпадение бурого осадка; постепенное окрашивание раствора в коричневый цвет; выпадение фиолетово-синих кристаллов.

24.32. Можно ли хранить гидроксиды железа (II) и (III) в атмосфере углекислого газа; водяных паров; водорода; сернистого газа?

24.33. Какой продукт образуется при пропускании хлора через суспензию гидроксида железа (III) в концентрированной щелочи? Написать уравнение реакции.

24.34. Как получить гидроксокобальтаты (II и III)? При каких условиях могут быть получены безводные кобальтаты (III)?

24.35. Учитывая величины окислительно-восстановительных потенциалов для процессов в кислом (*а*) и щелочном (*б*) растворах:

а) $Fe \xrightarrow{-0{,}44\ В} Fe^{2+} \xrightarrow{+0{,}77\ В} Fe^{3+}$;

б) $Fe \xrightarrow{-0{,}88\ В} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0{,}56\ В} Fe(OH)_3$;

а) $Co \xrightarrow{-0{,}28\ В} Co^{2+} \xrightarrow{+1{,}82\ В} Co^{3+}$;

б) $Co \xrightarrow{-0{,}42\ В} Co(OH)_2 \xrightarrow{+0{,}2\ В} Co(OH)_3$;

а) $Ni \xrightarrow{-0{,}45\ В} Ni^{2+} \xrightarrow{+1{,}68\ В} NiO_2$;

б) $Ni \xrightarrow{-0{,}66\ В} Ni(OH)_2 \xrightarrow{+0{,}49\ В} NiO_2$,

оценить, возможно ли диспропорционирование ионов $Э^{2+}$ в растворе; в каком растворе, кислом или щелочном, легче осуществить перевод соединений Э (II) в соединения Э (III); какие из соединений и в какой среде способны окисляться кислородом воздуха.

24.36. Почему соль $Co_2(SO_4)_3$ (обычно получается

путем анодного окисления) неустойчива в водном растворе? Можно ли хранить раствор этой соли в инертной атмосфере; в запаянной ампуле?

24.37. По константам равновесий

$$Fe^{2+} + Co^{3+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Co^{2+} \qquad K = 1{,}1 \cdot 10^{18};$$
$$Cu^{+} + Co^{3+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Co^{2+} \qquad K = 1{,}6 \cdot 10^{25}$$

вычислить константу равновесия

$$Cu^{+} + Fe^{3+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

и сделать вывод о возможности окисления меди (I) под действием соединений железа (III).

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

$$Fe + 2Ni(OH)_3 = 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2.$$

При коротком замыкании цепи вся накопившаяся энергия выделяется в виде теплоты. Вычислить тепловой эффект реакции.

24.39. Написать ионные уравнения гидролиза $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Fe(CH_3COO)_3$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$.

24.40. Какие соли железа, Fe (II) или Fe (III), сильнее гидролизуются? Какие продукты, помимо $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$ и $Fe(OH)_3$, могут образовываться при гидролизе солей железа (III)?

24.41. Константа гидролиза соли $FeCl_3$ по первой стадии равна приблизительно 10^{-3}. Вычислить степень гидролиза соли по этой стадии в 0,1 М растворе.

24.42. Почему водные растворы всех солей железа (III) обычно имеют цвет от желтого до красновато-коричневого, хотя твердые соли окрашены по-разному (например, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — кристаллы фиолетового; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ — почти белого; $FeCl_3$ (безводный) — темно-красного цвета)?

24.43. Учитывая растворимость, гидролизуемость и возможность окисления исходных веществ и продуктов реакции, предложите схему методики синтеза в водном растворе карбоната железа (II).

24.44. Какой общий процесс способен осложнить ход синтеза в водном растворе на воздухе таких разных по составу веществ, как MnS, $Co(OH)_2$, $Cr(OH)_2$, $FeCO_3$? С целью его выявления проанализировать возможность процессов окисления кислородом воздуха; взаимодействия с углекислым газом воздуха; окисления

водой; образования гидратов переменного состава; гидролиза.

24.45. Какие химические реакции протекают в растворе $FeSO_4$ при хранении его на воздухе? Возможны ли аналогичные процессы в твердом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$? Как предохранить соли железа (II) от окисления?

24.46. Как объяснить изменение окраски безводного хлорида кобальта (II) при добавлении воды (синий цвет на розовый) и при действии концентрированной соляной кислоты (восстанавливается синий)?

24.47. Почему не получены такие соли железа (III), как карбонат, иодид и цианид? Одинаковы ли причины, препятствующие их образованию?

24.48. С помощью каких из перечисленных реакций можно получить безводный хлорид железа (III):

$Fe + HCl \rightarrow$ $\quad$ $Fe_2(SO_4)_3\,(р) + BaCl_2\,(р) \rightarrow$

$FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow$ $\quad$ $Fe_2O_3 + C + Cl_2 \xrightarrow{t}$

$Fe + Cl_2 \rightarrow$ $\quad$ $FeS_2 + Cl_2 \xrightarrow{t}$

24.49. Насколько обоснованно используются в литературе различные формулы хлорида железа (III): $FeCl_3$, Fe_2Cl_6, $(FeCl_3)_n$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $[Fe(H_2O)_6]\,Cl_3$?

24.50. Могут ли в растворе сосуществовать ионы Fe^{2+} и Sn^{2+}, Fe^{3+} и Sn^{2+}, Fe^{2+} и MnO_4^-, Fe^{3+} и MnO_4^-, Fe^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{3+} и $Cr_2O_7^{2-}$? Какие комбинации невозможны и почему?

24.51. Какие из перечисленных реакций могут привести к образованию сульфидов FeS и FeS_2:

$Fe\,(т) + S\,(т) \rightarrow$ $\quad$ $Fe^{3+}\,(р) + H_2S_2\,(ж) \rightarrow$

$Fe\,(т) + H_2S\,(г) \rightarrow$ $\quad$ $Fe^{3+}\,(р) + S_2^{2-}\,(р) \rightarrow$

$Fe^{2+}\,(р) + H_2S\,(г) \rightarrow$ $\quad$ $Fe(OH)_3$ (суспензия) $+ H_2S_2\,(ж) \rightarrow$

$Fe^{2+}\,(р) + S^{2-}\,(р) \rightarrow$

24.52. Образуется ли осадок сульфида железа (II), если через 0,01 н. раствор сульфата железа (II) пропускать до насыщения сероводород?

24.53. Написать уравнения реакций, которые могут протекать при действии раствора сульфида натрия на раствор, содержащий смесь $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

24.54. Какими свойствами обладают ферраты (VI)? Привести пример окислительно-восстановительной реакции с участием феррата.

24.55. Почему ферраты (VI), сравнительно устойчивые в сухом состоянии, разлагаются в водном растворе?

Написать уравнение реакции, протекающей при этом. Какое влияние на устойчивость водного раствора феррата (VI) может оказывать воздух?

24.56. Различаются ли по характеру химические связи в соединениях $Fe(CO)_5$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_6]Br_3$, $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$?

24.57. Написать структурные формулы карбонилов железа $Fe(CO)_5$ и $Fe_2(CO)_9$. Какой из них и почему можно отнести к числу кластерных соединений?

24.58. Можно ли объяснить, учитывая природу химических связей в молекуле карбонила никеля, характерные для этого вещества сравнительно низкую температуру плавления, легкую летучесть, малую растворимость в воде и отсутствие электропроводности в жидком состоянии?

24.59. Типичным представителем π-комплексов железа является ферроцен. Способны ли к образованию π-комплексов кобальт и никель? Какой особенностью должны обладать молекулы или ионы лигандов, чтобы быть способными образовывать π-комплексы?

24.60. Чем объяснить наличие на атоме железа в молекуле ферроцена положительного эффективного заряда (по расчетам его величина $0{,}6 \div 1{,}3$)?

24.61. Большинство координационных ионов железа и кобальта имеет форму октаэдра. Чем это обусловлено? Какой тип гибридизации должен быть наиболее характерным для атомов рассматриваемых элементов?

24.62. Как объяснить различие величин окислительно-восстановительных потенциалов в следующих полуреакциях восстановления Co (III) в Co (II):

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+}$ $\quad E^\circ = 0{,}10$ В;
$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$ $\quad E^\circ = 0{,}17$ В;
$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e = [Co(H_2O)_6]^{2+}$ $\quad E^\circ = 1{,}84$ В?

24.63. Кристаллогидрат хлорида кобальта легко растворим в воде. Какую из предложенных реакций в водном растворе Вы выберете для его получения (с учетом необходимости наиболее полного разделения образующихся продуктов реакции):

1) $CoSO_4 + NaCl \rightarrow$
2) $CoSO_4 + BaCl_2 \rightarrow$
3) $Co_2O_3 \cdot nH_2O + HCl \rightarrow$
4) $[Co(NH_3)_6]SO_4 + HCl \rightarrow$
5) $Co + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
6) $Co(NO_3)_2 \xrightarrow{+OH^-} Co(OH)_2 \xrightarrow{+HCl} ?$

24.64. Какую информацию о свойствах соединений

кобальта (II и III) можно получить на основании приведенных данных:

	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(CN)_6]^{4-}$	$[Co(CN)_6]^{3-}$
$K_{нест}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-33}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-64}$?

24.65. Как можно объяснить, что комплексные соединения кобальта (III) более устойчивы, чем кобальта (II)?

24.66. С учетом необходимых справочных данных (каких?) сопоставить устойчивость в водном растворе оксалато- и цианоферратов (III) и оценить возможность взаимного перевода в растворе этих соединений. Распространяется ли установленная закономерность на термическую устойчивость этих соединений?

24.67. С учетом величин констант нестойкости оценить направление процессов:

1) $[Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3 = [Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^-$;
2) $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6Cl^- = [CoCl_6]^{3-} + 6NH_3$;
3) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 6CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-} + 3C_2O_4^{2-}$.

24.68. Можно ли, основываясь на величинах констант нестойкости

	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
$K_{нест}$	$1{,}12 \cdot 10^{-8}$	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$

сделать следующие выводы: 1) устойчивость в растворе амминкомплексов никеля $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ различается мало; 2) при действии на раствор соли никеля (II) концентрированным раствором NH_3 могут образоваться амминкомплексы никеля (II); 3) цианокомплекс никеля (II) в растворе более устойчив, чем его амминкомплексы; 4) при действии на амминкомплексы никеля (II) раствора цианида щелочного металла может образовываться цианокомплекс никеля (II)?

24.69. На основании приведенных данных

$Co^{2+} + 2e = Co$	$E° = -0{,}28$ В;
$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	$E° = 0{,}17$ В;
$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e = [Co(H_2O)_6]^{2+}$	$E° = 1{,}84$ В;
$[Co(CN)_6]^{3-} + e = [Co(CN)_6]^{4-}$	$E° = -0{,}83$ В;
H^+ (10^{-7} моль/л) $+ e = 1/2H_2$	$E° = -0{,}41$ В;
$1/2O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$	$E° = 1{,}23$ В;
$2H^+ + 2e = H_2$	$E° = 0$ В

сделан ряд выводов: 1) металлический кобальт может растворяться в кислотах с вытеснением водорода; 2) со-

единения кобальта (II) легче окисляются в щелочной среде, чем в кислой; 3) ионы $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ способны окислять воду; 4) все соединения кобальта (III) являются сильными окислителями; 5) ионы $[Co(CN)_6]^{4-}$ способны окисляться водой. Какой из них не обоснован?

24.70. Как объяснить различную термическую устойчивость $[Ni(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[Ni(CN)_4]$?

24.71. Какие структурные изомеры может образовать $[Co(NH_3)_3Cl_3]$?

24.72. Чем объяснить, что ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ парамагнитен, а ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ диамагнитен?

24.73. Определить степень окисления атомов кобальта и значения x и y для соединений $[Co(NH_3)_6]Cl_x$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_y$, если известно, что первое вещество диамагнитно, а второе — парамагнитно.

24.74. Известны два изомера состава $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$. Разбавленный раствор одного изомера дает осадок при добавлении соли бария, второго — при добавлении соли серебра. Написать координационные формулы изомеров.

24.75. Написать уравнения реакций, протекающих при добавлении раствора цианида калия к водным растворам $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Справедлива ли в обоих случаях общая схема:

$$Fe^{n+} + nCN^- \rightarrow Fe(CN)_n\downarrow$$
$$Fe(CN)_n + (6-n)\,CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{(6-n)-} ?$$

24.76. Закончить уравнение реакции:

$$Co(CN)_2 + KCN + H_2O \rightarrow K_3[Co(CN)_6] + \ldots$$

Почему, несмотря на отсутствие активного окислителя, происходит окисление кобальта?

24.77. Для осаждения хлора, содержащегося в 0,05 моль каждого из двух изомеров комплексов общего состава $CoCl_3 \cdot xNH_3$, в одном случае ушло 0,15 моль, во втором — 0,1 моль нитрата серебра. Написать координационные формулы этих изомеров.

24.78. Как различаются концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворах $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ одинаковой молярной концентрации?

24.79. Вычислить константы нестойкости аммин- и этилендиаминкомплексов никеля и сравнить их по устойчивости в растворе:

1) $Ni^{2+} + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $\quad \Delta G^\circ = -52$ кДж/моль;
2) $Ni^{2+} + 3En = [Ni(En)_6]^{2+}$ $\quad \Delta G^\circ = -114{,}5$ кДж/моль.

24.80. Определить направление реакции

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

при некоторой температуре T, если ΔH_T° реакции равно $-79{,}4$ кДж/моль, а ΔS_T° реакции равно -92 Дж/(моль·К).

24.81. Объяснить, почему при добавлении щелочи к водному раствору $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ выпадает осадок гидроксида никеля, а при добавлении щелочи к раствору $K_2[Ni(CN)_4]$ осадок не образуется?

24.82. Можно ли, вводя в раствор аммиачного комплекса кобальта раствор KCN, осуществить перевод $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ в $[Co(CN)_6]^{3-}$?

24.83. Во сколько раз различаются концентрации ионов никеля в насыщенных растворах $Ni(OH)_2$, $NiSO_4$, NiS? Какие справочные данные следует использовать при этом?

24.84. Закончить уравнения реакций:

1) $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow$
2) $FeCl_3 + (NH_3OH)_2SO_4 \rightarrow$
3) $Fe_2(SO_4)_3 + NH_2OH \rightarrow$
4) $FeSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 \rightarrow$
5) $Fe(OH)_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
6) $K_2FeO_4 + HCl \rightarrow$
7) $K_2FeO_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow N_2 +$
8) $K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
9) $K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
10) $K_4[Fe(CN)_6] + O_3 + H_2O \rightarrow$
11) $K_3[Fe(CN)_6] + KI \rightarrow$
12) $CoCl_2 + K_2S_2O_8 + KOH \rightarrow$
13) $CoBr_2 + O_2 + KOH + H_2O \rightarrow$
14) $CoCl_2 + NH_3 + NH_4Cl + H_2O_2 \rightarrow$
15) $K_4[Co(CN)_6] + H_2O \rightarrow$
16) $K_4[Co(CN)_6] + O_2 + H_2O \rightarrow$

24.85. Закончить уравнения реакций и написать их в ионной форме:

1) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $FeSO_4 + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $K_4[Co(CN)_6] + NaClO + H_2O \rightarrow$

24.86. Закончить уравнения реакций и написать их в молекулярной форме:

1) $Fe^{3+} + H_2S \rightarrow$
2) $Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow$
3) $Fe^{2+} + Br_2 + H^+ \rightarrow$
4) $Fe^{2+} + NO_3^- + H^+ \rightarrow$

24.87. Подобрать возможные реагенты (учитывая среду раствора) и написать уравнения реакций:

1) $CoI_2 + ... \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$;
2) $BaFeO_4 + .. \rightarrow Fe^{3+}$;
3) $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + ... \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$,
4) $Fe + ... \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$;
5) $Fe(OH)_3 + ... \rightarrow Fe$ (VI),
6) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + ... \rightarrow Fe^{3+}$.

24.88. В чем проявляется сходство химии шести элементов семейства платиновых?

24.89. Какие из перечисленных факторов обусловливают близость свойств элементов семейства платиновых: все являются элементами VIII группы; радиусы атомов *d*-элементов одного периода близки вследствие *d*-сжатия; радиусы атомов *d*-элементов V и VI периодов близки вследствие *f*-сжатия; значения потенциалов ионизации атомов близки; атомы имеют одинаковую структуру внешнего электронного слоя и различаются лишь количеством *d*-электронов на предпоследнем слое?

24.90. Какие пары элементов, особо близких по свойствам, можно выделить среди элементов семейства платиновых? Чем обусловлена эта близость?

24.91. Чем объяснить различие в значении наиболее характерных положительных степеней окисления атомов элементов семейства платиновых?

24.92. Почему химическая активность металлов резко понижается при переходе от элементов семейства железа к элементам семейства платиновых, хотя потенциалы ионизации при этом изменяются мало?

24.93. Чем объяснить, что химическая активность *d*-металлов понижается по периоду и группам Периодической системы и в результате наименее активные, благородные металлы (Pd, Pt, Au и т. д.) концентрируются в VIII и I группах V—VI периодов системы?

24.94. Назвать наиболее активные из платиновых металлов. Какой из них растворяется в азотной кислоте?

24.95. Почему химия элементов семейства платиновых — это в основном химия комплексных соединений? Чем обусловлено большое разнообразие координационных соединений этих элементов?

24.96. Какие из соединений родия (III или IV) более устойчивы в водном растворе, если

$$Rh^{4+} + e = Rh^{3+} \qquad E^\circ = 1{,}43 \text{ В?}$$

Какие свойства, окислительные или восстановительные, характерны для менее устойчивых соединений родия?

24.97. По приведенным величинам окислительно-восстановительных потенциалов определить возможность и

полноту восстановления металлического палладия из водных растворов его солей, используя в качестве восстановителя CO:

$Pd^{2+} + 2e = Pd$ $\quad E^\circ = 0{,}99$ В;
$[PdCl_4]^{2-} + 2e = Pd + 4Cl^-$ $\quad E^\circ = 0{,}73$ В;
$CO_2 + 2H^+ + 2e = CO + H_2O$ $\quad E^\circ = -1{,}16$ В.

24.98. Как можно объяснить, что при извлечении на воздухе палладия, находившегося в атмосфере водорода, происходит быстрое окисление содержащегося в палладии водорода, которое может сопровождаться значительным разогреванием?

24.99. Известно, что палладий и платина — хорошие катализаторы реакций гидрирования и дегидрирования органических соединений (т. е. присоединения и отщепления водорода). Чем объяснить это их свойство?

24.100. Почему даже незначительные количества примесей углерода, азота и водорода в *d*-металлах способны вызвать заметное повышение их хрупкости и твердости?

24.101. Можно ли, не опасаясь коррозии, использовать платиновые электроды при электролизе водных растворов H_2SO_4, HCl, NaCl, расплава KOH?

24.102. Почему сплавление со щелочами проводят обычно в серебряных или железных, но не платиновых тиглях? В каких случаях нельзя пользоваться платиновой посудой?

24.103. Почему платиновые тигли или чашки лучше прокаливать в электропечах, а не на газовых горелках?

24.104. Написать уравнение реакции, протекающей при сплавлении металлического рутения с нитратом калия и щелочью.

24.105. Чем объяснить разную степень окисления осмия в продуктах, получаемых при взаимодействии его с кислородом (OsO_4), фтором (OsF_6) и хлором ($OsCl_4$)?

24.106. Закончить уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства RuO_4 и OsO_4:

1) $RuO_4 + KOH \rightarrow$
2) $RuO_4 + HCl\ (конц) \rightarrow$
3) $RuO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $OsO_4 + KOH \rightarrow$
5) $OsO_4 + HCl \rightarrow$
6) $OsO_4 + H_2O \rightarrow$

24.107. В какой мере перечисленные свойства характерны для гексафторидов платиновых металлов: легко отщепляют фтор, являясь сильными фторирующими

агентами; малоустойчивы, разлагаются; сильные окислители; разлагают воду; легколетучие вещества?

24.108. Закончить уравнения реакций:

1) $PtF_6 + H_2O \rightarrow$ 3) $PtF_6 + NO \rightarrow$ 5) $Pt(OH)_4 + KOH \rightarrow$
2) $PtF_6 + O_2 \rightarrow$ 4) $PtF_6 + Xe \rightarrow$ 6) $Pt(OH)_4 + HCl \rightarrow$

24.109. Можно ли предсказать закономерность в изменении устойчивости в ряду галогенокомплексов: $[PtF_6]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtBr_6]^{2-}$, $[PtI_6]^{2-}$?

24.110. Какие типы изомерии можно иллюстрировать с помощью следующих соединений: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$?

24.111. Почему при взаимодействии аммиака с раствором $K_2[PtCl_4]$ и соляной кислоты с раствором $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ получаются осадки одного состава, но различной окраски, а при взаимодействии с растворами этих веществ раствора иодида калия получаются разные по составу вещества?

24.112. Какой изомер диамминдихлороплатины (II), *цис-* или *транс-*, получается при термическом разложении хлорида тетрамминплатины (II)?

24.113. Известно, что электропроводность водного раствора $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ сразу после его приготовления очень мала, но постепенно увеличивается при хранении. Как можно объяснить этот факт?

24.114. Какие из перечисленных соединений не являются электролитами: $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$, $Cu(NH_2CH_2COO)_2$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$, $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$, $Fe(CO)_5$?

24.115. Закончить уравнения реакций:

1) $Os + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2OsO_4 + \ldots$
2) $K_2OsO_4 + H_2SO_4 \rightarrow OsO_2 + \ldots$
3) $K_2OsO_4 + O_2 + H_2O \rightarrow$
4) $RuO_4 + HBr \rightarrow H_2[RuBr_6] + \ldots$
5) $K_2RuO_4 + H_2SO_4 \rightarrow RuO_2 + \ldots$

§ 25. *d*-Элементы I группы

25.1. Как согласовать способность атомов *d*-элементов I группы проявлять валентность выше единицы с электронной структурой этих атомов?

25.2. Как можно объяснить, что температуры плавления и кипения металлов подгруппы меди значительно выше, чем щелочных металлов?

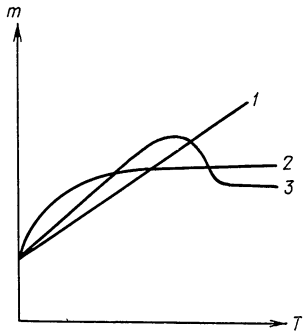
25.3. Почему энергия диссоциации двухатомных молекул Cu_2, Ag_2, Au_2 (соответственно 200,6; 157,2; 215,3 кДж/моль) значительно выше энергии диссоциации двухатомных молекул K_2, Rb_2, Cs_2 (соответственно 49,3; 45,1; 43,5 кДж/моль)?

25.4. Чем обусловлена способность серебра и золота неограниченно растворяться друг в друге?

25.5. Написать уравнения реакций взаимодействия меди и серебра с разбавленной и концентрированной азотной кислотой; концентрированной горячей серной кислотой; растворения золота в царской водке при недостатке и избытке HCl; в горячей концентрированной селеновой кислоте.

25.6. Чем объяснить позеленение медных изделий при длительном хранении их на воздухе? Написать уравнение реакции.

25.7. Медную пластинку нагревали на воздухе, постепенно повышая температуру до 1200 °С. Какая из кривых более точно отражает зависимость изменения массы пластинки от температуры?



25.8. Как можно объяснить, что серебро, не окисляющееся на воздухе, частично окисляется при действии на него озона, а также в процессе электролиза водных растворов кислородосодержащих кислот (если серебро служит анодом)?

25.9. Как объяснить почернение серебряных предметов на воздухе? Написать уравнение реакции.

25.10. Как согласовать положение меди в ряду напряжений (после водорода) с ее способностью растворяться

на воздухе в концентрированной соляной и уксусной кислотах, а также взаимодействовать с газообразным хлороводородом в отсутствие воздуха? Какие из этих процессов однотипны по своему химизму?

25.11. Используя значения электродных потенциалов металлов, оценить возможность и объяснить причину растворения меди, серебра и золота в водных растворах щелочных цианидов. Какое влияние на процесс растворения оказывает кислород воздуха? В чем заключается роль ионов CN^- в растворе?

25.12. Чем объяснить возможность медленного растворения меди в растворе щелочей?

25.13. Вычислить, при какой концентрации ионов меди в растворе электродный потенциал меди примет более отрицательное значение, чем —0,41 В, т. е. медь сможет вытеснить водород из воды? Насколько реально достижение такой концентрации?

25.14. Охарактеризовать химические реакции, лежащие в основе пиро- и гидрометаллургического методов получения меди и цианидного способа извлечения из руд золота.

25.15. Учитывая величины стандартных энергий Гиббса образования оксидов меди Cu_2O и CuO, соответственно равные —359,39 и —129,25 кДж/моль, охарактеризовать термодинамическую возможность в стандартных условиях и при высокой температуре следующих процессов:

1) $Cu\,(т) + 1/2O_2\,(г) = CuO\,(т)$;
2) $2Cu\,(т) + 1/2O_2\,(г) = Cu_2O\,(т)$;
3) $Cu_2O\,(т) + 1/2O_2\,(г) = 2CuO\,(т)$;
4) $2CuO\,(т) = Cu_2O\,(т) + 1/2O_2\,(г)$.

25.16. Наметить пригодные в лабораторных условиях методики получения оксидов меди (I и II) из медного купороса.

25.17. Какие из реакций, схемы которых приведены ниже, могут использоваться для получения оксида золота (III):

1) $Au(OH)_3 \xrightarrow{t}$
2) $H[AuCl_4]\,(р) + KOH\,(р) \rightarrow$
3) $Au + O_3 \rightarrow$
4) $AuCl_3 + H_2O \rightarrow$

С какой опасностью загрязнения продукта может быть сопряжено повышение температуры проведения реакций 1) и 3) выше 150 °С?

25.18. Закончить уравнения реакций:

1) $CuO \xrightarrow{1000-1100\ ^\circ C}$
2) $CuO + NH_4Cl \rightarrow$
3) $Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow$
4) $Au_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow$
5) $Au_2O_3 + HI \rightarrow$
6) $Au_2O_3 + KOH\ (р) \rightarrow$

25.19. В чем заключается различие между реакциями растворения гидроксида меди (II) в щелочи и в растворе аммиака?

25.20. Закончить уравнения реакций:

1) $Cu(OH)_2 + KClO + KOH \rightarrow KCuO_2 + \ldots$
2) $Cu(OH)_2 + SnCl_2 + KOH \rightarrow Cu_2O + \ldots$
3) $Cu(OH)_2 + KCN \rightarrow K[Cu(CN)_2] + \ldots$
4) $Au(OH)_3 + H_2O_2 \rightarrow$
5) $Au(OH)_3 + H_3PO_3 \rightarrow$

25.21. Образование какого из хлоридов меди предпочтительнее в стандартных условиях:

$Cu\ (т) + 1/2Cl_2\ (г) = CuCl\ (т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -119{,}97$ кДж/моль;
$Cu\ (т) + Cl_2\ (г) = CuCl_2\ (т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -171{,}25$ кДж/моль?

25.22. На основании приведенных данных оценить термодинамическую возможность осуществления в стандартных условиях для разных галогенидов меди реакций:

$2CuГ\ (т) = CuГ_2\ (т) + Cu\ (т)$; $\quad 2CuГ_2\ (т) = 2CuГ\ (т) + Г_2\ (г)$

	CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuI_2
ΔG°_f, кДж/моль:	−487,4	−171,2	−130,8	−12,5
	CuF	CuCl	CuBr	CuI
ΔG°_f, кДж/моль:	−209	−119,9	−99,5	−69,4

25.23. Используя необходимые справочные данные, оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакции

$$3AuCl\ (т) = AuCl_3\ (т) + 2Au\ (т).$$

25.24. Вычислить энергию кристаллической решетки фторида и иодида серебра, если известно, что стандартные энтальпии их образования соответственно равны −202,73 и −62,28 кДж/моль; энергия химической связи в молекулах F_2 и I_2 составляет 154,66 и 148,68 кДж/моль; сродство к электрону атомов фтора и иода равно 349,03 и 312,25 кДж/моль; энтальпия сублимации иода 62,7 кДж/моль; энтальпия атомизации и первый потенциал ионизации для серебра соответственно равны 275,88 и 727,32 кДж/моль.

25.25. Почему растворы солей серебра обычно хранят в склянках из темного стекла?

25.26. Написать уравнения реакций, лежащих в основе получения «серебряного зеркала», если исходными реагентами являются нитрат серебра, раствор аммиака, формальдегид или глюкоза.

25.27. Написать ионные уравнения реакций гидролиза солей $CuCl_2$, $K_2[Cu(OH)_4]$, $K_2[CuCl_4]$, $K[CuCl_2]$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4$.

25.28. Расположить в ряд воду и перечисленные ниже растворы по мере уменьшения растворимости в них карбоната серебра: 0,05 М Na_2CO_3, 0,025 М $AgNO_3$, 0,1 М K_2CO_3.

25.29. Какие пути получения сульфидов меди (I и II) в растворе и в твердой фазе Вы можете предложить?

25.30. Как относятся сульфиды Cu_2S и CuS к действию соляной и азотной кислот? Написать уравнения реакций, протекающих при действии кипящей HNO_3 на Cu_2S и CuS.

25.31. Через два электролизера, соединенных последовательно и содержащих в первом раствор Ag_2SO_4 (Pt — электроды), во втором — раствор $CuSO_4$ (Cu — электроды), пропустили электрический ток. При этом на аноде первого электролизера выделилось 1,12 л (объем измерен при н. у.) кислорода. Какие процессы произошли на других электродах и какие количества веществ выделились при электролизе?

25.32. Какие структуры, октаэдрические, плоские квадратные или тэтраэдрические, преобладают в химии золота (III)?

25.33. Как объяснить, что комплексные ионы меди (II) и золота (III) имеют форму плоского квадрата при координационном числе 4?

25.34. Исходя из выражения для константы нестойкости иона тетрамминкупрата (II) $K_{\text{нест}} = [Cu^{2+}][NH_3]^4 / [Cu(NH_3)_4^{2+}]$, можно ожидать, что отношение $[Cu(NH_3)_4^{2+}]/[Cu^{2+}]$ в растворе пропорционально четвертой степени концентрации аммиака. Почему такое соотношение справедливо лишь приблизительно?

25.35. Продукты какого состава, $CuAn_2$, CuAn, $[Cu(An)_4]^{2-}$, $CuAn^+$, CuOHAn, $Cu(OH)_2$, CuO, Cu_2O, могут образовываться при взаимодействии в растворе ионов Cu^{2+} и An^- (An^-—CN^-, CNS^-, I^-)?

25.36. Оценить (какие справочные данные можно использовать для этого?), возможно ли химическое взаимодействие при сливании растворов $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ и

$NaCN$; $Na_2[Cu(CN)_4]$ и NH_3; $K_3[Ag(S_2O_3)_2]$ и KCN; $K[AuCl_4]$ и KBr.

25.37. Какую роль играет серебро, образующееся при действии света на фотослои, в процессе проявления?

25.38. Написать уравнение реакции, используемой в фотографии при фиксировании фотопленок или фотобумаги.

25.39. В качестве фиксажа в фотографии используется раствор тиосульфата натрия. Можно ли, по Вашему мнению, заменить его для этой цели цианидом натрия? Ответ проиллюстрировать схемами уравнений возможных реакций.

25.40. Как объяснить понижение растворимости солей в ряду AgCl, AgBr, AgI в водном растворе аммиака?

25.41. Расположить в ряд по мере увеличения растворимости в них хлорида серебра 0,1 М растворы NaCNS, NaCN и $Na_2S_2O_3$.

25.42. Проанализировать правомерность следующих утверждений относительно способности металлического серебра взаимодействовать с иодоводородной кислотой: 1) в соответствии со своим положением в ряду напряжений серебро с HI не реагирует; 2) растворение возможно в присутствии кислорода (на воздухе); 3) реакция $2Ag\,(т) + 2HI\,(р) = 2AgI\,(т) + H_2\,(г)$ возможна вследствие очень малой растворимости AgI ($ПР = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$); 4) взаимодействие с концентрированной HI идет в соответствии с уравнением

$$2Ag\,(т) + 6HI\,(р) = 2H_2[AgI_3] + H_2,$$

причем связывание ионов серебра в прочный комплекс ($K_{нест} = 1{,}4 \cdot 10^{-14}$) настолько снижает электродный потенциал серебра (до $-0{,}15$ В), что оно окисляется ионами водорода; 5) процесс

$$2Ag\,(т) + 2HI\,(р) = 2AgI\,(т) + H_2\,(г)$$

идет, так как он термодинамически возможен, $\Delta G^\circ_{298} = -32{,}29$ кДж.

25.43. Предложите схему процесса получения диоксалатокупрата (II) калия, исходя из сульфата тетрамминмеди (II), учитывая при этом весь комплекс свойств исходных веществ и продуктов синтеза.

25.44. Может ли образовываться осадок сульфида серебра при насыщении сероводородом 0,05 М раствора $K[Ag(CN)_2]$?

25.45. Проявление какого или каких эффектов и почему можно ожидать при добавлении крепкой азотной кислоты к раствору хлорида диамминсеребра (I)?

25.46. При добавлении раствора иодида калия к растворам соединений серебра одинаковой молярной концентрации, нитрату диамминсеребра (I) и дицианоаргентату (I) калия, осадок выпадает только в одном случае. Какой это осадок и в каком случае он образуется?

25.47. Используя редокс-потенциалы систем Cu^{2+}/Cu^{+} и Cu^{+}/Cu, вычислить константу равновесия

$$2Cu^{2+} = Cu^{2+} + Cu.$$

На основании ее сделать вывод о склонности ионов Cu^{+} к диспропорционированию. Можно ли этот вывод распространить на все соединения меди (I)?

25.48. На основании приведенных данных

$$Cu^{+} + e = Cu \quad E^{\circ} = 0{,}52 \text{ В}$$

	$[CuCl_3]^{2-}$	$[CuBr_2]^{-}$	$[CuI_2]^{-}$	$[Cu(CNS)_2]^{-}$	$[Cu(CN)_2]^{-}$
$K_{\text{нест}}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$	$7{,}8 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-24}$

сделать вывод, в водном растворе какого из веществ, HCl, HBr, HI, KCN, KCNS, с наибольшей вероятностью можно допустить растворение меди с образованием соединения Cu (I) и вытеснением водорода.

25.49. На основании приведенных данных

	CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuI_2
$\Delta G_{f\ 298}^{\circ}$, кДж/моль	−487,4	−171,2	−130,8	−12,5
	CuF	CuCl	CuBr	CuI
$\Delta G_{f\ 298}^{\circ}$, кДж/моль	−209	−119,9	−99,5	−69,4

сделаны выводы: 1) термическая устойчивость галогенидов в ряду CuF_2—CuI_2 понижается; 2) термодинамическая устойчивость галогенидов в ряду CuF—CuI понижается; 3) CuF_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$ более термодинамически устойчивы, чем соответственно CuF, CuCl, CuBr, а CuI устойчивее CuI_2; 4) реакция диспропорционирования в твердой фазе термодинамически возможна для CuF; 5) в избытке галогенида все CuГ окисляются до $CuГ_2$. Какой из них не обоснован?

25.50. Гидроксид золота (III) взаимодействует с кислотами HCl и HBr согласно уравнению реакции

$$Au(OH)_3\,(т) + 4HГ\,(р) = H[AuГ_4]\,(р) + 3H_2O\,(ж).$$

Изменение энтальпии этих реакций для HCl и HBr соответственно равно —96,14 и —153,82 кДж. Смешение в растворе 1 моль $H[AuBr_4]$ с 4 моль HCl сопровождается поглощением 2,13 кДж теплоты. Какой процент $H[AuBr_4]$ превращается при этом в $H[AuCl_4]$?

25.51. Какие химические реакции лежат в основе возможных методов получения тетрахлорозолотой кислоты?

25.52. Закончить уравнения реакций:

1) $CuCl + NH_3\,(р) \rightarrow$
2) $CuCl + HCl \rightarrow$
3) $[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + NH_3\,(р) \rightarrow$
4) $CuSO_4 + K_2[HgI_4] + SO_2 \rightarrow$
5) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + HNO_3 \rightarrow$
6) $CuCl_2 + KCN$ (избыток) $\rightarrow$
7) $Cu + O_2 + H^+ \rightarrow$
8) $Cu^{2+} + SO_2 + H_2O \rightarrow$
9) $Cu^{2+} + NH_2OH + OH^- \rightarrow$
10) $Cu_2S + H^+ + NO_3^- \rightarrow$
11) $CuCl + O_2 + HCl \rightarrow$
12) $CuSO_4 + N_2H_4 + KOH \rightarrow$
13) $Ag_2O + NH_3\,(р) + NH_4Cl \rightarrow$
14) $Ag + KCN + HNO_3 \rightarrow$
15) $Ag^+ + H_2O_2 + OH^- \rightarrow$
16) $Ag^+ + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow$
17) $Ag^+ + SO_3^{2-} + OH^- \rightarrow$
18) $Ag^+ + Sn^{2+} + OH^- \rightarrow$
19) $Ag^+ + AsH_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_3 +$
20) $H[AuCl_4] + HCOOH \rightarrow$
21) $H[AuBr_4] + H_2C_2O_4 \rightarrow$
22) $H[AuBr_4] + SO_2 + H_2O \rightarrow$
23) $AuCl_3 + H_2O + AgNO_3 \rightarrow$
24) $AuCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$

§ 26. *d*-Элементы II группы

26.1. Проанализировать, какие из перечисленных свойств цинка, кадмия и ртути обусловливают возможность отнесения их к числу *d*- и какие к числу *s*-элементов: атомы элементов имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$; атомы элементов образуют химические связи за счет орбиталей внешнего слоя; для элементов характерна постоянная валентность (только ртуть проявляет переменную степень окисления); в пределах группы понижается склонность к образованию ионных связей; от кадмия к ртути увеличивается потенциал ионизации; для элементов характерна склонность к комплексообразованию; химическая активность от цинка к ртути понижается; гидроксид цинка (в меньшей мере кадмия) амфотерен; гидриды малоустойчивы; по химическим свойствам ближе между собой цинк и кадмий; металлы сравнительно мягкие и легкоплавкие.

26.2. Чем можно объяснить, что *s*- и *d*-элементы II группы намного ближе между собой по свойствам, чем *s*- и *d*-элементы I группы?

26.3. Чем можно объяснить разную закономерность в изменении величин первых двух и третьего потенциалов ионизации в ряду элементов цинк — ртуть (I_1, I_2 и I_3 равны для цинка 9,39, 17,96 и 39,7; для кадмия 8,99, 16,9 и 37,47; для ртути 10,43, 18,75 и 32,43 эВ)?

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

26.5. Как относятся цинк и кадмий к разбавленным и концентрированным кислотам — соляной, серной и азотной? Написать уравнения реакций.

26.6. Химически чистый цинк почти не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах. Почему интенсивность взаимодействия с кислотами резко возрастает, если коснуться металла медной проволокой или добавить в раствор кислоты соль меди? Будет ли аналогичным образом влиять на процесс растворения цинка в кислоте введение солей свинца, ртути, магния?

26.7. Как взаимодействует ртуть с азотной кислотой, если используется избыток азотной кислоты; избыток ртути? Как влияет температура проведения этого процесса на природу образующихся продуктов?

26.8. Как относятся цинк и кадмий к действию растворов щелочей, аммиака, хлорида аммония?

26.9. В какой среде и почему цинк проявляет более сильные восстановительные свойства?

26.10. Для очистки металлической ртути от примесей цинка, сурьмы и свинца ртуть взбалтывают с насыщенным раствором сульфата ртути. Объяснить сущность протекающих при этом процессов.

26.11. Используя приведенные данные

	$E°$, В
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,85
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,79
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,91,

сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах ртути и ее соединений.

26.12. Используя справочные данные (какие?), определить направление реакций:

1) $CoSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Co$; 2) $CuCl_2 + 2Hg = Hg_2Cl_2 + Cu$.

26.13. Стандартные энергии Гиббса образования оксидов ZnO, CdO и HgO соответственно равны —320,19, —229,1 и —58,52 кДж/моль. Сопоставить на этом осно-

вании термическую устойчивость рассматриваемых оксидов.

26.14. Какое практическое применение находит оксид цинка? Какие химические реакции лежат в основе промышленных и лабораторных методов его получения?

26.15. Закончить уравнения реакций:

1) $Hg_2O \xrightarrow{t}$ 3) $Hg_2O + HNO_3$ (разб) $\rightarrow$

2) $Hg_2O + O_2 \xrightarrow{t}$ 4) $Hg_2O + HNO_3$ (конц) $\rightarrow$

26.16. Как и почему изменяются термическая устойчивость и кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду Zn—Hg?

26.17. Какой гидроксид обладает более сильными основными свойствами — $Zn(OH)_2$ или $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$?

26.18. Как влияет на состав выпадающего осадка порядок смешения растворов соли цинка и щелочи; избыток или недостаток щелочи?

26.19. В каком из разбавленных растворов солей (концентрации одинаковы) pH ниже: $ZnSO_4$ или $HgSO_4$; $Hg_2(NO_3)_2$ или $Hg(NO_3)_2$?

26.20. Можно ли получить безводный хлорид цинка при выпаривании водного раствора этой соли и при прокаливании на воздухе осадка, который образуется при таком выпаривании?

26.21. Рассмотреть особенности процессов, протекающих при добавлении к растворам нитратов цинка, кадмия и ртути горячего раствора соды.

26.22. Почему электропроводность раствора иодида кадмия ниже электропроводности раствора иодида цинка той же концентрации?

26.23. Чем обусловлена слабая диссоциация $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ и некоторых других солей ртути (II)?

26.24. Как предотвратить диспропорционирование солей ртути (I) в растворе?

26.25. Сравнить склонность к диспропорционированию хлоридов золота (I), ртути (I) и таллия (I), используя следующие данные:

$2Au\,(т) + AuCl_3\,(т) = 3AuCl\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = 9{,}61$ кДж;

$Hg\,(ж) + HgCl_2\,(т) = Hg_2Cl_2\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -29{,}89$ кДж;

$2Tl\,(т) + TlCl_3\,(т) = 3TlCl\,(т)$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -259{,}58$ кДж.

26.26. Привести примеры соединения ртути (I), которые распадаются по схеме $Hg_2X_2 \rightarrow HgX_2 + Hg$.

26.27. Что составляет общую отличительную особенность солей ртути (I) по сравнению с солями ртути (II)?

26.28. Написать уравнения реакций, протекающих при добавлении щелочи к растворам нитратов ртути (I и II). Изменятся ли продукты реакций, если вместо щелочи использовать водный раствор аммиака?

26.29. Чем объяснить усиление степени окрашенности однотипных производных (например, оксидов, сульфидов) в ряду цинк — ртуть?

26.30. Сделать вывод о влиянии на склонность атомов *d*-элементов II группы к образованию координационных соединений следующих факторов: сравнительно малые, вследствие *d*-сжатия, атомные и ионные радиусы; сильное поляризующее действие ионов $Э^{2+}$ с 18-электронной оболочкой; способность $(n-1)d$-электронных пар атомов к π-взаимодействию по дативному механизму.

26.31. Используя необходимые справочные данные (какие?), сформулировать закономерности в изменении устойчивости в водном растворе галогено- и амминкомплексов цинка — кадмия — ртути. Как можно объяснить эти закономерности?

26.32. Аналогичны ли по своим природе и составу продукты, образующиеся при пропускании аммиака в растворы хлоридов цинка, кадмия и ртути (II); при действии сухого аммиака на безводные хлориды этих металлов?

26.33. Соединение $HgNH_2Cl_2$ — цепной полимер (многоядерный комплекс с мостиковыми NH_2-группами). Какое состояние гибридизации можно приписать атомам ртути и азота в этом соединении?

26.34. Какие справочные данные следует использовать, чтобы оценить возможность протекания в водном растворе реакций взаимодействия $[HgI_4]^{2-}$ и Cl^-; $[HgCl_4]^{2-}$ и I^-? Оценить эту возможность.

26.35. Проявления какого эффекта можно ожидать, если металлический цинк ввести в раствор, содержащий ионы $[Cu(CN)_4]^{3-}$?

26.36. Написать уравнение реакции, которая происходит, если кристаллы нитрата ртути (I) поместить в водный раствор цианида калия.

26.37. Какой эффект будет наблюдаться, если к раствору, содержащему ионы $[HgS_2]^{2-}$, добавлять соляную кислоту; концентрированную азотную кислоту?

26.38. Чем объяснить, что при добавлении щелочи

к раствору $Cd(NO_3)_2$ и к раствору $[Cd(NH_3)_4](NO_3)_2$ только в одном из случаев выпадает осадок?

26.39. Используя значения констант нестойкости комплексных ионов $[ЭГ_4]^{2-}$; $[Э(OH)_4]^{2-}$ и $[Э(NH_3)_4]^{2+}$ цинка, кадмия и ртути, охарактеризовать склонность этих элементов к образованию соответствующих комплексов в ряду цинк — ртуть. Как можно объяснить наблюдаемые закономерности?

26.40. Закончить уравнения реакций:

1) $ZnS + HNO_3 \rightarrow$
2) $CdS + HNO_3 \rightarrow$
3) $HgS + HNO_3 + HCl \rightarrow$
4) $Zn + NH_3\,(р) + NH_4Cl \rightarrow$
5) $Hg(NO_3)_2 + KI$ (избыток) $\rightarrow$
6) $Zn + HCl + H_3AsO_3 \rightarrow$
7) $Zn + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
8) $Hg_2(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$
9) $Zn + N_2H_4 + NaOH \rightarrow NH_3 + \ldots$
10) $Cd + NaCN + H_2O \rightarrow$

§ 27. *f*-Элементы

27.1. Охарактеризовать положение *f*-элементов в Периодической системе. В чем заключаются особенности электронной структуры атомов *f*-элементов по сравнению с *s*-, *p*- и *d*-элементами?

27.2. Сформулировать закономерности в изменении величин атомных радиусов и потенциалов ионизации в рядах церий — лютеций; торий — лоуренсий.

27.3. В чем заключается сущность «эффекта лантаноидного сжатия» и на свойствах каких элементов сказывается его влияние? Привести примеры.

27.4. Максимальная валентность 4*f*-элементов равна 4. Как можно объяснить это с позиций спиновой теории валентности, учитывая, что атомы 4*f*-элементов содержат до 9 неспаренных электронов?

27.5. Какова роль каждого из приведенных факторов в определении сходства химии лантаноидов: все элементы входят в одну и ту же группу Периодической системы; два внешних электронных слоя атомов имеют одинаковую конфигурацию; 4*f*-орбитали экранированы двумя внешними электронными слоями; атомы близки по размерам; атомы имеют близкие потенциалы ионизации?

27.6. Какая общая особенность химии *f*-элементов следует из того, что энергии $(n-2)f$- и $(n-1)d$-орбиталей близки?

27.7. Какие закономерности в изменении валентности элементов можно проследить в рядах 4*f*- и 5*f*-элементов? Чем можно объяснить их различие?

27.8. Чем объяснить, что для всех лантаноидов наиболее характерна степень окисления +3? Атомы каких из этих элементов могут иметь степень окисления +2, +4?

27.9. Чем обусловлено сходство в химических свойствах лантаноидов (*f*-элементы) и лантана (*d*-элемент)?

27.10. Как объяснить, что лантаноиды (4*f*-элементы) по химическим свойствам различаются между собой намного меньше, чем актиноиды (5*f*-элементы)?

27.11. На чем основано подразделение лантаноидов на подсемейства церия и тербия; актиноидов — на подсемейства тория и берклия, т. е. чем обусловлена внутренняя периодичность свойств этих элементов?

27.12. Чем обусловлено большое сходство химических свойств лантаноидов? Как объяснить, что сходство меньше выражено у актиноидов? Проанализировать влияние особенностей электронной структуры атомов, близости (вследствие *f*-сжатия) атомных радиусов, потенциалов ионизации.

27.13. Почему у *f*-элементов склонность к образованию координационных соединений выражена в меньшей мере, чем в целом у *d*-элементов?

27.14. Какая форма, катионная или анионная, и почему более характерна для *f*-элементов? Как зависит склонность к образованию соединений в катионной и анионной формах от проявляемой валентности?

27.15. Как можно объяснить, что *f*-металлы химически активнее *d*-металлов (сравнить электродные потенциалы)?

27.16. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду элементов Ce—Lu и как изменяется гидролизуемость солей этих элементов?

27.17. Сделать вывод о способности лантаноидов реагировать с водой и кислотами в обычных условиях, учитывая их стандартные электродные потенциалы:

	Ce	Pr	Nd	...	Lu
$E^{\circ}_{Э^{3+}/Э}$, В	−2,48	−2,47	−2,4	...	−2,25

27.18. Насколько справедливо утверждение, что с химической точки зрения лантаноиды имеют некоторое сходство со щелочноземельными металлами? При подготовке ответа для элементов Ba, La, Ce заполнить таблицу:

Элемент	r_a, нм	I, эВ	$E_{Э^{n+}/Э}$, В	Отношение к H_2O	Отношение к O_2	Свойства гидроксида

27.19. С учетом приведенных данных $E^{\circ}_{Э^{3+}/Э^{2+}}$ (для Sm, Yb и Eu они равны соответственно —0,9, —0,58 и —0,43 В) и $E^{\circ}_{Э^{4+}/Э^{3+}}$ (для Ce и Pr они равны +1,61 и +2,86 В) сделать вывод о способности соединений рассматриваемых элементов окислять воду и окисляться водой, окисляться кислородом воздуха.

27.20. Оксиды и гидроксиды каких типов характерны для лантаноидов?

27.21. Какие продукты получаются при сжигании церия в кислороде?

27.22. Как изменяется сила оснований в ряду $Ce(OH)_3$—$Lu(OH)_3$?

27.23. Какие продукты получаются при взаимодействии $Ce(OH)_3$ с кислородом воздуха?

27.24. Какого типа реакции протекают при взаимодействии $CeO_2 \cdot nH_2O$ с кислотами и щелочами?

27.25. Для какого иона в ряду Ce^{3+}—Lu^{3+} равновесие

$$[Э(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Э(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

сильнее сдвинуто вправо?

27.26. Какие из галогенидов лантаноидов проявляют восстановительные свойства? Привести примеры соответствующих уравнений реакций.

27.27. С помощью каких восстановителей можно получить сульфат самария (II) из сульфата самария (III), чтобы при этом продукт реакции не загрязнился продуктами окисления восстановителя?

27.28. Закончить уравнения реакций:

1) $SmCl_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $EuSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $YbCl_2 + KClO + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $Ce + H_2O \rightarrow$
5) $Ce(OH)_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
6) $Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow$

27.29. Закончить уравнения реакций и написать их в молекулярной форме:

1) $Ce^{3+} + Ag^+ + OH^- \rightarrow$
2) $CeO_2 + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow$

27.30. Как объяснить, что максимально возможная валентность 5*f*-элементов выше, чем 4*f*-элементов? Сравнить Nd (III) и U (II, III, IV, VI); Pm (III) и Np (до VII); Sm (II, III) и Pu (до VII).

27.31. Для каких из 5*f*-элементов характерны постоянные валентность и степень окисления атомов? Можно ли ожидать высокую (до VII) валентность для последних семи элементов в семействе 5*f*-элементов?

27.32. Для каких элементов характерна и в чем выражается их способность проявлять свойства как *f*-, так и *d*-элементов?

27.33. Написать формулы кислотных гидроксидов 5*f*-элементов. Обладают ли амфотерными свойствами гидроксиды $Am(OH)_4$ и $Am(OH)_3$?

27.34. Какое различие в химии плутония и америция можно положить в основу методики их разделения?

27.35. Масса колбы с газообразным фторидом урана равна 45,2 г, масса той же колбы с кислородом — 13,2, с воздухом — 12,9 г. Установить формулу фторида урана.

27.36. Как изменяется гидролизуемость ионов Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+, PuO_2^{2+}?

27.37. Добавить недостающий реагент в схемах уравнений реакций:

1) $UH_3 + \ldots \rightarrow UO_2$
2) $UH_3 + \ldots \rightarrow UCl_4$
3) $UH_3 + \ldots \rightarrow UF_4$
4) $UH_3 + \ldots \rightarrow UCl_3$

27.38. Закончить уравнения реакций:

1) $UO_3 \xrightarrow{t}$
2) $UO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{кипячение}}$
3) $UO_3 + HNO_3 \rightarrow$
4) $UO_3 + NaOH \rightarrow$
5) $UO_3 + HF \rightarrow$
6) $UO_2 + HNO_3 \rightarrow$

27.39. Закончить уравнения реакций:

1) $UCl_3 + O_2 + KOH \rightarrow$
2) $UO_2Cl_2 + CrCl_2 + HCl \rightarrow$
3) $K_2NpO_4 + O_3 + KOH \rightarrow$
4) $Ba_3(NpO_5)_2 + HCl \rightarrow$
5) $NpO_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow$
6) $PuO_2Cl_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

§ 28. Периодический закон как основа химической систематики

28.1. Проиллюстрировать на конкретных примерах явления вторичной и внутренней периодичности в свойствах химических элементов и их соединений. Чем обусловлены эти виды периодичности?

28.2. На чем основано возможное деление элементов со сходной электронной конфигурацией внешнего слоя

на полные и неполные аналоги? Выделить полные аналоги среди *s*-элементов I и II групп; *p*-элементов V и VI групп.

28.3. Что конкретно в химии бериллия и алюминия, бора и кремния подтверждает диагональное сходство в свойствах химических элементов? В чем его причины?

28.4. С учетом особенностей электронной структуры внешнего и предпоследнего слоев атомов, величин атомных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, проявляемой валентности, координационных чисел атомов, способности к образованию прочных $p\pi$-связей обосновать особенности свойств элементов II периода.

28.5. С учетом возможности образования $p\pi$- и $d\pi$-связей обосновать сравнительную способность *p*-элементов II и III периодов к образованию соединений с гомоцепями Э—Э и гетероцепями Э—О—Э, Э—N—Э.

28.6. На основании приведенных данных сформулировать требующую пояснения закономерность и привести объяснение:

связь	*E*, кДж/моль	связь	*E*, кДж/моль
N—N	160	N—H	388
P—P	214	P—H	323
As—As	134	As—H	281
Sb—Sb	126	Sb—H	256

Какое влияние на свойства веществ, образуемых *p*-элементами V группы, может оказывать выявленная закономерность?

28.7. Поставить как можно больше вопросов к приведенной информации и дать ответы на эти вопросы:

связь	*E*, кДж/моль	связь	*E*, кДж/моль
C—C	347	N—N	160
Si—Si	222	P—P	214
Ge—Ge	118	As—As	134
Sn—Sn	163	Sb—Sb	126

28.8. Какие из приведенных формул, O_2, S_2, N_2, P_2, CO, SiO, CO_2, SiO_2, отвечают устойчивым молекулам? Какую закономерность на этом примере можно выявить? Сформулировать и объяснить ее.

28.9. Какие атомные орбитали принято относить к числу валентных у *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов? Как расценивается в современной химии возможность использования представлений об участии *d*-атомных орбиталей внешнего слоя в обосновании свойств химических элементов?

28.10. Какой из возможных подходов к оценке численного значения валентности химических элементов Вам представляется наиболее предпочтительным? Оценка валентности как: 1) стехиометрической; 2) спиновой; 3) координационной; 4) по числу атомных орбиталей, используемых при образовании связей; 5) по числу реально образуемых связей; 6) по кратности связи (согласно теории МО)? Обосновать свою точку зрения, приведя сравнительный анализ достоинств и недостатков выбранного подхода.

28.11. Как можно объяснить, что в отличие от *p*-элементов, способных проявлять переменную валентность, кратную 2 (Pb — 2, 4; P — 3, 5; S — 2, 4, 6; Cl — 1, 3, 5, 7), валентность *d*-элементов такому правилу не подчиняется (V — 2, 3, 4, 5; Cr — 2, 3, 6; Mn — 2, 3, 4, 6, 7)? Какие из *d*-элементов и почему проявляют постоянную валентность? Каковы возможности спиновой теории валентности в оценке валентности *d*-элементов? Как принято объяснять различие валентности 4*f*- и 5*f*-элементов со сходной структурой атомов?

28.12. В последние годы получен целый ряд новых малоустойчивых соединений: CuF_4, $Cs_2[CuF_6]$, AuF_5, Na_3NpO_5, $Ba_3(PuO_5)_2 \cdot nH_2O$, $NpO_2(OH)_3$. Существование каких из них объясняет и каких не объясняет спиновая теория валентности?

28.13. Каковы возможности спиновой теории валентности в оценке валентности элементов в соединениях следующих классов: интерметаллидах (Cu_5Zn_8, $NaZn_3$ и др.); π-комплексах ($Fe(C_5H_5)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$ и др.); соединениях внедрения (Fe_3C, Fe_4N и др.); кластерных соединениях (Mo_6Cl_{12}, Re_3Cl_9 и др.); соединениях с мостиковыми связями (B_2H_6, B_4H_{10} и др.); координационных соединениях ($K_3[Fe(CN)_6]$ и др.)?

28.14. Можно ли существование соединений KHF_2, HN_3, ZrH_2, B_4H_{10} расценивать как свидетельство несостоятельности утверждения о том, что водород проявляет постоянную валентность, равную 1?

28.15. Как меняется по группе устойчивость соединений в высшей степени окисления атомов *p*-элементов; *d*-элементов? Для иллюстрации сформулированной закономерности сопоставить окислительную способность гидроксидов ряда HNO_3—$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$; H_2SO_4—H_6TeO_6; H_2CrO_4—H_2WO_4? Как объяснить, что окислительная способность таких соединений *p*-элементов IV периода, как

$HBrO_4$, H_2SeO_4, H_3AsO_4, выше, чем соответственно *p*-элементов III и V периодов?

28.16. В какой степени окисления атомов проявляется сходство в химии *p*- и *d*-элементов одной группы? Проиллюстрировать на конкретном примере.

28.17. Составить план обсуждения проблемы (проведения семинара) по теме «Валентность химических элементов».

28.18. Сформулировать закономерности в изменении по вертикали и горизонтали Периодической системы величин атомных и ионных радиусов, сродства к электрону.

28.19. В чем заключается своеобразие изменения по группе величин атомных радиусов и потенциалов ионизации *d*-элементов в сравнении с *s*- и *p*-элементами? Чем это объясняется? Как это сказывается на характере изменения свойств *d*-элементов по группе?

28.20. Используя справочные данные, изобразить графическую зависимость величин потенциалов ионизации от заряда ядер для элементов II периода. Можно ли утверждать, что эта закономерность иллюстрирует действие принципа Паули?

28.21. Чем обусловлена немонотонность изменения свойств большинства *d*-элементов по группе: 3*d*-элемент отличается намного больше, 4*d*- и 5*d*-элементы исключительно близки по своим свойствам? В каких группах такая закономерность не прослеживается?

28.22. По всему комплексу свойств среди *d*-элементов выделяются *d*-элементы III группы (сравнить валентность, закономерность в изменении величин атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации, склонность к комплексообразованию, свойства гидроксидов, свойства простых веществ). Чем это можно объяснить?

28.23. Сходство в свойствах элементов по горизонтали Периодической системы более выражено у *d*-элементов, чем у *p*-элементов. Привести примеры, подтверждающие наличие такого сходства в химии Ti, V, Cr; Fe, Co, Ni. Какие причины обусловливают это сходство? У элементов какой группы оно проявляется особенно сильно?

28.24. При систематизации элементов Zn, Cd, Hg иногда относят к числу *s*-элементов. На чем основывается такое отнесение? Проанализировав свойства этих элементов, выскажите свои соображения о предпочтительности отнесения Zn, Cd, Hg к числу *s*- или *d*-элементов.

28.25. Какие причины обусловливают сходство в химии *f*-элементов одного семейства? Для какого из двух семейств это сходство проявляется в большей мере? Чем это объясняется?

28.26. Какую общую закономерность в изменении координационных чисел *p*-элементов по группе можно установить? С учетом каких из перечисленных факторов ее можно объяснить: проявляемая валентность, электронная конфигурация внешнего слоя, атомный радиус, тип гибридизации атомных орбиталей, природа лигандов?

28.27. У каких элементов выражена склонность к образованию ионных соединений? Как и почему она изменяется по Периодической системе? Как объяснить, что форма соединений (катионная или анионная), образуемых элементами, зависит от степени окисления их атомов?

28.28. Как объяснить, что склонность к образованию координационных соединений у *d*-элементов выражена сильнее, чем у *s*-, *p*- и *f*-элементов? При составлении ответа проанализировать роль: $(n-1)d$- и np-атомных орбиталей; величин атомных и ионных радиусов (с учетом эффекта *d*- и *f*-сжатия); плотности зарядов ионов, их поляризующего действия. У каких из *d*-элементов склонность к образованию координационных соединений выражена слабее всего?

28.29. Для каких элементов наиболее характерно образование кластерных соединений? Чем это можно объяснить?

28.30. Химия *s*-элементов I группы наиболее единообразна и проста (в сравнении с химией *p*-, *d*-, *f*-элементов). Перечислить факторы, обусловливающие эту особенность, приняв во внимание возможные валентность, степень окисления, типы химических связей и др. Сопоставить в этом плане *s*-элементы I и II групп.

28.31. Молекулы Mg_2 и Ca_2 известны, существование молекул Be_2, Sr_2, Ba_2 ставится под сомнение. Можно ли этот факт объяснить аналогично тому, как объясняется нестабильность молекул P_2 и S_2 в сравнении с устойчивыми N_2 и O_2?

28.32. В чем проявляются признаки металлического характера элементов в структуре и свойствах образуемых ими простых веществ и химических соединений?

28.33. Какие из перечисленных факторов влияют на

способность атомов элементов образовывать металлическую связь: величины атомных радиусов; межъядерные расстояния; координационные числа; величины потенциалов ионизации; различие в значениях потенциалов ионизации разных элементов, образующих связь; различие в энергии валентных атомных орбиталей?

28.34. Насколько корректно и оправданно деление химических элементов на элементы с металлическим и неметаллическим характером; элементы-металлы и элементы-неметаллы?

28.35. В каких случаях из расплава двух металлов можно ожидать образование: интерметаллического соединения стехиометрического состава; интерметаллического соединения нестехиометрического состава; твердого раствора?

28.36. Сформулировать закономерности в изменении химической активности металлов, образуемых *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементами. Назвать возможные причины этих закономерностей.

28.37. Какие из металлов, образуемых *p*-, *d*-, *f*-элементами, по своей активности непосредственно следуют за *s*-металлами?

28.38. Чем можно объяснить, что при сравнительно высоких значениях потенциалов ионизации ряд *d*-металлов обладает достаточно высокой химической активностью (имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов)?

28.39. Металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода, не взаимодействуют с водой и кислотами с вытеснением водорода. Как согласовать это положение и экспериментально наблюдаемые факты растворения серебра в концентрированной иодоводородной кислоте; растворения титана в HF; растворения меди в водном растворе цианида натрия (окислителем не является); растворения меди в соляной кислоте при длительном хранении смеси на воздухе?

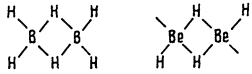
28.40. С учетом характера химических связей в гидридах привести возможную классификацию гидридов элементов Периодической системы. Имеет ли эта классификация четкие границы? К какому типу гидридов предположительно можно отнести гидриды At, Fr, Ac?

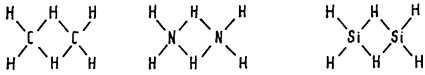
28.41. Как изменяется по группе и по периоду склонность *p*-элементов к образованию гидридов разного типа

(ковалентных, ионных, гидридов внедрения, гидридокомплексов)?

28.42. Можно ли все мостиковые связи с участием атомов водорода отнести к числу водородных связей? Рассмотреть на примере соединений $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(BH_3)_n$, $(BeH_2)_n$, KHF_2.

28.43. Сформулировать как можно больше вопросов к следующим данным:

известны гидриды со структурой 

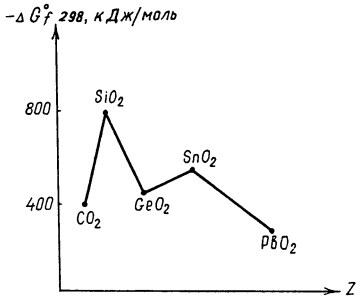
и неизвестны 

28.44. Указать общую причину сильно выраженной восстановительной способности у гидридов CaH_2, $(AlH_3)_n$ и гидридокомплексов $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$.

28.45. Для каких элементов Периодической системы наиболее характерно образование ионных оксидов? Как это объяснить термодинамически? Почему большинство *p*-элементов II периода (за исключением B) образуют молекулярные, а *p*-элементов III периода (за исключением Cl) — полимерные оксиды?

28.46. Учитывая особенности структуры и свойств соединений типа безводных алюминатов, титанатов, цирконатов, ферратов (III) и т. д., обсудить возможность отнесения этих соединений к числу солей или двойных оксидов.

28.47. На основании приведенных на рисунке данных сформулировать закономерность, требующую объяснения. Дать это объяснение. Периодичность какого типа может иллюстрировать этот пример?



28.48. На основании приведенных данных сформулировать и объяснить общую для большинства *d*-элементов закономерность:

	$-\Delta G^\circ_{f298}$, кДж/моль		$-\Delta G^\circ_{f298}$, кДж/моль
TiO_2	889	V_2O_5	1427
ZrO_2	1025	Nb_2O_5	1776
HfO_2	1054	Ta_2O_5	1908.

28.49. В приведенных данных выявить закономерности изменения ΔH°_{f298} и объяснить их:

вещество:	B_2O_3	Al_2O_3	Al_2S_3	Al_2Se_3	Al_2Te_3	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3
$-\Delta H^\circ_{f298}$, кДж/моль:	1281	1674	724	540	327	1717	1779	1804

28.50. Сформулировать как можно больше вопросов к приведенным данным и ответить на эти вопросы:

вещество:	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	Na_2O	MgO	SiO_2
$T_{пл}$, °C:	2027	360	17	81	920	3802	1700

28.51. Сформулировать закономерности в изменении кислотно-основных свойств гидроксидов элементов Периодической системы (по группе и периоду). С учетом этих закономерностей высказать предположение о свойствах гидроксидов At, Rn, Fr, Ac.

28.52. Сопоставить возможности объяснения изменения состава и свойств гидроксидов *p*-элементов в высшей степени окисления атомов при переходе от IV к V периоду, учитывая: 1) изменение атомных радиусов этих элементов; 2) изменение типа гибридизации атомных орбиталей и 3) наличие вакантных 4*f*-атомных орбиталей.

28.53. Какая общая особенность разных по природе химических элементов обусловливает их способность образовывать гидроксиды с переменным содержанием воды?

28.54. Какие фрагменты, Э—OH, Э—O—Э, , Э—OH...H_2O, могут входить в структуру гидроксидов алюминия, железа (III), кремния?

28.55. Сформулировать правило, позволяющее прогнозировать, какие гидроксиды в принципе склонны к поликонденсации. Проанализировать, какое влияние могут оказывать на склонность гидроксидов к процессу поликонденсации следующие факторы: сила электролитов (сильные — слабые), прочность связи Э—O—Э, координационная насыщенность или ненасыщенность центрального атома, его акцепторная способность, возможность

образования «оловых» связей, т. е. мостиковых связей с участием OH. Проверить приложимость сформулированного правила к ряду гидроксидов: $NaOH$, KOH, $Be(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, H_3BO_3, $Al(OH)_3$, $TlOH$, H_2CO_3, H_4SiO_4, HNO_3, H_3PO_4, $HMnO_4$.

28.56. С учетом особенностей структуры ионных гидроксидов типа ЭОН, $Э(OH)_2$ и гидроксидов с переменным содержанием воды типа $ЭO_m \cdot nH_2O$ ($SiO_2 \cdot nH_2O$, $B_2O_3 \cdot nH_2O$, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ и др.) графически изобразить характерную зависимость изменения массы тех и других от температуры прокаливания (без соблюдения масштаба).

28.57. Для получения труднорастворимых гидроксидов металлов часто используют реакцию щелочного осаждения

$$Me^{n+}(р) + OH^-(р) \rightarrow Me(OH)_n(т).$$

Написать схемы уравнений всех реакций, которые способны осложнить этот процесс. В каких случаях этот принцип осаждения неприемлем?

28.58. Для осаждения в водном растворе гидроксидов ряда металлов рекомендуется использовать аммиак. В каких случаях и по каким причинам это невозможно? Написать схемы уравнений реакций, осложняющих этот процесс или препятствующих ему.

28.59. Метод гидролиза используется для получения ряда гидроксидов элементов. Какие гидроксиды и на основе каких веществ можно получать таким способом (ответ сформулировать в общем виде)? Охарактеризовать все меры, необходимые для обеспечения полноты протекания этого процесса и получения чистого продукта.

28.60. Чем объяснить выраженную в разной мере способность труднорастворимых гидроксидов растворяться в водном растворе хлорида аммония? Например, $Mn(OH)_2$ растворим намного хуже, чем $Mg(OH)_2$, а $Fe(OH)_2$ практически нерастворим.

28.61. Чем можно объяснить различную устойчивость пероксокислот разных элементов? Сравнить по склонности к образованию пероксокислот разные элементы, например S, Se и Te; N и P; B, C и N, и один элемент в разной степени окисления, например S (+6), S (+4), S (−2).

28.62. В реакциях каких типов способны участвовать вода, кислоты, щелочи, амфотерные гидроксиды?

28.63. Объяснить причины неустойчивости (с привлечением по возможности справочных данных) и классифи-

цировать по сходным причинам неустойчивости водные растворы веществ: F_2, $KMnO_4$, $Co_2(SO_4)_3$, $Cr(CH_3COO)_2$, $NaCrO_2$, $Na_2[ZnI_4]$, $Na_4[Co(CN)_6]$, $K_3[Al(OH)_6]$.

28.64. Сформулировать (используя стандартные редокс-потенциалы) правило, позволяющее оценить, водные растворы каких неорганических веществ нестабильны вследствие наличия у воды окислительно-восстановительных свойств.

28.65. Одинакового ли типа осложнения могут возникать при попытке осуществить в водном растворе синтез следующих веществ: $FeCl_3$, $CoCl_3 \cdot nH_2O$, $Al_2(CO_3)_3$, $Fe(CN)_3$, CuI_2, HgI_2?

28.66. Как можно классифицировать по типу химической связи, строению и свойствам нитриды и карбиды элементов Периодической системы?

28.67. Как можно классифицировать галогениды элементов Периодической системы? Привести конкретные примеры возможных типов галогенидов, включая галогенокомплексы.

28.68. Как изменяется устойчивость галогенидов и галогенокомплексов *p*-элементов в подгруппах и в зависимости от природы галогена?

28.69. Какие из перечисленных галогенидов с наибольшей вероятностью можно отнести к числу солей: CrF_2, CrF_3, CrO_2F_2, CrF_6, $K_3[CrF_6]$, Mo_6Cl_{12}, Re_3Cl_9, ReF_7, ClF, IF_7, $PdCl_2$, $AlCl_3$?

Какие из факторов следует при этом принимать во внимание: степень окисления атома элемента, число образуемых им связей, степень ионности связей, тип решетки?

28.70. Для какого из галогенидов, AuCl, TlCl, $TiCl_2$, можно утверждать склонность к диспропорционированию, если основываться на следующих данных:

$2Au + AuCl_3 = 3AuCl$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = 9{,}6$ кДж;
$2Tl + TlCl_3 = 3TlCl$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = -260$ кДж;
$Ti + TiCl_4 = 2TiCl_2$ $\quad \Delta G^\circ_{298} = 129$ кДж?

28.71. На основании каких соображений среди сульфидов элементов выделяют кислотные сульфиды?

28.72. Большинство *d*-элементов проявляет высокую склонность к комплексообразованию. Какой или какие из перечисленных факторов в сумме обусловливают эту склонность: 1) сравнительно малые (вследствие *d*- и *f*-сжатия) атомные и ионные радиусы этих элементов; 2) относительно низкая энергия вакантных атомных орбиталей;

3) сильное поляризующее действие ионов; 4) способность $(n-1)$ d-электронных пар атомов и ионов к π-дативному взаимодействию; 5) способность к проявлению широкого набора возможных валентных состояний?

28.73. Объяснить кажущееся противоречие: окислительная способность кислородсодержащих веществ выше в кислой, чем в щелочной среде (см. стандартные редокс-потенциалы), но очень сильной окислительной способностью обладают «щелочные окислительные смеси» (смесь твердых $KClO_3+KOH$; $KNO_3+K_2CO_3$ и др.). Такие смеси окисляют при нагревании, например, малоактивные d-металлы, включая Pt, в то время как в кислой среде это часто невозможно.

28.74. Учитывая возможные причины нестехиометрии химических соединений, указать, соединения каких типов, молекулярные, ионные, внедрения, включения, интерметаллические, могут иметь нестехиометрический состав.

28.75. Почему одни вещества склонны, а другие не склонны к образованию аморфных структур? Например, сера может, а кислород не может находиться в аморфном состоянии; силикат натрия образует аморфные структуры, а для хлорида натрия это нехарактерно.

28.76. Какие факторы обусловливают возможность образования стеклообразного состояния веществ? Сравнить склонность к образованию стекол в системах $CaO—SiO_2$, $CaO—Al_2O_3$ и $CaO—SO_3$; $CaO—SiO_2$ и $PbO—SiO_2$.

28.77. Перечислить новые классы неорганических соединений, полученных в последние десятилетия.

§ 29. Токсичные и опасные неорганические вещества

29.1. По характеру представляемой для человека опасности химические вещества принято подразделять на: токсичные; вызывающие ожоги кожных покровов; огнеопасные; взрывоопасные; образующие взрывчатые смеси; радиоактивные. К какой или каким из таких групп следует отнести неорганические вещества: концентрированные кислоты; щелочи; оксиды азота, серы, углерода (II); мышьяк, таллий, бериллий и соединения этих элементов; пероксиды и озониды щелочных металлов; азотистоводородную кислоту и ее соли; перманганат, хлорат, дихромат калия; соединения бария и свинца?

29.2. Могут ли представлять для человека реальную опасность (если да, то какую) те вещества, без которых невозможна жизнь: кислород, углекислый газ, поваренная соль?

29.3. Порог биологического действия на человека ряда веществ составляет:

вещество:	NO_2	CO	CH_4	SO_2	H_2S	NH_3	Cl_2	I_2
концентрация, мг/м^3:	0,2	20	$3 \cdot 10^5$	3	0,8	15	2	2

С учетом этих данных и свойств веществ (цвет, запах, раздражающее действие) указать, какое из них, по Вашему мнению, следует считать наиболее «коварным ядом».

29.4. Сероводород сильнотоксичен. Насколько можно судить о реальной опасности отравления сероводородом по наличию или отсутствию его запаха, если порог обоняния человека (в случае сероводорода) составляет 0,012÷÷0,03 мг/м^3; при концентрации в воздухе 1,1 мг/м^3 ощущается тягостный даже для привычного человека запах; при более высокой концентрации чувствительность к сероводороду притупляется; первые признаки отравления проявляются при концентрации 1 мг/м^3; резкое ухудшение состояния — при 200 мг/м^3; обморочное состояние — при 700 мг/м^3; мгновенное поражение (с остановкой сердца) — при 1000 мг/м^3?

29.5. В лаборатории объемом 100 м^3 разбили колбу объемом 0,5 л, заполненную газообразным сероводородом. Используя данные (см. вопрос 29.4) определить, опасно ли для человека нахождение в этой лаборатории. Будет ли ощущаться в ней запах сероводорода?

29.6. В комнате объемом 100 м^3 пролили 1 мл жидкого SO_2. Используя справочные данные, оценить, насколько опасно для человека нахождение в этой комнате.

29.7. Самый массовый в настоящее время газообразный загрязнитель воздуха — оксид серы (IV). С учетом его свойств предложить схемы реакций, которые можно было бы использовать для его связывания. Обсудить возможности реализации этих процессов для очистки больших количеств воздуха.

29.8. Кислотными дождями называют атмосферные осадки с pH$<$5,6. Почему не считаются кислотными осадки с pH$<$7? Чем обусловлены кислотные дожди?

29.9. Выпадающие в больших количествах кислотные дожди могут привести к «алюминиевой болезни», обусловленной большим содержанием алюминия в организме.

Каков химизм действия кислотных дождей, ведущих в конечном итоге к накоплению алюминия в живых организмах?

29.10. Промышленный дым и кислотные дожди ведут к разрушению архитектурных памятников. Написать схемы уравнений реакций, которые могут способствовать такому разрушению.

29.11. Объяснить причину различной интенсивности окраски выбрасываемого газа на заводах, производящих азотные удобрения, в зависимости от времени года (лето, зима).

29.12. Для удаления из промышленных отходящих газов оксида углерода (II) применяется метод его «дожига». Может ли этот принцип использоваться для очистки от оксидов азота и серы, сероводорода?

29.13. Существенное влияние на состояние современной экологии оказывает «металлический пресс на биосферу». Расшифровать это выражение, назвать металлы (с учетом их свойств и добываемых количеств), роль которых в таком «прессе» наиболее значительна.

29.14. Какая роль в изменении экологической обстановки может быть отведена присутствующим в разных слоях атмосферы NO и O, если известна возможность осуществления реакций с их участием:

$$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2;$$
$$O + O_3 \rightarrow O_2?$$

29.15. Почему в самолетах запрещен провоз ртути? Можно ли считать полным ответ на этот вопрос, если в качестве единственной причины запрета он называет высокую токсичность паров ртути?

29.16. Серную кислоту перевозят в железных цистернах. Наметить пункты инструкции, которая бы регламентировала условия перевозки.

29.17. Наметить пункты инструкции, регламентирующей (хотя бы в самом общем виде) работу с баллонами, содержащими сжатые кислород, хлор.

29.18. Наметить пункты инструкции работы с концентрированной HNO_3, учитывая не только возможное поражение ею кожных покровов человека, но и токсичность оксида NO_2.

29.19. Ионы Ag^+ (р) обладают бактерицидным действием. Предел его оценивается $\sim 10^{-9}$ г/л. Достигается ли бактерицидное действие в насыщенных растворах AgCl, Ag_2S?

29.20. Соединения бария и ртути относятся к числу сильнотоксичных веществ. Почему возможно использование соединений $BaSO_4$ и Hg_2Cl_2 (каломель) в медицине, рекомендуемых для внутреннего применения?

29.21. Опасные для человека (токсичные и взрывчатые) вещества могут образовываться в тех случаях, когда исходные препараты, с которыми ведется работа, таковыми не являются. Работа с какими неорганическими веществами опасна тем, что возможно выделение синильной кислоты? Имеется ли такая опасность при работе с $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$?

29.22. Опасность при работе со многими токсичными твердыми веществами существенно повышается в условиях, обеспечивающих их летучесть. С учетом этого оценить реальную опасность при прокаливании PbO, Ca_2PbO_4, TiO_2; при кипячении растворов соединений ртути и мышьяка (особенно в присутствии восстановителей); растворов солей свинца и бария.

29.23. При попадании в организм соединений свинца рекомендуется пить раствор сульфата магния, при попадании солей серебра — раствор хлорида натрия, при попадании фторида натрия — известковую воду. Выявив общее в химизме возможных процессов нейтрализации указанных токсичных веществ, попробуйте сформулировать общую рекомендацию для вывода из организма ряда токсичных соединений.

29.24. Соотнести вещества, их физиологическое действие на человека и меры предосторожности при работе с этими веществами:

вещество	действие	меры предосторожности
NH_3 (р)	вызывает ожоги	работать в вытяжном шкафу или использовать противогаз
NO_2 (г)	токсичен при длительном вдыхании	избегать вдыхания
$HNO_{3\,конц}$	сильнотоксичен при вдыхании	использовать защитную маску и перчатки

29.25. Какую сходного рода опасность представляют жидкие O_3, SO_2, NO_2?

29.26. Какие меры предосторожности и почему необходимо соблюдать при работе со ртутью и ее соединениями? Какие из нижеперечисленных мер можно и следует предпринимать, если в помещении разлита ртуть: собрать ртуть при помощи стеклянной ловушки с резиновой

грушей; собрать капельки ртути медной пластинкой, смоченной азотной кислотой; засыпать места, покрытые капельками ртути, порошкообразной серой; залить эти места 20%-ным раствором хлорида железа (III); обработать подкисленным раствором перманганата; засыпать содой; залить водой?

29.27. Какие меры безопасности следует соблюдать при работе с аммиаком, фосфином, арсином? Равноценна ли опасность, которую они представляют?

29.28. Почему посуду, в которой проводились опыты с фосфором, рекомендуется обрабатывать раствором медного купороса?

29.29. Выбрать рациональные меры предосторожности при работе с галогенами: 1) работать вдали от огня; 2) работать в защитных перчатках; 3) остерегаться вдыхания этих газов или паров и работать в вытяжном шкафу; 4) остерегаться контакта этих веществ с водой.

29.30. Какой из пунктов можно не включать в правила работы с бромом: 1) работать в вытяжном шкафу; 2) работать в перчатках; 3) остерегаться вдыхания паров; 4) хранить бром при температуре <0 °С; 5) остерегаться попадания на кожу?

29.31. Какая из мер предосторожности необязательна при работе с водородом: 1) проверить прибор на герметичность; 2) проверить водород «на чистоту»; 3) работать вдали от огня; 4) работать в вытяжном шкафу; 5) работать с защитным экраном.

29.32. Почему работающим в химической лаборатории не рекомендуется пользоваться косметикой?

29.33. Химические реакции способны протекать со взрывом, если они сильноэкзотермичны, идут с большой скоростью, сопровождаются образованием большого объема газообразных продуктов. С учетом этого, а также необходимых термодинамических характеристик веществ оценить потенциальную взрывоопасность газовых смесей H_2 и F_2; H_2 и I_2; H_2 и S; N_2 и O_2; F_2 и O_2; H_2 и O_2.

29.34. Процессы горения экзотермичны, идут с достаточно высокой скоростью и образованием газообразных продуктов. Почему не все реакции горения реально взрывоопасны и в целом можно утверждать лишь их потенциальную взрывоопасность?

29.35. При каких условиях спокойно протекающие процессы горения могут принять взрывной характер?

29.36. Имеется ли потенциальная опасность взрыва в

смесях с воздухом Cl_2; I_2; N_2; P (т); S (т); PH_3; H_2? С учетом каких соображений может быть дан ответ?

29.37. Какую роль могут играть примеси и как они способны влиять на возможность взрывоопасного протекания реакции в газовых смесях H_2 и O_2; H_2 и Cl_2? Можно ли говорить о сходной роли влияния одинаковых примесей на взрывоопасность указанных смесей?

29.38. Взрывоопасность веществ может быть связана с тем, что эти вещества быстро разлагаются или быстро испаряются с выделением больших количеств газов, образуют взрывчатые смеси. Какая или какие из этих причин обусловливают потенциальную взрывоопасность сжиженных газов; ряда термодинамически неустойчивых веществ; очень сильных окислителей?

29.39. Взрыв может быть обусловлен протеканием физических или химических процессов. Какие из них обусловливают взрывоопасность жидкого озона?

29.40. Реакция горения угля идет без взрыва, но угольная пыль образует взрывчатые смеси. Дать объяснение.

29.41. Объяснить возможные причины взрывчатости смесей $KClO_3$ и P; $KClO_3$ и S; сильную взрывчатость гремучей ртути $Hg(ONC)_2$.

29.42. На основании приведенных данных сформулировать закономерность в оценке потенциальной взрывоопасности веществ:

реакция	ΔH, кДж	опасность
$ZnC_2O_4 = Zn + 2CO_2$	+205	не взрывоопасно
$PbC_2O_4 = Pb + 2CO_2$	+70	то же
$CuC_2O_4 = Cu + 2CO_2$	−25	взрывчатость сомнительна
$HgC_2O_4 = Hg + 2CO_2$	−72	взрывчато
$Ag_2C_2O_4 = 2Ag + 2CO_2$	−122	»

29.43. Карбонат аммония способен разлагаться уже при обычных условиях

$$(NH_4)_2CO_3\,(т) = 2NH_3\,(г) + CO_2\,(г) + H_2O\,(г)$$

с выделением большого количества газообразных продуктов. Почему тем не менее вещество не относится к взрывоопасным?

29.44. В литературе описан мощный взрыв (погибло более 500, ранено около 2000 человек) завода, производившего смешанное удобрение NH_4NO_3—$(NH_4)_2SO_4$. Взрыв завода произошел при попытке провести неболь-

шой локальный взрыв с целью дробления слежавшегося продукта, хотя перед этим продукт многократно исследовался на чувствительность к взрыву и локальные взрывы с целью дробления проводились неоднократно. В чем могли заключаться причина взрыва и ошибки предварительного исследования продукта?

29.45. Как можно объяснить, что реакция

$$KClO_3\,(т) \rightarrow KCl\,(т) + O_2\,(г)\quad \Delta H = -44{,}7\ кДж/моль$$

идет со взрывом только при условии, что взят расплав $KClO_3$?

29.46. При измельчении (растирании) веществ опасность может быть обусловлена как их взрывчатостью (взрыв при растирании), так и токсичностью (токсична летящая пыль). Какого рода опасность при растирании представляют оксиды бериллия и свинца, азид меди, нитрат ртути?

29.47. Объяснить экспериментально наблюдаемый факт. Реакция взаимодействия порошка железа с крепкой азотной кислотой вначале идет очень медленно, и для ускорения ее требуется подогрев. По мере протекания реакции скорость ее нарастает и, если не принять соответствующих мер предосторожности, возможен взрыв.

29.48. С учетом ответа на вопрос 29.47 сформулировать меры предосторожности при проведении самоускоряющихся реакций.

29.49. Объяснить следующий экспериментально наблюдаемый факт. При восстановлении в водном растворе ионов никеля с помощью гипофосфит-ионов образуется вполне устойчивый порошкообразный металл. Но если примерно в тех же условиях никель осадить на SiO_2-носителе, уже при отделении осадка от раствора на фильтре происходит взрыв.

29.50. При работе с химическими веществами важен принцип «не приготовь случайно взрывчатые вещество или смесь». Соблюдение этого принципа важно при переработке отходов серебра, так как многие соединения серебра взрывчаты уже в незначительных количествах. Учитывая, что взрывчаты многие азотсодержащие соединения серебра (например, азид, нитрид, смесь нитрата с такими органическими соединениями, как спирт, ацетон), предложить наиболее безопасную с Вашей точки зрения методику восстановления серебра из отходов.

29.51. «Взрывные процессы» могут иметь место при

мытье посуды, в которой хранились тетрахлориды кремния и титана. Укажите возможную причину взрыва. Можно ли объяснить этот факт взрывчатостью веществ, хранившихся в посуде?

29.52. Допущена ли ошибка, если студент получил небольшое количество иодида азота, отделил его от раствора и, убедившись, что продукт на фильтре не взрывается, оставил его сушиться на воздухе?

29.53. Проанализировать возможную опасность «усовершенствования эксперимента» студентами: 1) при изучении реакции каталитического окисления аммиака вместо рекомендуемого воздуха взят кислород из баллона; 2) при задании получить разбавленный раствор HN_3 использована схема: вначале получена безводная HN_3, а затем к ней добавлена вода.

29.54. Свободный фосфор образует взрывоопасные смеси со многими веществами-окислителями ($KClO_3$, $KMnO_4$, Br_2, HNO_3 (конц), пероксиды, озониды). Чем обусловлена взрывчатость этих смесей? Почему особую опасность представляют подобные твердые смеси при их растирании?

29.55. Проанализировать причину склонности к взрывам смесей жидкого кислорода со многими легко окисляющимися веществами. Сравнить взрывчатые свойства этих смесей и смесей тех же веществ с озоном.

29.56. В каком или каких из пунктов указаны только взрывоопасные смеси:

1) H_2 и O_2; $KClO_3$ и Al (порошок); $KMnO_4$ и H_2SO_4 (конц);
2) CH_4 и O_2; KNO_3 и Mg (порошок); $KClO_3$ и KNO_3;
3) $KClO_3$ и S; N_2 и O_2; $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 (конц);
4) $KClO_3$ и P; NO и O_2; $KMnO_4$ и HCl (конц)?

29.57. Учитывая, что совместное хранение сильных окислителей и восстановителей не разрешается (почему?), указать, в каком или каких случаях нарушены правила, если на одной полке хранится: 1) $KMnO_4$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_4$; 2) $KClO_3$, P, S; 3) H_2SO_4 (конц), H_3PO_4 (конц).

29.58. В каком или каких случаях допущено нарушение правил хранения химических реактивов: 1) эфир хранится в толстостенном сосуде с притертой пробкой в закрытом металлическом ящике; 2) концентрированные серная, соляная, азотная кислоты хранятся в толстостенных сосудах с притертыми пробками в вытяжном шкафу; 3) в лабораторном столе хранятся на одной полке твердые порошкообразные $SnCl_2$, $CuSO_4$, ZnO в поли-

этиленовых пакетах и разбавленный раствор NaOH в колбе с притертой пробкой?

29.59. Пожароопасны вещества, способные гореть на воздухе; интенсивно поддерживать горение; выделять горючие продукты при нагревании или хранении; выделять горючие продукты при взаимодействии с другими компонентами смеси; взаимодействовать с другими компонентами смеси с выделением большого количества тепла. С учетом этого классифицировать по характеру представляемой опасности следующие вещества: $KMnO_4$, O_2 (ж), CaC_2, Na_2O_2, KO_3, CaO, CO, F_2, Na (т), CH_3COOH.

29.60. Чем можно объяснить, что горючи все органические вещества, за исключением, например, тех, которые в своем составе содержат атомы галогенов и фосфат-анионы? Чем, в частности, объяснить различие в горючести сульфида и хлорида углерода (IV)?

29.61. Учитывая особенности свойств пирофорных металлов, сформулировать в общем виде рекомендации по их хранению.

29.62. Сформулировать общее правило, оценивающее, в каких случаях при тушении пожара в химической лаборатории непригодны вода, углекислый газ.

29.63. Представляют ли опасность в обращении, и если да, то какую, смеси, содержащие твердые нитраты? Горючи ли подобные смеси?

29.64. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с фтором; хлором? Какие из перечисленных мер необходимо соблюдать при работе с бромом: 1) работу проводить в вытяжном шкафу; 2) остерегаться вдыхать пары брома; 3) беречь глаза от паров брома; 4) работать в перчатках; 5) работать в очках; 6) иметь противогаз; 7) нюхать разбавленный раствор аммиака (при вдыхании паров брома); 8) дышать свежим воздухом?

29.65. В канализационную систему нельзя сливать отработанные растворы, содержащие целый ряд химических соединений. Предложите рациональные с Вашей точки зрения принципы извлечения из таких растворов и перевода в сухие, безопасные для хранения осадки соединений свинца, сурьмы, кадмия, висмута.

29.66. Соединения хрома (VI) более токсичны, чем хрома (III). Предложить методику перевода отходов, содержащих соединения хрома (VI) в менее токсичную форму.

29.67. Учитывая сильную токсичность газов Cl_2, NO_2, H_2S, SO_2 и опасность выброса их в атмосферу вентиляционной системой лаборатории, сформулировать общий принцип их утилизации.

29.68. Какой способ обезвреживания и удаления отходов небольших количеств концентрированных кислот и щелочей отвечает требованиям техники безопасности: 1) сливание в раковину под струей воды; 2) разбавление водой и сливание в раковину; 3) нейтрализация концентрированной кислоты концентрированной щелочью или наоборот и сливание в раковину; 4) сливание в раковину после разбавления и нейтрализации разбавленными растворами щелочей или кислот.

29.69. Как наиболее рационально обезвредить избыток неиспользованных в работе хлора, сероводорода, сернистого газа: 1) поставить по ходу газа приготовленную склянку с водой; 2) собрать газ в сосуд и плотно закрыть его; 3) поставить по ходу газа приготовленную склянку со щелочью; 4) удалить газ из лаборатории с помощью вытяжного шкафа?

29.70. Наметить пункты инструкции, регламентирующей условия хранения в химической лаборатории следующих веществ: а) концентрированных H_2SO_4, HNO_3, HCl; б) твердых $KClO_3$, $KMnO_4$, $KClO_4$; в) пероксида кальция, азида натрия; г) H_2O_2; д) $SiCl_4$(ж), $AlCl_3$(т).

29.71. В качестве мер индивидуальной защиты в химической лаборатории используются вытяжной шкаф, противогаз, защитная маска (очки), защитные перчатки, защитный экран, а также должны соблюдаться условия: работать вдали от огня, не вдыхать пары, избегать попадания вещества на кожу. Какие из этих мер предосторожности излишни при работе с H_2S (г), KCN (р), HN_3 (конц), H_2SO_4 (конц), NaOH (конц)?

29.72. Выбрать рациональные средства защиты при работе с твердыми щелочами и их концентрированными растворами: 1) вытяжной шкаф; 2) противогаз и специальный защитный костюм; 3) защитные очки (маска) и перчатки; 4) защитный экран.

29.73. Какое из действий при оказании первой помощи должно выполняться первым, если на кожу человека попадает концентрированный раствор щелочи: 1) обратиться к врачу; 2) промыть обожженное место большим количеством воды; 3) промыть его слабым раствором

борной или уксусной кислоты; 4) наложить слой противоожоговой мази?

29.74. В какой последовательности следует оказывать помощь при попадании H_2SO_4 на кожу: 1) смазать противоожоговой мазью; 2) промыть сильной струей воды; 3) смочить слабым раствором питьевой соды?

29.75. На чем основано применение водной суспензии жженой магнезии (0,015 массовых долей) в случаях, когда человек нечаянно выпил раствор серной или соляной кислоты? Можно ли в таких случаях MgO заменить BeO и BaO?

1.2. Стехиометрические законы справедливы в приложении к соединениям с молекулярной структурой.

1.7. Следует учитывать, что молекула представляет собой изолированную группу химически связанных атомов. Кроме того, физические свойства вещества — это свойства коллектива частиц.

1.8. Для нахождения молярной массы необходимо рассчитать объем газа при нормальных условиях:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{P_1V_1}{T_1},\ V_0 = \frac{2{,}026 \cdot 10^5 \cdot 280 \cdot 273}{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 294} = 520\ \text{(мл)}.$$

Затем на основании следствия из закона Авогадро составить соотношение, обозначив массу моля через x г:

масса 0,52 л газа равна 0,65 г
» 22,4 » » » x »,

откуда $x=28$ г. Молярная масса равна 28 г/моль.

Ответ можно получить также, используя уравнение Клапейрона — Менделеева

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

откуда $M = \frac{m \cdot RT}{PV}$, подставляя значения $m=0{,}65$ г; $P=2{,}026 \times \times 10^5$ Па; $V=28 \cdot 10^{-5}$ м^3; $R=8{,}31$ (м$^3 \cdot$ Па)/(моль $\cdot$ К); $T=294$ К.

1.9. Для элементов четвертой группы Периодической системы характерна валентность 2 и 4. Необходимо проверить обе эти возможности.

Если элемент двухвалентен, то формула его сульфида ЭS, молекулярная масса $A+32$, где A — атомная масса искомого элемента Формула бромида ЭВг$_2$, молекулярная масса $A+160$. Согласно условию задачи, $\frac{A+32}{A+160} = \frac{23}{87}$, откуда $A=14$. Но элемента с атомной массой 14 в четвертой группе нет.

Если искомый элемент четырехвалентен, формула его сульфида ЭS$_2$, бромида — ЭВг$_4$. Молекулярная масса сульфида $A+64$, бромида — $A+320$, и $\frac{A+64}{A+320} = \frac{23}{87}$, откуда $A=28$. Искомый элемент — кремний.

1.10. 12. Углерод.

1.16. Так как 44 г углекислого газа содержат 12 г углерода, то

в 8,8 г углекислого газа содержится его 2,4 г. Аналогично в 5,4 г воды содержится 0,6 г водорода. В сумме масса углерода и водорода равна 3 г. Следовательно, в состав веществ входит еще и кислород. В 4,6 г исходного вещества содержится 1,6 г кислорода. Отношение масс C:H:O=2,4:0,6:1,6; атомное отношение 2:6:1. Простейшая формула C_2H_6O. Молекулярная масса, найденная по простейшей формуле, равна 46; молекулярная масса, найденная по плотности газа, также 46. Итак, истинная формула вещества соответствует простейшей.

1.17. $C_2H_4O_2$.

1.18. При обезвоживании 1 моль $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$ выделяется x моль воды. Масса моля $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$ — $(142+18x)$ г, где 142 и 18 г — соответственно массы молей Na_2SO_4 и H_2O. Составляем соотношение:

$(142+18x)$ г кристаллогидрата содержат $18x$ г H_2O
100 » » » 47 » »,

откуда $x=7$. Формула кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

1.19. При прокаливании кристаллогидрата нитрата меди происходит его разложение:

$$Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O = xH_2O + 2NO_2 + CuO + 1/2O_2.$$

В остатке будет только оксид меди, все остальные вещества летучи. При прокаливании 2,42 г кристаллогидрата образуется 0,8 г оксида меди, что соответствует 0,01 моль. Из 1 моль нитрата меди при его прокаливании образуется 1 моль оксида меди. Если по условию задачи образовалось 0,01 моль оксида меди, то и нитрат меди при этом разложился в количестве 0,01 моль. Отсюда, учитывая, что 2,42 г кристаллогидрата составляют 0,01 моль, можно определить для него массу моля, которая равна 242 г. Масса моля $Cu(NO_3)_2$ равна 188 г. Масса воды, содержащейся в 1 моль кристаллогидрата, 242 г — 188 г=54 г, что соответствует 3 моль. Формула кристаллогидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

1.20. Запишем общее уравнение реакции сгорания углеводорода состава C_xH_y:

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 = xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O.$$

Отсюда следует, что на 1 моль C_xH_y потребуется $\left(x + \frac{y}{4}\right)$ моль, или $22{,}4\left(x + \frac{y}{4}\right)$ л кислорода. Масса моля C_xH_y равна $(12x+y)$ г. Составляем соотношение:

для сгорания $(12x+y)$ г C_xH_y потребуется $22{,}4\left(x + \frac{y}{4}\right)$ л O_2
» » 1 » » » a » »,

откуда $a = \frac{5{,}6(4x+y)}{(12x+y)}$ (л) O_2.

1.21. O_3.

1.22. При действии крепкой щелочи на раствор двойной железо-аммонийной соли выделяется аммиак и бурый осадок гидроксида железа (III). Значит, взята соль железа (III). По объему аммиака рассчитаем количество его молей (0,04), а по массе прокаленного оксида железа (III) найдем количество молей атомов железа (0,04). В состав двойного сульфата входят $(NH_4)_2SO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в мольном отношении 1:1, как это следует из количества молей аммиака и молей атомов железа: 0,04:0,04=1:1.

Вычислим массу сульфатов аммония и железа в 19,28 г двойной соли. Это количество соли содержит по 0,02 моль каждого из сульфатов. Их масса составит 10,64 г. На долю кристаллизационной воды в 19,28 г исходной соли приходится 8,64 г, или 0,48 моль, H_2O. Соотношение молей $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2O составляет 0,02:0,02:0,48, или 1:1:24. Формула кристаллической двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \times \times 24H_2O$.

1.23. В половине раствора содержится 19,96 г соли. При добавлении к раствору, содержащему это количество соли, раствора нитрата бария образовалось 0,08 моль сульфата бария. Следовательно, в растворе было 0,08 моль ионов SO_4^{2-}. При обработке такого же количества соли раствором аммиака в осадок выпадает 0,04 моль гидроксида хрома (III). Значит, в растворе содержалось 0,02 моль $Cr_2(SO_4)_3$. По количеству ионов SO_4^{2-} можно рассчитать, что в растворе находилось 0,02 моль K_2SO_4. Масса содержащегося в растворе $Cr_2(SO_4)_3$ составит 7,84 г, масса K_2SO_4 — 3,48 г. В исходной соли содержится 8,64 г, или 0,48 моль, воды. Отношение количества молей $K_2SO_4 : Cr_2(SO_4)_3 : H_2O = = 0{,}02 : 0{,}02 : 0{,}48 = 1 : 1 : 24$. Формула $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

1.24. $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

1.25. Запишем уравнения реакций:

$$C_xH_y + 4Cl_2 \rightarrow xC + 8HCl;$$
$$C_xH_y + 5O_2 \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O.$$

По количеству атомов хлора в первом случае можно рассчитать, что $y = 8$; по количеству атомов кислорода во втором определим $x = 3$. Формула соединения C_3H_8.

1.26. Из условия задачи следует, что после сгорания углеводорода C_xH_y (азот не реагирует с кислородом при сжигании) образуется 600 мл водяных паров и 400 мл углекислого газа. Остается избыточное количество кислорода и непрореагировавший азот. Объем этих газов 400 мл. Реакция горения углеводорода идет согласно схеме

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O.$$

Заменив соотношение объемов полученных продуктов CO_2 и H_2O (400:600) соотношением числа их молекул (4.6), получим

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O.$$

Соотношение количества образующихся молекул углекислого газа и водяных паров и получающееся из них соотношение атомов углерода и водорода (1:3) позволяют говорить о том, что простейшая формула углеводорода CH_3. Для определения истинной формулы необходимо знать, из какого количества молекул C_xH_y образуются 4 молекулы углекислого газа и 6 молекул воды, т. е. объем сжигаемого углеводорода. Найти его можно, если узнать объем прореагировавшего кислорода. Из схемы реакции следует, что в реакцию вступает 7 молекул кислорода, или, если вернуться к исходному соотношению объемов,— 700 мл. Тогда после сгорания остается 200 мл (900—700) кислорода и 200 мл (400—200) азота. В исходной смеси было 200 мл (400—200) углеводорода. Запишем еще раз схему протекающего при горении процесса:

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O.$$

200 мл 700 мл 400 мл 600 мл,

откуда уравнение реакции

$$2C_xH_y + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$$

и $x=2$, $y=6$. Формула углеводорода C_2H_6.

1.27. C_3H_6O.

1.28. C_3H_8.

1.29. NH_3.

1.30. 42,5 % CO; 5 % CO_2 и 52,5 % H_2.

1.31. Из уравнений реакций горения метана и водорода

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

следует, что отношение объемов $V_{CH_4}:V_{O_2}=1:2$, $V_{H_2}:V_{O_2}=2:1$. Следовательно, если взять смесь метана и водорода в объемном отношении 1:2, то на каждые три объема такой смеси при ее сжигании надо взять три объема кислорода.

1.32. 1:2.

1.33. 0,8 *A* л.

1.34. Сокращение объема произойдет только в результате реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$. Поэтому прежде всего необходимо определить, сколько литров NO содержалось в смеси. Если обозначить через x количество литров NO в смеси, то количество литров NO_2 равно $(3-x)$. Массы молей NO и NO_2 соответственно равны 30 и 46 г. При нормальных условиях масса NO в смеси равна $\frac{30 \cdot x}{22,4}$ г, масса NO_2 — $\frac{(3-x) \cdot 46}{22,4}$ г. С одной стороны, по условию задачи

масса 22,4 л смеси равна (18,2 · 2) г
» 3 » » » y »,

откуда $y = \frac{3 \cdot 18,2 \cdot 2}{22,4}$ г, а с другой —

$$\frac{30x}{22,4} + \frac{(3-x) \cdot 46}{22,4} = \frac{3 \cdot 18,2 \cdot 2}{22,4},$$

откуда $x=1,8$ л. Из уравнения реакции следует, что с 1,8 л оксида азота вступило в реакцию 0,9 л кислорода и объем смеси сократился на 0,9 л.

1.35. Из уравнений реакций

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,\ 2CO + O_2 = 2CO_2,$$
$$2C_2H_6 + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$$

следует, что из 1 моль метана и 1 моль оксида углерода (II) образуется по 1 моль углекислого газа. Поэтому количество молей углекислого газа, образовавшегося в результате первой и второй реакций, должно быть равно количеству молей метана и угарного газа, вступивших в реакцию. В случае этана из каждого моля сгоревшего C_2H_6 образуется 2 моль углекислого газа. Если в реакцию вступает 1 моль C_2H_6, то разница между количеством молей исходных газов и образовавшегося углекислого газа составит 1 моль По условию задачи

в реакцию вступило $\frac{8,96}{22,4} = 0,4$ моль газовой смеси и при этом образовалось $\frac{13,44}{22,4} = 0,6$ моль углекислого газа Разница между количеством молей CO_2 и количеством молей смеси равна 0,2 моль (0,6—0,4) Из уравнения реакции горения этана следует, что при сгорании

1 моль C_2H_6 разница составит 1 моль
x » » » » 0,2 »,

откуда $x = 0,2$ моль C_2H_6. В смеси содержалось 0,2 моль C_2H_6.

1.36. При освещении смеси в сосуде возможна реакция между водородом и хлором согласно уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Так как газы в сосуде находятся над водой и образующийся HCl хорошо растворим в ней, количество газообразных веществ в сосуде в результате реакции уменьшается и давление падает. В исходный момент в сосуде было давление P, пропорциональное содержанию газов (3+2 некоторых условных объемов). После того как прореагирует половина хлора (50 %), т. е. 1 условный объем (следовательно, и 1 условный объем водорода), а весь HCl поглотится, давление уменьшится до P_1, которое пропорционально оставшемуся количеству газов (2+1 условных объемов). Значит, $P_1 = 3/5\ P$, т. е. давление понизится на 2/5 первоначального. Если прореагирует 75 % хлора, в сосуде останется (1,5+0,5) некоторых условных объемов газа, что обеспечит давление P_2, равное $P_2 = 2/5\ P$, т. е. давление понизится на 3/5 первоначального.

1.37. 2,7 г Al, 2,4 г Mg.

1.38. Обозначим через x количество молей сульфата алюминия. Из схем уравнений реакций

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3, \quad ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2,$$

учитывая, что масса моля $Al(OH)_3$ — 78 г и $Zn(OH)_2$ — 99 г, следует, что из x моль $Al_2(SO_4)_3$ образуется 156 x г $Al(OH)_3$, а из 1 моль $ZnSO_4$ — 99 г $Zn(OH)_2$. Общая масса $Al(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ составит (156x+99) г. Согласно условию задачи,

масса всей смеси (156x+99) г составляет 100 %
» $Zn(OH)_2$ 99 » » 20 %,

откуда $x = 2,54$ моль $Al_2(SO_4)_3$.

1.39. 1) По процентному содержанию вычислить массу атомов элементов, входящих в состав вещества; 2) найти атомное соотношение элементов в этом веществе; 3) по атомному соотношению составить простейшую формулу соединения, 4) вычислить его молекулярную массу и т д.

1.40. Термическая диссоциация H_2SO_4 идет согласно уравнению $H_2SO_4\ (г) \rightleftarrows H_2O\ (г) + SO_3\ (г)$. Обозначим степень диссоциации H_2SO_4 через x. Это значит, что из каждого моля кислоты диссоциирует x моль. Воды и оксида серы (VI) образуется также по x моль, недиссоциированной серной кислоты остается $(1-x)$ моль. Всего в равновесии будет $(1-x)+x+x=(1+x)$ моль. Средняя масса 1 моль такой равновесной газовой смеси составит, согласно условию задачи,

$\frac{98(1-x)+18x+80x}{1+x}=35\cdot 2$, где 98, 18 и 80 — массы молей серной кислоты, воды и оксида серы (VI), а 35 — плотность смеси по водороду. Согласно закону сохранения массы, можно и сразу считать, что масса $(1+x)$ моль полученной смеси должна быть равна 98 г, если первоначально был взят 1 моль H_2SO_4. Тогда $\frac{98}{1+x}=70$, откуда $x=0{,}4$, т. е. степень диссоциации серной кислоты равна 40 %.

1.41. 8,7 мол. %.

1.42. 39,21.

1.43. При диссоциации сложного газообразного вещества на более простые количество молекул, а значит, и объем газов при постоянных температуре и давлении увеличиваются. Это вызывает уменьшение плотности тем большее, чем выше степень диссоциации и чем большее число молекул новых газов образуется из каждой молекулы исходного газа. Допустим: имеется n молекул некоторого газообразного вещества с плотностью ρ_1; при диссоциации каждая молекула исходного вещества распадается на m молекул новых газообразных веществ; плотность равновесной смеси ρ_2; степень диссоциации α. Из n молекул исходного газа диссоциирует $n\alpha$ молекул и в равновесии остается $(n-n\alpha)$ молекул, при этом образуется $nm\alpha$ молекул новых газообразных веществ. Всего в равновесной смеси будет $(n-n\alpha)+nm\alpha=n(1-\alpha+m\alpha)$ молекул, т. е. количество их увеличится в $\frac{n(1-\alpha+m\alpha)}{n}=1-\alpha+m\alpha=1+\alpha(m-1)$ раз. Плотность при этом уменьшится в $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ раз; $\frac{\rho_1}{\rho_2}=1+\alpha(m-1)$ и $\alpha=\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_2(m-1)}$.

2.7. Согласно спектроскопическим данным, более близки по энергиям $5f$- и $6d$-орбитали, что обусловливает проявление актиноидами свойств как f-, так и d-элементов.

2.11. Магний (атом в невозбужденном и возбужденном состояниях).

2.13. Атом палладия имеет электронную конфигурацию внешнего слоя $4s^2p^6d^{10}$.

2.18. Оказывают влияние на химические свойства элементов лишь вакантные орбитали с относительно низкой энергией. Как правило, это d-орбитали предпоследнего слоя, а также s- и p-, реже d-орбитали внешнего слоя. Кроме того, можно отметить влияние вакантных $(n-1)f$-орбиталей, что сказывается, например, на величине координационных чисел атомов некоторых элементов. На химические свойства титана в основном влияет наличие у его атомов вакантных орбиталей $3d$- и $4p$-, у атомов криптона $4d$-, у атомов урана $5f$-, $6d$-, $7p$-.

3.2. K, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba; As, Sb, Bi; Se, Te, Po.

3.3. При переходе от элементов II периода к элементам III периода — изменением структуры предпоследнего электронного слоя и появлением вакантных d-орбиталей внешнего слоя; при переходе от элементов IV периода к элементам V периода — появлением вакантных $4f$-орбиталей, по протяженности и энергии близких к $5d$-орбиталям.

3.10. Для определения радиуса химически связанного атома подбирают такие соединения элемента, где бы в наименьшей мере сказывалось влияние повышенной кратности и ионности связи, гибридных орбиталей, деформации электронных оболочек.

3.11. Например, N_2H_4. Непригодны HN_3, N_2O.

3.15. У атомов элементов одного и того же периода по мере увеличения заряда ядра постепенно прибавляющиеся электроны попадают

на орбитали с одинаковым значением n (или при появлении d-электронов на орбитали со значением n, меньшим на единицу). Поэтому при увеличении заряда ядро притягивает электронное облако с большей силой и в результате радиус атома уменьшается. Особенно значительное уменьшение наблюдается при переходе от атома с конфигурацией внешнего электронного слоя s^1 к атому с конфигурацией s^2 (вследствие малого прироста экранирования ядра). В меньшей степени уменьшается радиус при добавлении p-электронов, когда начинает заметно сказываться взаимное отталкивание достаточно большого числа электронов. Для элементов подгруппы гелия, кроме того, следует учитывать, что их атомные радиусы, по существу, являются ван-дер-ваальсовыми.

3.16. Для элементов главных подгрупп Периодической системы характерно увеличение атомных радиусов с появлением у атомов нового электронного слоя. Исключение составляют p-элементы III группы, у которых, начиная с галлия, непосредственно проявляется d-сжатие. Увеличение атомных радиусов у d-элементов с появлением нового электронного слоя происходит в меньшей степени (влияние эффекта d-сжатия), причем основная доля такого увеличения приходится на переход от $3d$-элементов к $4d$-элементам. При переходе от последних к $5d$-элементам атомные радиусы увеличиваются очень мало или вообще не увеличиваются, как это наблюдается, например, для элементов подгрупп меди и титана (влияние эффекта f- или лантаноидного сжатия). Атомы элементов подгруппы скандия непосредственно не испытывают d- и f-сжатия, и поэтому характер изменения атомных радиусов в этой подгруппе напоминает тот, который присущ s- и большинству p-элементов. Влияние f-сжатия можно проследить, хотя и не в столь заметной мере, и для p-элементов VI периода.

3.17. При образовании катиона, когда теряется наружный электронный слой атома, наблюдается резкое уменьшение радиуса и $r_{\text{катиона}} \ll r_{\text{атома}}$. Если сравнивать приводимые в справочной и учебной литературе ионные радиусы отрицательных ионов с соответствующими атомными радиусами, можно заключить, что присоединение даже одного электрона к атому (т. е. образование отрицательного иона из нейтрального атома) существенно увеличивает его размеры. Между тем квантово-механический расчет радиусов ионов (как расстояния от ядра до максимума электронной плотности того внешнего электронного облака, которое соответствует данному состоянию ионизации) показал, что радиусы анионов близки к радиусам атомов, а радиусы катионов к «радиусам» предпоследнего электронного слоя атомов. С учетом сказанного не следует придавать физического смысла кажущемуся различию между значениями атомных радиусов и радиусов отрицательных ионов. В настоящее время производится пересмотр понятий «атомные и ионные радиусы» и введено понятие «орбитальные радиусы» атомов и ионов. Возможность использования в практике табличных значений «эффективных» атомных и ионных радиусов оправдывается тем, что они могут служить четкими характеристиками различия в размерах разных атомов или ионов и позволяют достаточно точно оценить межатомные расстояния.

3.19. Уменьшение ионных радиусов ионов с одинаковым зарядом, например, $Э^{2+}$ для d-элементов можно объяснить с учетом эффекта d-сжатия. Наблюдаемые при этом отклонения могут быть дополнительно обусловлены разным экранированием и разной протяженностью $3d$-орбиталей ионов, что зависит от степени заполнения этих орбиталей электронами и заряда ядра атома.

3.21. 5), 2), 3), 4), 1).

3.23. Ниже 13,6 эВ.

3.25. Второй электрон у атома лития удаляется с орбитали $1s$, а у атома бериллия — с орбитали $2s$.

3.26. 2).

3.27. С помощью представления об экранировании ядра электронами атома учитывается взаимное отталкивание электронов. Сами понятия «экранирование» ядра как частичная компенсация его заряда всеми остальными электронами, «просвечивание» заряда ядра через экран остальных электронов — формальны. Вместе с тем величины экранирования и эффективного заряда ядра являются достаточно хорошими количественными характеристиками атома. Экранирующий эффект электронных слоев и электронов в одном слое как проявление суммарного отталкивания между электронами атома зависит от характера взаимодействия между электронными облаками, принадлежащими разным слоям. Разный эффект экранирования s-, p-, d-, f-электронных облаков одного слоя можно объяснить, используя упрощенные представления, различным распределением электронной плотности s-, p-, d-, f-облаков в околоядерном пространстве, различной способностью электронов «проникать» в нижележащие слои, различной энергией связи электронов с ядром.

3.28. Учесть, что у атомов Li проявляется сильное экранирующее действие внутреннего слоя $1s^2$. У атомов Be и N сравнительно большой прирост экранирования обеспечен электронами полностью заполненной $2s$ у атома Be или наполовину заполненной $2p$ у атома N орбиталей.

3.29. Вследствие d-сжатия атомные радиусы железа, кобальта и никеля близки (0,126; 0,125; 0,124 нм), влияние же предпоследней электронной оболочки, различающейся только количеством спаренных d-электронов, на энергию отрыва ns-электрона незначительно.

3.30. В ряду d-элементов в меньшей мере изменяются радиусы атомов и менее существенно влияние различия электронной структуры, так как оно касается лишь предпоследнего слоя.

3.34. При объяснении учесть изменения радиуса, электронной конфигурации и эффективного заряда ядра атомов.

3.36. Теоретический расчет и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для многих атомов энергия притяжения дополнительного электрона к ядру нейтрального атома превышает энергию отталкивания этого электрона от электронных оболочек атома. Причиной этого можно считать волновой характер электронов и распределение их отрицательных зарядов по сравнительно большому объему, в результате чего положительный заряд ядра как бы просвечивает через электронные облака. Положительным может быть сродство к электрону не только у атомов, но и у молекул. Например, для молекулы O_2 оно составляет 92 кДж/моль.

3.38. Эти ионы в обычных условиях могут существовать лишь в составе ионных соединений, большая энергия кристаллической решетки которых компенсирует энергетические затраты на образование таких ионов.

3.39. ns^2, ns^1, ns^2p^5.

3.40. Необходимо учитывать различие электронных конфигураций атомов щелочных и щелочноземельных металлов.

3.41. Уменьшение сродства к электрону от хлора к иоду связано с увеличением радиуса атома и количества электронных слоев. Аномально низкое в ряду галогенов сродство к электрону у фтора может

быть объяснено высокой электронной плотностью внешнего слоя атома фтора и отсутствием вакантных орбиталей на внешнем электронном слое.

3.43. Наблюдаемую закономерность можно объяснить, учитывая изменения заряда ядра, электронной структуры и радиусов атомов рассматриваемых элементов. Отрицательные значения сродства к электрону атомов гелия, бериллия и неона обусловлены сильным экранирующим действием завершенных оболочек $1s^2$, $2s^2$, $2s^2p^6$.

4.8. Подобная модельная схема не учитывает возможности одновременного возбуждения атома и образования им химических связей, последовательного присоединения к нему нескольких атомов (при этом следовало бы говорить не о возбуждении атома, а о возбуждении валентно-ненасыщенной молекулы).

4.10. Переменная валентность *p*-элементов объясняется способностью их атомов образовывать химические связи в стационарном и возбужденном состояниях. Возбуждение атома, сопровождающееся распариванием пары электронов, приводит к увеличению числа одиночных электронов сразу на два.

4.12. Атомы элементов рассматриваемых пар различаются по наличию *nd*-орбиталей, а следовательно, и по возможности образовывать химические связи в возбужденном состоянии.

4.14. Валентными могут считаться неспаренные $(n-1)\,d$- и $(n-2)\,f$-электроны. $(n-1)\,d$-Электронные облака, достаточно протяженные в пространстве, могут перекрываться электронными облаками других атомов, что приводит к образованию химических связей. Что касается $(n-2)\,f$-электронов, то, в силу близости энергии $(n-2)\,f$- и $(n-1)\,d$-орбиталей атома, трудно однозначно оценить, образуют ли эти электроны химические связи, находясь на $(n-2)\,f$-орбиталях, или предварительно переходят в состояние $(n-1)\,d$.

4.15. Склонность к образованию соединений в высшем валентном состоянии у *p*-элементов с переменной валентностью в пределах группы при увеличении порядкового номера понижается. Исключение в этой закономерности составляют *p*-элементы V периода: производные иода (VII), теллура (VI), сурьмы (V) более устойчивы, чем аналогичные соединения брома, селена и мышьяка. У *d*-элементов в пределах группы склонность к проявлению максимальной валентности растет с увеличением порядкового номера: при переходе от IV к V периоду — за счет влияния вакантных $(n-1)\,f$-орбиталей, при переходе от V к VI периоду — за счет повышения прочности связей в результате аномально малого увеличения радиусов атомов.

4.17. Элементы II периода способны проявлять различную валентность: 1 (Li, F), 2 (Be, O), 3 (B, N), 4 (C), т. е. образовывать разное число валентных связей. Если учесть, что химические связи образуются не только за счет неспаренных электронов, но и при использовании неподеленных электронных пар (например, N, O, F) и вакантных орбиталей атомов (например, Li, Be, B), то следует признать, что атомы элементов II периода могут образовывать до четырех связей за счет орбиталей 2*s* и 2*p*. Однако участие в образовании связей всех четырех орбиталей атома лития затруднено из-за невысокой его склонности к акцептированию электронной плотности (малая электроотрицательность и большая протяженность атомных орбиталей), а у фтора из-за малой поляризуемости атома, что затрудняет оттягивание на вакантные орбитали других атомов заметной доли электронной плотности атома фтора.

4.19. Валентность (определяемая числом одиночных электронов,

представляемых атомом для образования общих электронных пар) в случае рассматриваемых элементов равна: O—2, N—3, Fe—2 и 0; Cr—0; Al—3. Число связей, образуемых атомами, соответственно равно 3; 4; 10; 5; 12; 4.

4.20. При подведении к веществу тепловой энергии химические связи начинают разрываться. В результате появляются валентно-ненасыщенные частицы. Если продолжать нагревание, можно добиться полной диссоциации химических связей. Анализ вопроса в термодинамическом аспекте см. в пояснении к вопросу 7.130.

4.21. Свободные радикалы — BO, CH_2, NH_2, CH_3, OH, молекулярные ионы — H_2^+, O_2^-.

4.22. Наличие у химически связанных атомов *d*-элементов неспаренных $(n-1)$ *d*-электронов не придает частицам свойств свободных радикалов из-за малой протяженности орбиталей (химически связанные атомы *d*-элементов имеют положительный эффективный заряд, что приводит к сжатию электронных облаков).

4.23. Атомы элементов II периода имеют к. ч., равные 2, 3 и 4 (соответственно типы гибридизации sp, sp^2, sp^3). Октаэдрическая координация (к. ч. 6), требующая участия *d*-орбиталей, для атомов этих элементов обычно неосуществима.

4.24. При переходе сверху вниз в Периодической системе увеличиваются размеры атомов. Кроме того, все заметнее становится участие *d*- и *f*-орбиталей атомов в гибридизации орбиталей и образовании химических связей. Вместе с тем энергия π-связей из-за ухудшения условий для π-перекрывания *p*- и *d*-орбиталей уменьшается. В результате возрастают характерные для атомов координационные числа.

4.26. $\overset{0}{O_2}$, $\overset{0}{O_3}$, $\overset{-1}{H_2O_2}$, $\overset{-2}{Na_2O}$, $\overset{-1/2}{KO_2}$, $\overset{-1/3}{KO_3}$; $\overset{-2}{K_2S}$, $\overset{-1}{K_2S_2}$, $\overset{+4}{SO_3^{2-}}$, $\overset{+6}{S_2O_7^{2-}}$, $\overset{+2}{S_2O_3^{2-}}$, ($\overset{-1+5}{S_2O_3^{2-}}$, $\overset{-2+6}{S_2O_3^{2-}}$ или $\overset{+4,0}{S_2O_3^{2-}}$).

4.27. В CH_4 и SF_6 атомы углерода и серы валентно и координационно насыщены.

4.30. Три первых.

4.32. При образовании молекул F_2 — 2*s*-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-, при образовании молекул HF — $2p_x$-атомные орбитали.

4.33. Согласно методу ЛКАО, из 1 *s*-атома H и 3 p_x-атома Cl.

4.39. Приведенная электронная структура характерна для стационарного состояния молекулы N_2 и возбужденного состояния молекул B_2 и O_2. В стационарном состоянии последние имеют по 2 неспаренных электрона соответственно на π_p-связывающих и на π_p-разрыхляющих МО.

4.42. При объяснении следует исходить из того, что первый электрон у молекул H_2, N_2, C_2 и CO удаляется со связывающих МО, а у молекул F_2, O_2, NO — с разрыхляющих МО.

4.53. Для элементов II периода — sp^3; III периода — sp^3, sp^3d и sp^3d^2; V периода — возможны все приведенные типы гибридизации.

4.56. BH_3; NO_3^-, CO_3^{2-}.

4.57. Линейные молекулы — C_2H_2, CO_2, HCN, $ZnCl_2$

4.59. Присоединение иона F^- к молекуле BF_3 в результате использования вакантной 2*p*-орбитали атома бора вызывает изменение типа гибридизации sp^2 на sp^3, что ведет к превращению плоской частицы BF_3 в тетраэдрическую $[BF_4]^-$. Присоединение ионов H^+ к молекулам NH_3 и H_2O происходит с использованием заселенных sp^3-гибридных орбиталей атомов азота в молекуле аммиака и кислорода в молекуле

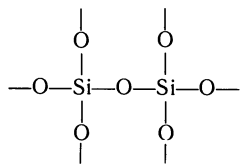
воды. В результате форма частиц изменяется: вместо пирамиды (NH_3) образуется тетраэдр (NH_4^+), вместо плоской угловой молекулы (H_2O) — пирамида (H_3O^+), в которой углы HOH отличны от тетраэдрического (109,28°).

4.60. Помимо характера орбиталей, образующих связи, на величину угла между ними может влиять отталкивание между электронными парами, расположенными на валентных орбиталях атома. Отсюда два возможных способа объяснения значения углов между связями Модель гибридизации основной упор делает на характер орбиталей, модель межэлектронного отталкивания — на эффект расталкивания. Выводы, сделанные на основании обеих моделей, обычно качественно совпадают.

4.61. Молекулы H_2Te, F_2O и SO_2 имеют угловую форму, молекула PCl_3 — форму пирамиды.

4.62. π-Перекрывание более выгодно для атомов с меньшим радиусом.

4.63. Устойчивость молекул N_2, O_2, CO, CO_2 обусловлена образованием в них прочных кратных связей. Вследствие бóльших по сравнению с элементами II периода размеров атомов фосфора, серы и кремния для них, как и других элементов III периода, малохарактерны $p\pi$-связи. Поэтому молекулы P≡P, S=S, Si=O, O=Si=O нестабильны и склонны к полимеризации. Для фосфора и серы в конденсированном состоянии характерны цепи —P—P— и —S—S—; для оксида кремния — цепи



В последнем случае стабилизация связей Si—O достигается за счет дативного взаимодействия O→Si с участием *d*-орбиталей атомов кремния.

4.74.—4.77. Сравнить число электронов на связывающих и разрыхляющих МО и оценить кратность связей.

4.79. Только в NCl_3 связи неполярные, LiCl — ионное соединение, в остальных молекулах связи полярные.

4.81. Электроотрицательность — некоторый эмпирический параметр, характеризующий способность химически связанного атома притягивать к себе связующие электроны. Электроотрицательность не имеет четкого определения и четкого физического смысла и для химически связанных атомов не является постоянной величиной, так как способность атома в молекуле притягивать и удерживать электроны зависит от природы не только данного атома, но и его партнеров, числа связей, образуемых атомом, кратности связи, наличия у атома неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей, степени ионности связи и т. д. Поэтому даже качественная характеристика связи через значения электроотрицательности атомов возможна лишь для случая наиболее простых соединений, где мало сказывается влияние перечисленных факторов.

4.82. Согласно теории ВС, молекуле CO можно приписать структуру C≡O. π-Взаимодействие по донорно-акцепторному механизму обусловливает сложное перераспределение электронной плотности между атомами углерода и кислорода.

4.83. Дипольный момент многоатомной молекулы зависит от ее пространственной конфигурации, так как дипольные моменты отдельных связей могут усиливать или компенсировать друг друга. Линейная молекула CO_2 и тетраэдрические CH_4 и CF_4 неполярны вследствие того, что при такой конфигурации моменты связей направлены точно в противоположные стороны и компенсируют друг друга.

4.85. Для симметричных линейных (BeF_2, CS_2), плоских (BF_3) и тетраэдрических (CF_4) молекул, дипольный момент которых равен нулю.

4.86. Пример сопоставления молекул NH_3 и NF_3 демонстрирует зависимость величины дипольного момента молекулы от наличия неподеленных пар электронов. В молекуле NH_3 диполи отдельных связей N—H, имеющих отрицательный конец у атома азота, усиливаются влиянием неподеленной sp^3-гибридной пары электронов атома азота. В результате дипольный момент всей молекулы оказывается бóльшим. В молекуле NF_3 дипольные моменты связей N—F с положительным концом у атома азота в значительной степени компенсируются за счет момента неподеленной электронной пары, направленного в сторону, противоположную моментам связей.

4.87. Форма плоского треугольника молекулы BF_3 приводит к тому, что при суммировании дипольных моментов связей B—F дипольный момент молекулы оказывается равным нулю.

4.90. BaO и SrF_2 имеют ионную, остальные — молекулярную решетку.

4.91. Если исходить из того, что взаимодействие между ионами в основном имеет кулоновскую природу, а сами ионы сферически симметричны и тесно упакованы, причем ионы противоположного знака соприкасаются друг с другом, то предсказать координационные числа можно, руководствуясь чисто геометрическими соображениями.

4.105. Лиганды — H_2O, OH^-, F^-, N_2, NO, NO_2^-, NH_3, CO, комплексообразователи — ионы металлов.

4.108. Лучшие донорные свойства молекулы NH_3 можно объяснить ее сравнительно малым размером, бóльшей направленностью sp^3-гибридной орбитали с неподеленной электронной парой, осуществляющей взаимодействие по донорно-акцепторному механизму, наличием значительного отрицательного эффективного заряда на атоме азота.

4.111. Координационное число зависит от соотношения размеров комплексообразователя и лиганда, числа вакантных орбиталей комплексообразователя, характера и прочности образуемых связей.

4.112. Связи в $Fe(CO)_5$ можно рассматривать как донорно-акцепторные $CO \rightarrow Fe$ (σ-связь) и $Fe \rightarrow CO$ (π-связь), координационное число можно оценить по количеству разрешенных $3d$- и $4p$-орбиталей атома железа в возбужденном состоянии (электроны спарены). Связи в ионах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ можно рассматривать как донорно-акцепторные с наложением электростатического взаимодействия, а координационные числа оценить по количеству вакантных $3d$-, $4s$- и $4p$-орбиталей ионов Co^{3+} и Fe^{3+}.

4.115. В результате перераспределения электронной плотности при образовании σ-связей и π-дативных связей может возникать небольшой положительный заряд на атоме хрома. Координационное число определяется числом вакантных $3d$- и $4p$-орбиталей атома хрома в состоянии, когда все одиночные электроны спарены. Последнее объясняет диамагнетизм. Октаэдрическая направленность sp^3d^2-гибридных орбиталей атома хрома, образующего 6σ-связей, определяет октаэдрическую конфигурацию молекулы $Cr(CO)_6$.

4.117. Для объяснения парамагнетизма $[FeF_6]^{4-}$ и диамагнетизма $[Fe(CN)_6]^{4-}$ требуется допустить, что в первом случае у центрального атома не происходит спаривание $3d$-электронов, а во втором — происходит. Это возможно, если центральный атом образует связи со фторид-ионами за счет sp^3d^2-гибридных орбиталей внешнего слоя, а с цианид-ионами — за счет использования при sp^3d^2-гибридизации d-орбиталей предпоследнего слоя.

4.118. Учесть, что у хлоридного и аммиачного комплексов используются $4d$-, а у цианидного — $3d$-атомные орбитали никеля.

4.119. Наличие у центрального атома вакантных $(n-1)\,d$-орбиталей ведет к повышению реакционной способности комплекса.

4.120. В поле иона F^- расщепление невелико, в этом поле ион Co^{3+} имеет на $3d$-орбиталях то же число (4) неспаренных электронов, что и свободный ион. В сильном поле, создаваемом молекулами NH_3, энергия расщепления большая и в результате идет заполнение орбиталей d_ε, причем одиночные электроны спариваются.

5.3. В твердом состоянии молекулярную решетку имеют Kr, CO_2, CCl_4; атомную решетку — Si, SiC, BN; ионную — KF. Карбид кремния и нитрид бора помимо трехмерной решетки (алмазоподобные модификации) могут иметь решетку, состоящую из полимерных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми силами (графитоподобные слоистые модификации).

5.4. В условиях, когда водород и кислород между собой химически не взаимодействуют, их молекулы притягиваются лишь за счет ван-дер-ваальсовых сил. Те же силы осуществляют взаимодействие молекул H_2 и H_2O, HCl и HCl. Между молекулами H_2O и NH_3 дополнительно могут возникать водородные связи и, кроме того, возможно химическое взаимодействие с образованием ионов NH_4^+ и OH^-. Молекулы NH_3 и NF_3 взаимодействуют лишь за счет ван-дер-ваальсовых сил, молекулы NF_3 и BF_3 — с образованием донорно-акцепторных связей.

5.5. В газообразном состоянии все эти вещества имеют молекулярную структуру. В твердом состоянии она сохраняется лишь у кислорода. Твердый натрий имеет решетку металлического типа, твердые углерод и бор — решетку атомного типа, твердый хлорид натрия — ионного типа. Оксид азота (V) и хлорид фосфора (V) в твердом состоянии также имеют решетку ионного типа: кристаллы этих веществ состоят соответственно из ионов NO_2^+ и NO_3^-; PCl_4^+ и PCl_6^-.

5.8. Учесть величины атомных радиусов N, O, F и Cl (соответственно 0,07; 0,066; 0,064; 0,099 нм) и межъядерные расстояния в молекулах N_2, O_2, F_2 и Cl_2 (соответственно 0,109; 0,121; 0,142 и 0,199 нм).

5.11. В отличие от ориентационного взаимодействия водородные связи неуниверсальны, неаддитивны и направлены. Это можно объяснить тем, что при образовании водородных связей наряду с электростатическим взаимодействием существенную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие между несущим эффективный положительный заряд атомом водорода и отрицательно заряженными атомами фтора, кислорода и азота.

5.17. Все галогены в твердом состоянии имеют решетку молекулярного типа. Простые вещества элементов II периода различаются типом решетки: металлическая у лития и бериллия, атомная у бора и углерода, молекулярная у азота, кислорода, фтора и неона. Вещества с молекулярной решеткой имеют низкие температуры плавления. Самые высокие температуры плавления у веществ с решеткой атомного типа.

5.23. Аномально высокие в каждом ряду температуры кипения

и теплоты испарения NH_3, H_2O и HF обусловлены сильной ассоциацией молекул этих веществ за счет водородных связей. Повышение температур кипения и теплот испарения от PH_3 к SbH_3, от H_2S к H_2Te и от HCl к HI вызвано усилением межмолекулярного взаимодействия за счет прироста дисперсионного взаимодействия, превышающего эффект влияния снижающегося в рассматриваемом направлении ориентационного взаимодействия.

5.24. Обычно низкоплавкие вещества имеют молекулярную решетку, в которой молекулы удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Ионные и атомные кристаллы плавятся при более высокой температуре, так как частицы в этих кристаллах связаны прочными ионными или ковалентными связями.

5.25. В отличие от многих неорганических соединений для твердых органических веществ характерны молекулярные структуры, что обусловливает их сравнительно легкую летучесть.

5.26. В случае ионных и атомных кристаллов разрушение решетки требует разрыва химических связей. В ходе плавления и испарения молекулярных кристаллов внутримолекулярные связи сохраняются.

5.27. Димеризация молекул $AlCl_3$ идет за счет образования химических связей (по донорно-акцепторному механизму), димеризация HF и H_2SO_4 — водородных связей.

6.1. 1) $v=k[A]\cdot[B]^2$; 2) $v=k[B]$; 3) $v=k[A][B]^2$, если жидкости взаимосмешиваемые (если жидкости не смешиваются, скорость зависит не от концентрации реагентов, а от величины поверхности раздела и скорости диффузии к ней исходных компонентов); 4) $v=k[A]\cdot[B]^2$.

6.2. $v=k\cdot P_A^2\cdot P_B$.

6.3—6.4. Учесть, что скорость сложных многостадийных процессов обычно лимитируется скоростью самой медленной стадии. Поэтому математическая зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих компонентов часто может быть достаточно сложной и на основании стехиометрического уравнения реакции нельзя судить о действительном ее механизме.

6.8. $8{,}9\cdot10^{-2}$ л^2/(моль$^2\cdot$с).

6.9. 3,6 и 1,8 моль/л.

6.10. Согласно закону действия масс, скорость реакции в исходный момент $v_1=0{,}16\cdot0{,}04\cdot0{,}05=3{,}2\cdot10^{-4}$. По мере протекания реакции оба исходных вещества расходуются в эквивалентных количествах. Если к интересующему нас моменту прореагировало 0,02 моль/л водорода, то в соответствии с уравнением химической реакции столько же прореагировало иода. Тогда новые концентрации $[H_2]=0{,}02$ моль/л; $[I_2]=0{,}03$ моль/л; $v_2=0{,}16\cdot0{,}02\cdot0{,}03=9{,}6\cdot10^{-5}$, т. е скорость реакции по сравнению с исходной уменьшилась в 3,3 раза.

6.11. В 6 раз.

6.12. Уменьшаются в 10 раз.

6.13. В случае автокаталитических реакций образующиеся продукты катализируют реакцию и скорость химических реакций в какой-то момент начнет увеличиваться.

6.14. Скорость реакции не изменится, так как при сохранении постоянного давления газовой смеси увеличение концентрации одного компонента возможно лишь за счет пропорционального уменьшения концентрации второго.

6.15. а) Скорость увеличится в 4 раза; б) скорость уменьшится в 4 раза; в) скорость увеличится в 2 раза.

6.16. Предположим, что при некотором исходном давлении концентрации реагирующих веществ составляли: $[NO]=a$ моль/л; $[O_2]=$

$= b$ моль/л. Скорость реакции при этом равна $v_1 = ka^2b$. При увеличении общего давления смеси в x раз концентрации реагирующих веществ также увеличатся в x раз: $[NO] = ax$ моль/л; $[O_2] = bx$ моль/л. Значение константы скорости от давления не зависит. Скорость при новом давлении $v_2 = k(ax)^2(bx) = ka^2bx^3$. По условию задачи $v_2 = 1000 \cdot v_1$ и $ka^2bx^3 = 1000\ ka^2b$, откуда $x = 10$, т. е. для увеличения скорости реакции в 1000 раз достаточно увеличить давление в 10 раз.

6.17. В 2 раза.

6.18. Концентрацию и парциальное давление вещества В увеличить в 10 раз, вещества А уменьшить в 10 раз.

6.19. $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$, $v_{t_2} : v_{t_1} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$, где v_{t_1} и v_{t_2} — скорости реакции при 80 и 130 °С; γ — температурный коэффициент скорости реакции. При повышении температуры на $130° - 80° = 50$ °С скорость реакции возрастает в 3^5, т. е. в 243 раза.

6.20. Примерно на 67 °С.

6.21. 2,6.

6.22. Примерно на 18 °С.

6.23. При 110 °С.

6.25. Энергия активации численно определяется величиной энергии, которую нужно добавить к средней энергии молекул для достижения активационного барьера. Так как большинство реакций идет через стадию «промежуточного» или «активированного» комплекса, что не требует предварительного полного разрыва химических связей в молекулах исходных реагентов, энергия активации обычно ниже суммарной энергии связей в исходных веществах.

6.26. При взаимодействии веществ в атомарном состоянии, а также при взаимодействии свободных радикалов или противоположно заряженных ионов в газовой фазе энергия активации реакции равна нулю (реакции 2), 4)). При взаимодействии противоположно заряженных ионов в растворе энергия активации близка к нулю (требуется перестройка гидратных оболочек).

6.27. Для второй реакции: чем выше энергия активации, тем выше значение температурного коэффициента реакции.

6.31. Ионы Cu^{2+}, так как они способны в процессе реакции изменять свой заряд $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$, отнимая электроны у восстановителя и передавая их окислителю при обратном превращении $Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$.

6.33. При низких температурах.

6.34. Энергия связи в молекулах Cl_2 значительно меньше энергии связи в молекуле H_2.

6.36. В некоторой области высоких давлений становятся возможными тройные соударения частиц, что обеспечивает увеличение числа обрывов цепи и снижение скорости цепной реакции. Механические примеси способны отводить энергию, выделяющуюся при взаимодействии радикалов, и тем самым способствовать обрыву цепи и снижению скорости цепной реакции.

6.39. В шаровом сосуде, так как в узкой трубке чаще происходят соударения радикалов на стенках сосуда и более вероятна их гибель и обрыв цепей.

6.40. В присутствии примесей, способных связывать свободные радикалы, скорость цепной реакции невелика и возможно образование побочных продуктов. В данном случае $Na + Cl = NaCl$; $Na + H = NaH$; $NO + Cl = NOCl$.

6.42. $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO_2^*$; $NO_2^* + NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$; $NO_2^* \rightarrow NO + O$; $O + O_2$.

6.44. Практическое постоянство концентраций реагентов в обратимой системе не может служить однозначным доказательством истинности ее равновесия. Для «кажущегося», «заторможенного» или «ложного» равновесия также характерна неизменность его состояния во времени, но уже из-за кинетических факторов. Здесь чаще всего протекает односторонний процесс, но с крайне низкой скоростью, что обеспечивает практическое постоянство концентраций. Если снять заторможенность (ввести активный катализатор), система перейдет в состояние истинного равновесия.

6.45. Для экспериментального определения константы равновесия в данной системе нужно ускорить достижение состояния равновесия, т. е. увеличить скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом, что может быть осуществлено путем введения катализатора.

6.46. 1) $K_C = \dfrac{1}{[CO_2]}$, $K_P = \dfrac{1}{P_{CO_2}}$; 2) $K_C = \dfrac{[H_2O]^4}{[H_2]^4}$, $K_P = \dfrac{P^4_{H_2O}}{P^4_{H_2}}$; 3) $K_C = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$, $K_P = \dfrac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} \cdot P^3_{H_2}}$; 4) $K_C = \dfrac{[NO]^4 \cdot [H_2O]^6}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5}$, $K_P = \dfrac{P^4_{NO} \cdot P^6_{H_2O}}{P^4_{NH_3} \cdot P^5_{O_2}}$. Так как в случае гетерогенных реакций взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз, константа равновесия так же, как и скорость химической реакции, выражается через концентрации (или парциальные давления) только газообразных веществ. Влияние твердого и жидкого компонентов в гетерогенной системе сказывается лишь через величину поверхности раздела фаз. Поэтому их концентрации не входят в выражение константы равновесия.

6.50. Умножив константу равновесия первой реакции на константу равновесия в кубе второй реакции и разделив на константу равновесия третьей реакции, получим $K = K_1 \cdot K_2^3 \dfrac{1}{K_3}$.

6.51. $K_1 = K_2$; $K_1 = \dfrac{K_3}{K_4}$; $K_1 = \dfrac{K_3}{K_2^3}$; $K_1 = \dfrac{K_4}{K_2^2}$.

6.52. Выразим концентрации исходных веществ в моль/л: [A] = = 6 моль/л, [B] = 4 моль/л. Пусть в реакцию вступило x моль/л вещества A. Согласно уравнению реакции, при этом прореагировало x моль/л вещества B и образовалось по x моль/л веществ C и D. Равновесные концентрации [A] = $(6-x)$ моль/л; [B] = $(4-x)$ моль/л; [C] = = x моль/л; [D] = x моль/л. Подставив равновесные концентрации реагентов в выражение для константы равновесия

$$1 = \frac{x \cdot x}{(6-x)(4-x)},$$

найдем $x = 2{,}4$ моль/л. Равновесные концентрации [A] = 3,6 моль/л; [B] = 1,6 моль/л, [C] = 2,4 моль/л; [D] = 2,4 моль/л.

6.53. 40; $1{,}49 \cdot 10^5$ Па.

6.54. 1.

6.55. $2{,}2 \cdot 10^{-3}$.

6.56. 4,16; 0,06; 0,07 моль/л.

6.57. 74 %.

6.58. 1 моль.

6.59. 3 : 2. Давление не изменится.

6.60. 4,74; 4,74; 5,26; 4,26 моль/л.

6.61. 340,5 г

6.62. Так как при равных условиях соотношение объемов газов равно соотношению количества их молей, примем, что в исходной смеси оксида углерода и водяных паров концентрации газов составляли $[CO] = 2$ моль/л; $[H_2O] = 3$ моль/л. Примем также, что к моменту наступления равновесия образовалось x моль/л углекислого газа, при этом водорода тоже x моль/л; оксида углерода осталось $(2-x)$ моль/л, водяного пара $(3-x)$ моль/л. Подставим значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{x^2}{(2-x)\cdot(3-x)} = 1,$$

откуда $x = 1{,}2$ и молярные проценты компонентов будут равны: CO_2 — 24; H_2 — 24; CO — 16 и H_2O — 36.

6.63. Константа равновесия, выраженная через концентрации реагентов, обозначается K_C; константа, выраженная через парциальные давления (для газообразной системы),— K_P. Для реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \text{ и } K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Соотношение между K_P и K_C можно выразить, учитывая, что концентрация $C = \frac{n}{V}$, где n — количество молей вещества в объеме V, $PV = nRT$ или $PV = CVRT$ и $C = \frac{P}{RT}$. Тогда для рассматриваемой реакции

$$K_C = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}(RT)^{(a+b)-(c+d)} = K_P(RT)^{\Delta n},$$

где $\Delta n = n_{нач} - n_{конечн}$,
или

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где $\Delta n = n_{конечн} - n_{нач}$.

6.65. Выразим концентрации всех компонентов равновесной смеси: $[H_2O] = 1-\alpha$; $[H_2] = \alpha$, $[O_2] = \frac{1}{2}\alpha$. Общее количество молей в смеси $1-\alpha+\alpha+\frac{1}{2}\alpha = 1+\frac{1}{2}\alpha$. Ему соответствует давление P. Парциальные давления газов равны:

$$P_{H_2O} = P\frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}};\ P_{H_2} = P\frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}};$$

$$P_{O_2} = P\frac{\alpha}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)};\ K_P = \frac{P\alpha^3}{2(1-\alpha)^2\cdot\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}.$$

6.66. Запишем выражения для константы равновесия

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

Так как общее давление в смеси равно $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, то сумма парциальных давлений равна $P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 1{,}013 \cdot 10^5$, $P_{N_2O_4} = 1{,}013 \cdot 10^5 - P_{NO_2}$ и $K_P = \dfrac{P^2_{NO_2}}{1{,}013 \cdot 10^5 - P_{NO_2}} = 1{,}3 \cdot 10^5$, откуда $P_{NO_2} = 0{,}67 \cdot 10^5$ Па, $P_{N_2O_4} = 0{,}343 \cdot 10^5$ Па. Парциальные давления пропорциональны молярным долям компонентов смеси. Состав смеси: 66 мол. % NO_2 и 34 мол. % N_2O_4.

Для случая, когда общее давление в смеси равно $1{,}013 \cdot 10^6$ Па, $K_P = \dfrac{P^2_{NO_2}}{1{,}013 \cdot 10^6 - P_{NO_2}} = 1{,}3 \cdot 10^5$, откуда $P_{NO_2} = 3{,}035 \cdot 10^5$ Па, $P_{N_2O_4} = 7{,}095 \cdot 10^5$ Па. Состав смеси: 29,8 мол. % NO_2 и 70,2 мол. % N_2O_4.

6.67. $0{,}91 \cdot 10^5$.

6.70. Повышение давления равносильно увеличению концентраций газообразных веществ. Поэтому при увеличении давления в 3 раза скорость прямой реакции $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2$ возрастает в 27 раз, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2 \cdot [C]^2$ — в 9 раз. Повышение температуры дополнительно увеличит скорость прямой реакции в 4 раза ($v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$), а скорость обратной реакции — в 9 раз. Итак, скорость прямой реакции возросла в 108 раз, скорость обратной — в 81 раз и равновесие реакции сместится вправо.

6.71. При введении водорода и прокаленного CaO равновесие смещается в сторону образования Fe; при введении $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — в сторону образования Fe_3O_4.

6.72. Предположим, что в момент равновесия концентрации реагентов составляли: $[SO_2] = a$ моль/л; $[O_2] = b$ моль/л; $[SO_3] = c$ моль/л. Так как $v_{пр} = v_{обр}$, то $k_1a^2b = k_2c^2$. Пусть мы изменим давление системы в n раз. Тогда в n раз изменятся концентрации реагирующих веществ. При этом скорость прямой реакции $v_{пр} = k_1 \cdot (na)^2nb = k_1n^3a^2b$ изменится в n^3 раз, а обратной реакции $v_{обр} = k_2n^2c^2$ — в n^2 раз. Следовательно, произойдет сдвиг химического равновесия.

7.1. В соответствии с величинами энергетических эффектов химических реакций (порядок нескольких десятков и сотен кДж/моль) потеря массы вещества имеет порядок $10^{-9} \div 10^{-10}$ г, что не может быть определено путем непосредственного сопоставления масс на технохимических (10^{-2} г) и аналитических весах (10^{-4} г). Поэтому можно считать, что в ходе химических реакций масса вещества не изменяется. Отсюда — закон сохранения массы веществ в химических реакциях.

7.5. 1) $\Delta H < 0$, процесс экзотермический, $\Delta U < 0$;
2) $\Delta H > 0$, процесс эндотермический, $\Delta U > 0$.

7.6. $\Delta H_1 = \Delta H_4 - (\Delta H_2 + \Delta H_3)$.

7.9. Для всех $\Delta H < 0$.

7.10. Для процессов плавления, испарения — больше, для растворения и полиморфных превращений — не всегда.

7.11. 49,91 кДж/моль.

7.14. В случае образования двухатомных молекул из атомов.

7.18. В соответствии с законом Гесса термохимические уравнения можно суммировать и вычитать как алгебраические Для определения теплового эффекта заданной реакции необходимо произвести такие алгебраические действия с термохимическими уравнениями 1), 2), которые позволили бы получить нужное уравнение. Для этого из уравнения реакции 1) с коэффициентом 3/2 вычтем уравнение реакции 2) с коэффициентом 1/2:

$3/2\,As_2O_3$ (т) $+3/2\,O_2$ (г) $=3/2\,As_2O_5$ (т), $3/2\Delta H_1^\circ = -3/2 \cdot 260{,}62$ кДж

$3/2\,As_2O_3$ (т) $+\,O_3$ (г) $=3/2\,As_2O_5$ (т), $1/2\Delta H_2^\circ = -1/2 \cdot 1066{,}94$ кДж

$3/2\,O_2$ (г) $=O_3$ (г) $\quad \Delta H_{\text{реакц}} = 3/2\Delta H_1^\circ - 1/2\Delta H_2^\circ = 142{,}54$ кДж.

7.19. —977,5 кДж.

7.20. —338,49 кДж.

7.21. —639,94 кДж.

7.22. —45,98; —81,09 кДж/моль.

7.23. —298,62 кДж.

7.24. 428,5 кДж.

7.25. 5,8 кДж/моль.

7.26. 1) Стандартные энтальпии образования (см. приложение) веществ, участвующих в реакции, NH_3 (г), H_2O (г) и NO (г) равны соответственно —45,98, —241,6 и 90,29 кДж/моль. Стандартная энтальпия образования простого вещества кислорода в соответствии с общей системой отсчета равна нулю. Согласно следствию из закона Гесса, изменение энтальпии реакции определяется разностью между суммой энтальпий образования конечных и суммой энтальпий образования исходных веществ. Для данного случая $\Delta H^\circ_{298\text{реакц}} = 4\Delta H^\circ_{f298}$NO (г) $+ 6\Delta H^\circ_{f298}H_2O$ (г) $- 4\Delta H^\circ_{f298}\,NH_3$ (г) $= -904{,}52$ кДж. 2) 461,8 кДж.

7.27. —1123,8 кДж (в расчете на H_2O (ж)).

7.28. —268,7 кДж/моль.

7.29. —4122,28 кДж/моль.

7.30. —1254,8 кДж/моль.

7.31. При термодинамических расчетах, связанных с химическими реакциями, протекающими в водном растворе, необходимо использовать стандартные энтальпии образования ионов для диссоциирующих в воде соединений и стандартные энтальпии образования для тех соединений, которые не подвергаются диссоциации. Записав уравнение в ионной форме

$$3Fe^{2+}\,(р) + 4H^+\,(р) + NO_3^-\,(р) = 3Fe^{3+}\,(р) + NO\,(г) + 2H_2O\,(ж)$$

и используя закон Гесса, определяем искомый эффект реакции

$$\Delta H^\circ_{298\,\text{реакц}} = 3\Delta H^\circ_{f\,298\,Fe^{3+}\,(р)} + \Delta H^\circ_{f\,298\,NO\,(г)} + 2\Delta H^\circ_{f\,298\,H_2O\,(ж)} - (3\Delta H^\circ_{f\,298\,Fe^{2+}\,(р)} + 4\Delta H^\circ_{f\,298\,H^+\,(р)} + \Delta H^\circ_{f\,298\,NO_3^-\,(р)}) = -148{,}15\ \text{(кДж)}.$$

7.32. —31,89 кДж.

7.33. —2189,75 кДж/моль.

7.34. В соответствии со следствием из закона Гесса изменение энтальпии химической реакции равно разности между суммой энтальпий сгорания исходных веществ и суммой энтальпий сгорания продуктов реакции: $\Delta H_{\text{реакц}} = H_{\text{сгор}}$ S (ромб) $- \Delta H_{\text{сгор}}$ S (монокл) $=$ $=0{,}33$ кДж/моль.

7.35. —35,37 кДж/моль.

7.36. 52,25 кДж/моль.

7.37. Следует воспользоваться следствием из закона Гесса, согласно которому изменение энтальпии химической реакции в газовой фазе можно определить из соотношения

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Sigma n E_{\text{хим св исх}} - \Sigma n E_{\text{хим св конечн.}}$$

Процесс образования этана в стандартных условиях из графита и молекулярного водорода можно представить идущим в две стадии:

1) $2C\ (граф) = 2C\ (г)$ $\quad \Delta H_1^\circ = 714{,}78 \cdot 2$ кДж;

2) $2C\ (г) + 3H_2\ (г) = C_2H_6\ (г)$ $\quad \Delta H_2^\circ = 3E_{H-H} - (E_{C-C} + 6E_{C-H}) = -1514{,}07$ кДж.

Суммарное уравнение

$$2C\ (граф) + 3H_2\ (г) = C_2H_6\ (г)\ \Delta H^\circ_{f\,298\,C_2H_6} = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -84{,}51 \text{ кДж/моль.}$$

7.38. 67,72 кДж.
7.39. Для реакции 2), так как $E_{F_2} < E_{H_2}$.
7.40. 52,34 и 226,81 кДж/моль.
7.41. 142,12; 174,47; —52,34 кДж.
7.43. $\Delta H_1 \neq \Delta H_2 \neq \Delta H_3$. Среднюю энергию связи A—B можно вычислить как

$$E_{A-B} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3}.$$

7.44. На величину энергии химической связи между двумя атомами оказывают влияние другие входящие в молекулу атомы. Поэтому энергия химической связи между какими-либо конкретными атомами, входящими в состав различных молекул, не совсем одинакова.
7.45. 387,9 кДж/моль.
7.46. 362,2 кДж/моль.
7.48. —1652,8; —1297,9; 413,2; 324,5 и 82,7 кДж/моль.
7.49. 198,2 кДж.
7.50. 233 кДж.
7.51. 1528 и 244 кДж/моль.
7.52. При многих термодинамических расчетах на основе закона Гесса применяется так называемый круговой цикл типа цикла Борна — Габера. Сущность способа расчета с использованием этого цикла заключается в разложении рассматриваемого сложного процесса на ряд последовательных элементарных актов, тепловые эффекты которых известны. Если для рассматриваемого процесса известно суммарное изменение энтальпии и энтальпии всех элементарных актов, за исключением одного, то величина последнего может быть вычислена из цикла. Процесс образования кристаллического хлорида бария из простых веществ можно представить схематически как круговой цикл:

$$Ba\ (т) + Cl_2\ (г) = BaCl_2\ (т) \quad \Delta H^\circ_{f\,298\,BaCl_2} = -859{,}45 \text{ кДж/моль}$$
$$\downarrow \Delta H_{атомиз} \quad \downarrow \Delta H_{дис}$$
$$Ba\ (г) \quad 2Cl\ (г)$$
$$\downarrow \Delta H_{иониз} \quad \downarrow 2\Delta H_{сродства\ к\ электр}$$
$$Ba^{2+}\ (г) \quad 2Cl^-\ (г)$$
$$\searrow \quad \swarrow$$
$$BaCl_2\ (т) \quad \Delta H_{крист\ реш},$$

откуда $\Delta H_{крист\ реш\ BaCl_2} = \Delta H^\circ_{f298\,BaCl_2} - (\Delta H_{атомиз\ Ba} + \Delta H_{иониз\ Ba} + \Delta H_{дис\ Cl_2} + 2\Delta H_{сродства\ к\ электр\ Cl}) = -2024$ (кДж/моль).

Энергия кристаллической решетки равна 2024 кДж/моль.
7.53. 737,77 кДж.
7.54. 875,5 кДж/моль.
7.55. Учесть, что для обоих рассматриваемых процессов одинаковы значения энергии кристаллических решеток, диссоциации F_2 и

образования иона F^-. $\Delta H^\circ_{f298\ MgF\ (т)} = -283{,}7$ кДж/моль. Возможная реакция диспропорционирования

$$2MgF\ (т) = MgF_2\ (т) + Mg\ (т)$$

характеризуется изменением энтальпии $\Delta H_{реакц} = -1103{,}52 - (283{,}7 \cdot 2) = -536{,}12$ кДж, т. е. процесс экзотермичен и MgF должен быть малоустойчив относительно MgF_2 и свободного магния.

7.56. 873,6 кДж/моль.

7.57. Для расчета энтальпии при температуре, отличной от стандартной, используют закон Кирхгофа, который в математической форме можно записать:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_P (T - 298),$$

где ΔH°_T — изменение энтальпии при данной температуре T; ΔH°_{298} — стандартная энтальпия; ΔC_P — разность молярных теплоемкостей, вычисленная с учетом стехиометрических коэффициентов по формуле

$$\Delta C_P = \Sigma C_{P\ конечн} - \Sigma C_{P\ исх}.$$

Молярные теплоемкости веществ приводятся в справочниках. В соответствии со следствием из закона Гесса вычислим изменение стандартной энтальпии перехода графита в алмаз C (графит) = C (алмаз): $\Delta H_{298\ реакц} = \Delta H^\circ_{298\ сгор}$ C (графит) $- \Delta H^\circ_{298\ сгор}$ C (алмаз) $= 1{,}67$ кДж/моль. Найдем значение ΔC_P для этой реакции, пересчитав удельные теплоемкости в молярные: $\Delta C_P = 0{,}47 \cdot 12 - 0{,}67 \cdot 12 = -2{,}4$ (Дж/(моль · К)). По закону Кирхгофа $\Delta H^\circ_{273} = \Delta H^\circ_{298} - 2{,}4(273 - 298) = 1{,}61$ кДж/моль, т. е. разница в величинах изменения энтальпии при различных температурах равна 0,06 кДж/моль, что составляет около 3,5 %.

7.58. Найдем значение ΔC_P для данной реакции: $\Delta C_P = C_P^{NH_3} - (1/2\ C_P^{N_2} + 3/2\ C_P^{H_2}) = 29{,}76 + 25{,}47 \cdot 10^{-3}T - 13{,}92 - 2{,}13 \cdot 10^{-3}T - 40{,}88 - 5{,}02 \cdot 10^{-3}T = -25{,}04 + 18{,}32 \cdot 10^{-3}\ T = -25{,}04 + 18{,}32 = -6{,}72$ (Дж/(моль · К)).

$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_P (T - 298)$, откуда $\Delta H^\circ_{1000} = -45980 - 6{,}72 \times (1000 - 298) = -41{,}26$ (кДж/моль).

Разница в величинах изменения энтальпии составит 4,72 кДж/моль.

7.63. 1) В решетке твердого вещества отсутствует поступательное движение частиц, ограничены возможности вращательного движения. При переходе к жидкому, а затем газообразному состоянию возможности поступательного, колебательного и вращательного движения увеличиваются и $\Delta S > 0$. 2) Для первой реакции $\Delta V \ll 0$, где ΔV — изменение объема системы, $\Delta S \ll 0$; для второй — $\Delta V \gg 0$, $\Delta S \gg 0$.

7.64. Изменение энтропии для данной реакции определяется соотношением (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta S_{реакц} = \Sigma S_{конечн} - \Sigma S_{исх} = (2S^\circ_{298\ SO_2} + 2S^\circ_{298\ H_2O}) - (2S^\circ_{298\ H_2S} + 3S^\circ_{298\ O_2}) = -390{,}28\ (Дж/К).$$

7.65. −54,88; 176,14; −13 Дж/К.

7.66. 80,76; −33,44; −107,33 Дж/К.

7.67. Нет, так как ΔS — не единственный фактор, определяющий самопроизвольность процесса, особенно в области невысоких температур.

7.69. Изменение энергии Гиббса в ходе реакций можно рассчитать по формуле (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta G_{реакц} = \Sigma \Delta G^\circ_{f\ конечн} - \Sigma \Delta G^\circ_{f\ исх}.$$

1) $\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = 2\Delta G^\circ_{f\,298\ HCl} - \Delta G^\circ_{f\,298\ H_2S} = -157{,}38$ (кДж);
2) $\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = 2\Delta G^\circ_{f\,298\ HI} - \Delta G^\circ_{f\,298\ H_2S} = 35{,}56$ (кДж).

7.70. 1) —131,75 кДж; 2) —69,93 кДж; 3) —159,2 кДж; 4) —62,49 кДж.

7.71. Если использовать табличные значения $\Delta G^\circ_{f\,298}$ веществ, расчет можно провести в соответствии с уравнением

$$\Delta G^\circ_{298\ \text{реакц}} = \Sigma \Delta G^\circ_{f298\ \text{конечн}} - \Sigma \Delta G^\circ_{f298\ \text{исх}}.$$

Если использовать табличные значения ΔH°_{f298} и S°_{298} веществ, расчет можно осуществить, используя соотношение

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \Delta H^\circ_{\text{реакц}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{реакц}},$$

вычислив предварительно

$$\Delta H^\circ_{\text{реакц}} = \Sigma \Delta H^\circ_{f\ \text{конечн}} - \Sigma \Delta H^\circ_{f\ \text{исх}};$$
$$\Delta S^\circ_{\text{реакц}} = \Sigma S^\circ_{\text{конечн}} - \Sigma S^\circ_{\text{исх}}$$

Для рассматриваемой реакции $\Delta G^\circ_{298} = 333{,}7$ кДж

7.72. —270,4 кДж/моль.

7.73. 1) 115,65 кДж; 2) 211,7 кДж; 3) 163,2 кДж, 4) —32,5 кДж.

7.74. 0,13 кДж.

7.75. —454,68 кДж.

7.77. При температурах, близких к 0 К, изменение энтропии при любых процессах близко к нулю и энтропийный фактор не играет заметной роли в определении возможности самопроизвольного протекания процесса.

7.78. Химическая термодинамика определяет принципиальную возможность реакции, но не учитывает кинетику процесса и реальную его осуществимость. Термодинамически возможные реакции могут иметь чрезвычайно низкие скорости и практически не осуществляться.

7.79. Катализаторы можно подбирать лишь для термодинамически возможных реакций, т. е. для реакций, характеризующихся отрицательным значением ΔG.

7.80. Для данной реакции $\Delta G^\circ_{298} = 358{,}09$ кДж. Так как самопроизвольно химическая реакция протекает только в сторону уменьшения энергии Гиббса реагирующей смеси, т. е. с соблюдением условия $\Delta G < 0$, а для рассматриваемого случая $\Delta G^\circ_{298} \gg 0$, то реакция в стандартных условиях термодинамически невозможна. Учитывая, что реакция идет с $\Delta S < 0$, можно, не проводя дополнительных расчетов, утверждать, что и при высокой температуре такая реакция невозможна.

7.81. Термодинамически возможны все реакции.

7.82. Термодинамически возможно разложение обеих солей.

7.83. Реакции 2) и 3).

7.84. В сторону образования этилена.

7.85. Реакция идет в прямом направлении.

7.86. Первая.

7.87. Первая.

7.88. Экзотермические реакции в принципе возможны при разных температурах, вплоть до таких, где основную роль начинает играть энтропийный фактор и любые сложные вещества разлагаются на более простые. Эндотермические реакции, как правило, протекают при повышенных температурах.

7.90. Экзотермические реакции, для которых $\Delta S > 0$, возможны при любой температуре независимо от соотношения абсолютных ве-

личин ΔH и $T\Delta S$. Если $\Delta S<0$, экзотермическая реакция возможна вплоть до температуры, когда $|T\Delta S|>|\Delta H|$. Эндотермические реакции с $\Delta S>0$ возможны, начиная с температуры, где соблюдается соотношение $|T\Delta S|>|\Delta H|$. Эндотермические реакции с $\Delta S<0$ термодинамически невозможны при любом соотношении значений ΔH и $T\Delta S$.

7.91. 1) $\Delta H<0$; $\Delta S>0$; $\Delta G<0$ реакция термодинамически возможна в любом температурном интервале, 2) $\Delta H<0$; $\Delta S<0$; $\Delta G<0$ реакция термодинамически возможна в определенной области температур не выше T, при которой начинает соблюдаться соотношение $|\Delta H|<|T\Delta S|$, 3) $\Delta H>0$; $\Delta S>0$; $\Delta G<0$ реакция термодинамически возможна при повышенных температурах, начиная с T, при которой соблюдается соотношение $|\Delta H|<|T\Delta S|$; 4) $\Delta H>0$; $\Delta S<0$; $\Delta G>0$ реакция термодинамически невозможна в любом температурном интервале.

7.92. Судить о принципиальной возможности протекания реакций часто можно, не приводя расчета величины $\Delta G°$, а лишь сопоставляя роль энтальпийного и энтропийного факторов. В данном случае численные значения $\Delta H°$ заданы в условии. Знак $\Delta S°$ можно оценить по изменению количества молей газообразных веществ. В стандартных условиях, где основная роль в определении величины $\Delta G°$ и принципиальной возможности протекания процесса принадлежит энтальпийному фактору, термодинамически возможны реакции 2) и 3); при повышенных температурах — реакция 5), для которой $\Delta S°>0$. Реакции 1) и 4) как самопроизвольные процессы термодинамически невозможны при любых температурах.

7.93. В стандартных условиях для обеих реакций $\Delta G°>0$ и самопроизвольные процессы термодинамически невозможны. Но эти реакции различаются значениями ΔS: для первой реакции $\Delta S<0$, для второй — $\Delta S>0$. Поэтому для первой реакции $\Delta G°>0$ при любой температуре и реакция невозможна. Во втором случае, начиная с некоторой температуры T, когда $|\Delta H|<|T\Delta S|$ и $\Delta G_T°<0$, процесс термодинамически возможен.

7.95. Нет.

7.96—7.97. Реакция термодинамически возможна при $\Delta G°<0$, невозможна при $\Delta G°>0$, при $\Delta G°=0$ система находится в состоянии равновесия. Таким образом, по мере приближения системы к состоянию равновесия $\Delta G°\to 0$. При более точной оценке следует исходить из того, что для практически обратимых процессов значения констант равновесия лежат в интервале примерно $10^{-7}\div 10^{7}$. Константы со значениями $\ll 10^{-7}$ и $\gg 10^{7}$ соответствуют практически необратимым процессам. Используя соотношение

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

для практически обратимых процессов, получаем интервал значений ΔG примерно $+40\div -40$ кДж.

7.98. Для рассматриваемой реакции $\Delta G°_{298}=250$ кДж. Используя соотношение $\Delta G_T°=-RT\ln K$, находим, что $K\approx 10^{-44}$. Такое значение константы свидетельствует, что концентрация молекул пентахлорида фосфора намного больше, чем молекул трихлорида фосфора и хлора, и пентахлорид фосфора практически устойчив при стандартных условиях.

7.99. $K\approx 10^{72}$. Оксид алюминия и оксид серы (VI) должны реагировать между собой почти полностью.

7.100. —28,27 кДж.

7.101. Ответ составить с учетом констант равновесия: первая реакция необратима, вторая и третья — обратимы.

7.102. В области сравнительно невысоких температур, где основную роль в определении энергии Гиббса реакции, а следовательно, и величины константы равновесия играет энтальпия реакции, можно в первом приближении допустить $\Delta H \approx -RT \ln K$. Отсюда следует, что в зависимости от знака ΔH температура различным образом может влиять на величину константы равновесия.

7.103. В сторону образования углекислого газа и водорода.

7.104. 1) При низких температурах — фосген, при высоких — оксид углерода и хлор; 2) при низких — нитрат аммония, при повышенных — оксид азота и водяные пары; 3) осадок хлорида серебра; 4) при низких — углекислый газ и углерод, при высоких — оксид углерода (II); 5) при низких — углерод и вода, при высоких — оксид углерода и водород.

7.105. Для реакций 1) и 3) необходимо понизить температуру и повысить давление; для реакций 2), 4) и 5) — повысить температуру, понизить давление.

7.106. Исходя из условия термодинамической возможности протекания процессов (учитывая, что должно соблюдаться соотношение $\Delta G < 0$), очевидно, что использовать водород в качестве восстановителя можно для восстановления меди и серебра во всей рассматриваемой области температур. С помощью углерода термодинамически возможно восстановление меди и серебра во всей температурной области, ванадия — начиная примерно с температуры $> T_2$; титана — $< T_4$. Алюминий и магний могут восстанавливать все рассматриваемые металлы из их оксидов.

7.107. T_1 и T_2 — только H_2O; выше T_3 — H_2O и NO.

7.108. Термически более устойчив в широком температурном интервале оксид ванадия (V). Оксид ртути разлагается, начиная примерно с 700 К.

7.109. Чем более отрицательна величина ΔG°_{f298} вещества, тем оно термодинамически более устойчиво, т. е. более устойчиво по отношению к распаду сложного вещества на простые. Однако это не исключает возможности высокой реакционной способности таких веществ в других реакциях. Так как в стандартных условиях основную роль в определении величины ΔG химической реакции играет энтальпийный фактор, закономерность, сформулированную для ΔG°_{f298}, можно отнести и к ΔH°_{f298}.

7.110. Возможность протекания химической реакции оценивается по ΔG° процесса, которое зависит от суммы ΔG°_{f298} всех исходных и конечных веществ. Стандартные же энтальпии образования веществ характеризуют их устойчивость лишь относительно простых веществ и возможность разложения на простые вещества.

7.112. Можно проследить зависимость стандартной энтальпии образования ионов в растворе от энтальпии гидратации, а следовательно, от радиуса и заряда ионов. В пределах одной подгруппы элементов энтальпия образования однотипных ионов становится менее отрицательной.

7.113. Сравнивая стандартные энтальпии образования рассматриваемых веществ, можно сделать вывод, что наиболее устойчивы Al_2O_3, SF_6 и SiO_2, менее устойчивы N_2O_3, H_2Se и ClO_2.

7.114. CaC_2 (т), CaS (т), CaO (т), CaF_2 (т).

7.115. При нагревании карбонаты разлагаются в соответствии со схемой

$$MeCO_3 = MeO + CO_2.$$

Согласно величинам ΔG° этих процессов, можно составить ряд: $MgCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$. На качественном уровне повышение устойчивости можно объяснить, используя концепцию поляризации ионов.

7.116. Из графика следует, что наиболее отрицательные значения имеют стандартные энергии Гиббса образования галогенидов щелочных металлов — лития и натрия. Эти галогениды должны быть и наиболее термодинамически устойчивыми, что хорошо согласуется с реальной устойчивостью твердых ионных галогенидов лития и натрия. В рядах от лития к углероду и от натрия к фосфору величины стандартных энергий Гиббса образования галогенидов становятся все менее отрицательными, что свидетельствует о понижении термодинамической стабильности веществ. Для некоторых элементов энергия Гиббса образования становится положительной, что указывает на термодинамическую неустойчивость таких галогенидов.

7.117. В соответствии со значениями ΔG°_{f298} оксидов перечисленных металлов ряд имеет вид: Au, Cu, Pb, Ni, Co, Be, Al.

7.118. См. пояснение к 7.110.

7.119. Для характеристики реальной возможности протекания процесса помимо термодинамических факторов следует учитывать еще и кинетические. В твердой фазе при температурах, близких к стандартной, скорость процессов низка из-за малой скорости диффузии ионов, атомов и молекул. В результате термодинамически возможные процессы могут практически не осуществляться. При повышении температуры облегчается смещение частиц и растет скорость их диффузии, что способствует процессу превращения аморфных веществ в кристаллические.

7.123. Из соотношения

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K$$

следует, что значение константы равновесия значительно более чувствительно к влиянию температуры процесса, чем значение ΔG°. Поэтому величина константы равновесия для реакций, протекающих при условиях, отличных от стандартных, может оцениваться лишь ориентировочно, если в расчете используются табличные значения ΔH°_{298} и S°_{298}. Однако в ряде случаев даже такой ориентировочный расчет полезен для характеристики процесса.

Изменение энергии Гиббса реакции зависит от температуры протекания реакции. Но при характеристике процесса в первом приближении, как это часто требуется от студентов I курса, этой зависимостью можно пренебречь и считать, что при условиях

$$\Delta C_P = 0 \quad \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298};$$
$$\Delta C_P \neq 0 \quad \Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}.$$

При этом ошибка в определении величины ΔG° обычно невелика. Она тем больше, чем выше температура реакции. Последнее соотношение позволяет по справочным данным рассчитать приблизительно температуру, при которой K имеет некоторое заданное значение. Для рассматриваемого случая из соотношения $\Delta H^\circ_{298} \approx T\Delta S^\circ_{298}$ получается $T \approx \dfrac{45{,}98}{0{,}1} \approx 460$ К.

7.124. $\approx$980 К.

7.125. Температура, при которой константа равновесия равна единице, $T = \Delta H/\Delta S$ может рассматриваться как приблизительная минималь-

ная температура, при которой реакция способна протекать с достаточной полнотой, так как в таких условиях накапливаются достаточно высокие концентрации продуктов реакции. Естественно, что некоторое количество продуктов реакции, в особенности при условии, что эти продукты выводятся из зоны реакции, может образовываться и при $T < T_{K=1}$.

Так как для реакции

$$CH_4\ (г) = C\ (граф) + 2H_2\ (г)$$

$\Delta G^\circ_{298} = 50{,}75$ кДж, т. е $\Delta G^\circ \gg 0$, то в стандартных условиях реакция термодинамически невозможна. Однако ΔS° реакции больше 0, и выше некоторой температуры значение ΔG° может стать отрицательным. Если условно считать $T_{K=1}$ начальной температурой протекания процесса, то для реакции разложения метана она будет равна $T \approx \dfrac{74{,}78}{0{,}08} \approx 930$ К.

7.126. Стандартная энтальпия диссоциации молекулярного кислорода численно равна энергии химической связи O_2, т. е. для реакции

$$O_2\ (г) = 2O\ (г) \quad \Delta H^\circ_{298} = 493{,}24\ \text{кДж/моль}.$$

Эту величину можно найти в справочной литературе и как удвоенную стандартную энтальпию образования атомарного кислорода. Изменение энтропии процесса диссоциации кислорода $\Delta S^\circ_{298} = 117$ Дж/(моль·К). Допустив, что $\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}$ и $\Delta S^\circ_T \approx \Delta S^\circ_{298}$, рассчитаем примерное значение температуры: $T \approx \dfrac{493{,}24}{0{,}117} \approx 4200$ К.

7.127. Расчет показывает, что разложение воды на простые вещества термодинамически возможно в области температур около 5700 К Однако (см. решение задачи 7.126.) в этой области молекулярные водород и кислород уже способны диссоциировать на атомы. Поэтому в области температур около 5700 К при диссоциации воды образуются не только молекулярные, но и атомарные водород и кислород. К этому результату можно прийти, проведя расчет для процессов диссоциации воды на атомарные водород и кислород. Температура, начиная с которой возможен последний процесс, примерно 4400 К.

7.128. Примерно с 780 К.

7.130. Рассмотрим схему процесса термической диссоциации некоторого вещества AB_3: $AB_3\ (г) \rightarrow AB_2\ (г) + B\ (г) \rightarrow AB\ (г) + 2B\ (г) \rightarrow A\ (г) + 3B\ (г)$. Для каждой из стадий такого процесса энтропия растет. В области высоких температур, когда решающую роль играет энтропийный фактор, процесс может протекать лишь в одном направлении — в сторону диссоциации исходного вещества, что должно повлечь за собой понижение валентности элемента А.

7.131. В условиях электрического разряда и облучения идет диссоциация молекул кислорода и становится возможным процесс

$$O + O_2 = O_3.$$

При сравнительно низких температурах равновесие

$$2O_3 = 3O_2 \quad \Delta H^\circ = -285{,}08\ \text{кДж}$$

быстро замораживается, что препятствует превращению образовавшегося озона в термодинамически более устойчивый молекулярный кислород.

7.132. При действии на воду достаточно мощного излучения могут осуществляться следующие акты:

$$H_2O \xrightarrow{\sim} H_2O^* \rightarrow H + OH;$$
$$H_2O \xrightarrow{\sim} H^+ + OH + e;\ H_2O \xrightarrow{\sim} H_2O^+ + e,$$
$$OH + OH = H_2O_2.$$

7.133. Величины стандартных энергий Гиббса образования воды и пероксида водорода равны соответственно —228,41 и —102, 6 кДж/моль. Из сопоставления этих величин следует, что термодинамически предпочтительнее процесс образования воды. Однако при взаимодействии водорода с кислородом может образовываться и пероксид водорода. Тот факт, что он обычно не обнаруживается в продуктах реакции, связан с его термодинамической неустойчивостью относительно воды и кислорода:

$$H_2O_2\,(г) = H_2O\,(г) + 1/2O_2\,(г) \quad \Delta G^\circ_{298} = -125{,}81 \text{ кДж}.$$

Этот процесс, интенсивно протекающий при повышенных температурах, и приводит к разложению пероксида, который может образоваться из простых веществ. В результате устойчивым продуктом взаимодействия водорода с кислородом обычно является вода. Однако если продукты этой реакции очень быстро охладить, т. е. создать условия для «замораживания» равновесия, можно обнаружить присутствие пероксида водорода.

7.134. Так как при медленном охлаждении равновесие

$$N_2 + O_2 = 2NO \quad \Delta H^\circ = 180{,}58 \text{ кДж}$$

в соответствии с принципом Ле Шателье практически нацело смещается влево, оксид азота разлагается. Получить по этой реакции оксид азота можно только при условии очень быстрого охлаждения реакционной смеси — «замораживания» равновесия. Проблема быстрого попеременного нагревания до высокой температуры и охлаждения составляет основную технологическую трудность осуществления процесса фиксации азота из воздуха через оксид азота.

7.135. См. пояснение к аналогичным по характеру вопросам 7.131—7.132.

7.136. Учесть возможность косвенного пути получения; получения при более высокой температуре с последующим быстрым «замораживанием» равновесия; возможность использования фото-, радиационно-химических и плазмохимических реакций; возможности «лазерной химии».

8.3. При растворении веществ в воде может изменяться плотность упаковки частиц, так как при этом разрушается льдоподобная структура воды и возникают новые структуры гидратных оболочек.

8.7. —27,59, —78,17 и —50,58 кДж/моль.

8.8. —29,18, 100,74 и —71,48 кДж/моль.

8.9. —338,58 кДж/моль.

8.15. 15 мл.

8.16. 54,42 г.

8.17. Вычислим, сколько воды и соли содержится в 30 г насыщенного при 80 °С раствора:

100 г раствора содержат 58,8 воды и 41,2 г соли
30 » » » 17,64 » 12,36 » »

При охлаждении до 20 °С количество соли в растворе изменяется, количество воды остается постоянным. Вычислим количество соли, которое может раствориться при 20 °С в 17,64 г воды. Для этого, учитывая растворимость при 20 °С, составим соотношение

89,3 г воды растворяют 10,7 г соли
17,64 » » » x » »,

откуда $x=2{,}11$ г. В осадок выделится $12{,}36-2{,}11=10{,}25$ (г) соли.

8.18. Вычислим, сколько соли и воды содержится в 500 г насыщенного при 60 °С раствора. Это составит $31{,}6\cdot 5=158$ (г) соли и $68{,}4\cdot 5=342$ (г) воды. Допустим, что в осадок выделяется x г $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$. Учитывая массы моля кристаллогидрата (286 г) и моля безводной соли (106 г), находим, что в составе x г кристаллогидрата в осадок выделяется $0{,}37\,x$ г Na_2CO_3 и $0{,}63\,x$ г H_2O и в растворе останется $(158-0{,}37\,x)$ г Na_2CO_3 и $(342-0{,}63\,x)$ г воды. Учитывая растворимость при 0 °С, составляем соотношение

в $(342-0{,}63\,x)$ г воды растворяется $(158-0{,}37\,x)$ г Na_2CO_3
» 93,25 » » » 6,75 » »,

откуда $x=410{,}7$ г.

8.19. Допустим, что нужно взять x г воды и y г кристаллической соды. В этом количестве $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ будет содержаться $0{,}37\,y$ г Na_2CO_3 и $0{,}63\,y$ г H_2O. Следовательно, общее количество воды составит $(x+0{,}63\,y)$ г. По условию задачи из полученного раствора должно выделиться 14,3 г кристаллической соды. Расчет показывает, что в 14,3 г $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ содержится 5,3 г $NaCO_3$ и 9 г воды. После охлаждения в растворе останется $(0{,}37y-5{,}3)$ г Na_2CO_3 и $(x+0{,}63y-9)$ г воды. Этот раствор будет насыщенным при 0 °С и должен удовлетворять условию:

$(x+0{,}63y-9)$ г воды растворяют $(0{,}37y-5{,}3)$ г Na_2CO_3
93,25 » » » 6,75 » »,

$$6{,}75x-30{,}25y=-433{,}475. \qquad (1)$$

При температуре 32 °С в растворе будет содержаться $0{,}37\,y$ г Na_2CO_3 и $(x+0{,}63y)$ г воды. Учитывая растворимость при 32 °С, составляем соотношение

69,2 г воды растворяют 30,8 г Na_2CO_3
$(x+0{,}63y)$ » » » $0{,}37y$ » »,

$$x=0{,}2y. \qquad (2)$$

Решив систему уравнений (1) и (2), найдем $x=3$ г, $y=15$ г.

8.20. Допустим, что взято 100 г загрязненной соли. Так как примесь составляет 2 %, в 100 г соли содержится 98 г чистого KNO_3. С учетом растворимости при 80 °С рассчитываем количество воды, нужное для растворения 98 г KNO_3. Оно составит 58,05 г. После охлаждения до 10 °С выделится осадок соли, количество воды в растворе при этом не изменится. Учитывая растворимость при 10 °С (82,7 г воды растворяют 17,3 г KNO_3), находим, что в 58,05 г воды растворено 12,14 г KNO_3. В осадок выделится в результате первой перекристаллизации $98-12{,}14=85{,}86$ (г) соли. Повторив расчет с этим количеством соли, получим, что в результате второй перекристаллизации в осадок выделится 75,22 г, что составляет относительно взятого количества 75,22 %.

8.21. 104 г хлорида натрия.

8.23. 98,65 и 1,35 г.

8.24. Обозначим через x количество граммов медного купороса. В нем содержится $0{,}64\,x$ г $CuSO_4$. Учитывая, что раствор должен быть 10 %-ным, составим соотношение

$$\begin{array}{l}(270+x) \text{ г раствора содержит } 0{,}64\ x \text{ г } CuSO_4\\ 100 \quad » \quad » \quad » \quad 10 \quad » \quad » ,\end{array}$$

откуда $x=50$ г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

8.25. Расчет показывает, что в 200 мл исходного раствора содержится 10 г $CaCl_2$. Обозначим количество граммов $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, которое необходимо добавить к этому раствору, через x. В x г кристаллогидрата содержится $0{,}507\ x$ г $CaCl_2$. Всего в $(200+x)$ г раствора будет содержаться $(10+0{,}507x)$ г $CaCl_2$. Учитывая, что раствор должен быть 20 %-ным, составляем соотношение

$$\begin{array}{l}\text{в } (200+x) \text{ г раствора содержатся } (10+0{,}507x) \text{ г } CaCl_2\\ » \quad 100 \quad » \quad » \quad » \quad 20 \quad » \quad » ,\end{array}$$

откуда $x=97{,}7$ г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

8.26. 104,76 мл.

8.27. Обозначим через x г массу кристаллической соды и через y г массу 10 %-ного раствора, которые нужно взять для приготовления раствора. Масса всего раствора равна $x+y=400$ г. В x г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ содержится $0{,}37x$ г Na_2CO_3, в y г 10 %-ного раствора содержится $0{,}1\ y$ г Na_2CO_3. Всего карбоната натрия содержится $0{,}37x+0{,}1y=80$ г. Решив систему двух уравнений, находим $x=148{,}15$ г, $y=251{,}85$ г.

8.28. 450 г.

8.29. До 193,1 мл.

8.30. 468,1 и 38,43 мл. Расчет следует вести, суммируя массы, но не объемы концентрированной кислоты и воды.

8.31. Обозначим объем первого раствора через x мл и объем второго раствора через y мл. В x мл первого раствора содержится $0{,}755\ x$ г KOH, в y мл второго — $0{,}11\ y$ г KOH. Общее количество KOH составит $(0{,}755x+0{,}11y)$ г. Согласно условию задачи, масса раствора равна

$$1{,}51x+1{,}1y=1{,}19 \cdot 1000 \text{ (г)}$$

и в нем содержится

$$0{,}755x+0{,}11y=238 \text{ (г) KOH.}$$

Решив систему двух уравнений, находим $x=197$ мл и $y=811{,}4$ мл.

8.32. 1341 и 3674 мл.

8.33. 58,1 мл.

8.34. 16,15 %.

8.35. 0,38 %.

8.36. 29,2 л.

8.37. 0,7 %. Растворимость H_2S (в расчете на 100 г воды) в 3%-ном растворе составит 3,093 г. Это количество при н. у. займет объем 2,03 л. В соответствии с законом Генри $2{,}03 : 0{,}462 = P : 1{,}013 \cdot 10^5$, откуда $P=4{,}46 \cdot 10^5$ Па.

8.38. Если пренебречь возможным изменением объема раствора при смешении, можно считать, что объем полученного раствора 500 мл. Вычислим содержание в нем количества молей растворенного вещества как сумму количеств молей вещества в двух исходных растворах, что составит $0{,}36+0{,}4=0{,}76$ (моль). Так как это количество вещества содержится в 500 мл, молярная концентрация составит 1,52 моль/л.

8.39. 0,82 н.

8.40. В 2 раза

8.41. 1 : 10.

8.42. 1,01 г.

8.43. Для вычисления молярной концентрации используем соотношение

100 г раствора содержат 10 г H_2SO_4
$1{,}07 \cdot 1000$ » » x » » ,

откуда $x = 107$ г H_2SO_4, что соответствует 1,09 моль H_2SO_4. Молярная концентрация раствора 1,09 моль/л, или 1,09 М. Отсюда, учитывая величину эквивалента H_2SO_4, получаем, что раствор 2,18 н. Чтобы рассчитать моляльную концентрацию раствора, нужно определить количество молей H_2SO_4, приходящееся в растворе на 1000 г воды. Учитывая концентрацию исходного раствора, составим соотношение

на 90 г воды приходится 10 г H_2SO_4
» 1000 » » a » » ,

откуда $a = 111{,}11$ г H_2SO_4, что соответствует 1,13 моль. Молярная доля H_2SO_4 в растворе может быть вычислена из соотношения

$$n_{H_2SO_4} = \frac{N_{H_2SO_4}}{N_{H_2SO_4} + N_{H_2O}},$$

где $n_{H_2SO_4}$ — молярная доля H_2SO_4; $N_{H_2SO_4}$ — количество молей H_2SO_4, приходящееся в растворе на N_{H_2O} молей H_2O. Для расчета молярной доли можно исходить из того, что в растворе 10 г (или 0,102 моль) H_2SO_4 приходится на 90 г (или 5 моль) воды: $n_{H_2SO_4} = \frac{0{,}102}{0{,}102 + 5} = 0{,}02$.

Молярный процент H_2SO_4 можно вычислить из соотношения

5,102 моль составляют 100 %
0,102 » » b » ,

откуда $b = 2$ моль. %; еще проще для расчета использовать соотношение — мол. % равен молярной доле, умноженной на 100.

8.44. 0,005 М; 0,005-моляльный; 0,086 %; $9 \cdot 10^{-5}$ молярной доли, $9 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

8.45. 1,1 мол. %; 7,4 мол. %.

8.46. Учитывая, что сумма молярных долей компонентов равна единице, а молярная доля Na_2CO_3 — 0,003, находим, что молярная доля воды равна 0,997, т. е. на 0,997 моль воды в растворе приходится 0,003 моль карбоната, или, если перейти к соотношениям масс, на $(0{,}997 \cdot 18)$ г воды приходится $(0{,}003 \cdot 106)$ г карбоната. В сумме такая масса раствора составит 18,264 г, объем ее равен 16,45 мл. В этом объеме раствора содержится 0,003 моль карбоната. Используя это соотношение, вычисляем молярную концентрацию: 0,182 М. Нормальность раствора 0,364 н

8.47. 4,34 %; 1,08-молярный.

8.48. 4,01 М; 12,03 н.

8.49. Вычислим количество вещества в обоих исходных растворах:

100 г раствора содержат a (или b) г вещества
A (или B) » » x (или y) » » ,

откуда $x = \frac{a\text{A}}{100}$ г и $y = \frac{b\text{B}}{100}$ г вещества. Общее количество растворенного вещества $\frac{a\text{A}}{100} + \frac{b\text{B}}{100} = \frac{a\text{A} + b\text{B}}{100}$ (г). Суммарная масса конечного раствора (A + B) г: $\omega = \frac{a\text{A} + b\text{B}}{\text{A} + \text{B}}$ %.

8.50. В А г $a\%$-ного раствора содержится $\frac{a\text{А}}{100}$ г растворенного вещества. Обозначим через y г количество добавляемой воды. Масса полученного раствора равна $(\text{А}+y)$ г. В нем содержится $\frac{a\text{А}}{100}$ г вещества. Согласно условию задачи, раствор должен иметь концентрацию $(a-b)$ %, т. е.

$(\text{А}+y)$ г раствора содержат $\frac{a\text{А}}{100}$ г вещества

100 » » » $(a-b)$ » » ,

откуда $y=\frac{b\text{А}}{a-b}$ г.

8.51. В А г $a\%$-ного раствора содержится $\frac{a\text{А}}{100}$ г растворенного вещества. Количество добавляемого вещества обозначим через y г. Масса полученного раствора будет равна $(\text{А}+y)$ г. В нем содержится $\left(\frac{a\text{А}}{100}+y\right)$ г вещества. Согласно условию задачи, этот раствор должен быть $b\%$-ным:

$(\text{А}+y)$ г раствора содержат $\left(\frac{\text{А}a}{100}+y\right)$ г вещества

100 » » » b » » ,

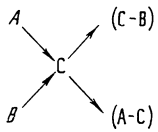
откуда $y=\frac{(b-a)\,\text{А}}{100-b}$ г.

8.52. Допустим, что нужно смешать растворы в отношении масс $x:y$. Масса полученного раствора будет равна $(x+y)$ г. В x г А%-ного раствора будет содержаться $\frac{\text{А}x}{100}$ г и в y г В%-ного раствора — $\frac{\text{В}y}{100}$ г растворенного вещества. Всего в $(x+y)$ г раствора будет $\frac{\text{А}x+\text{В}y}{100}$ г вещества. По условию задачи раствор должен быть С%-ным, значит:

$(x+y)$ г конечного раствора содержат $\frac{\text{А}x+\text{В}y}{100}$ г вещества

100 » » » » С » » ,

откуда $\frac{x}{y}=\frac{\text{В}-\text{С}}{\text{С}-\text{А}}$, если В$>$А (т. е. концентрация второго исходного раствора выше концентрации первого). При А$>$В соотношение $\frac{x}{y}=\frac{\text{С}-\text{В}}{\text{А}-\text{С}}$. Если выразить полученное соотношение в виде диагональной схемы, для случая А$>$В получим



8.53. Допустим, что растворы смешаны в отношении $x : y$. Если при смешивании изменения объема раствора не происходит, общий объем раствора равен $(x+y)$ мл. В x мл А н. раствора содержится $\frac{x\text{A}}{1000}$ моль эквивалента и в y мл В н. раствора — $\frac{y\text{B}}{1000}$ моль эквивалента растворенного вещества. Всего в конечном растворе $\frac{x\text{A}+y\text{B}}{1000}$ моль эквивалента растворенного вещества. Так как этот раствор должен быть С-нормальным, справедливо соотношение

$(x+y)$ мл конечного раствора содержат $\frac{x\text{A}+y\text{B}}{1000}$ моль эквивалента,

1000 » » » » С » » ,

откуда $\frac{x}{y}=\frac{\text{B}-\text{C}}{\text{C}-\text{A}}$, если B>A. При A>B $\frac{x}{y}=\frac{\text{C}-\text{B}}{\text{A}-\text{C}}$. Формула будет справедливой, если нормальные концентрации заменить молярными.

8.54. $\frac{\left(\frac{\text{A}}{M+18n}+\frac{\text{B}}{M+18m}\right)1000\,\rho}{\text{A}+\text{B}+\text{C}}$, где n и m — число молекул H_2O в составе кристаллогидратов;

$$\frac{\left(\frac{\text{A}}{M+18n}+\frac{\text{B}}{M+18m}+\frac{\text{D}}{M+18k}\right)1000\,\rho}{\text{A}+\text{B}+\text{C}+\text{D}}.$$

8.55. а) Допустим, что массовая доля некоторого вещества в растворе равна $a\,\%$ и плотность этого раствора равна ρ. Тогда масса 1 л раствора будет равна $(1000\cdot\rho)$ г и в нем содержится растворенного вещества $10\cdot\rho\cdot a$ г, что составляет $\frac{10\cdot\rho\cdot a}{M}$ моль, где M — масса моля растворенного вещества, или $\frac{10\cdot a}{\text{Э}}$ моль эквивалента (где Э — молярная масса эквивалента растворенного вещества). Для расчета моляльной концентрации используем соотношение

на $(100-a)$ г воды приходится $\frac{a}{M}$ моль вещества

» 1000 » » » y » » ,

откуда $y=\frac{1000a}{M(100-a)}$ моль. Раствор $\frac{1000a}{M(100-a)}$ — моляльный.

б) При пересчете молярной концентрации в массовую долю растворенного вещества можно исходить из предположения, что имеется a-молярный раствор с плотностью ρ. Тогда масса 1000 мл раствора равна 1000ρ г и раствор содержит Ma г растворенного вещества (M — масса моля вещества). Отсюда

$$\omega=\frac{Ma}{1000\rho}\cdot 100\,\%=\frac{Ma}{10\rho}\,\%.$$

8.56. В В мл конечного b-нормального раствора должно содержаться $\frac{\text{Э}\cdot b\cdot\text{B}}{1000}$ г (где Э — молярная масса эквивалента) кислоты. Вычислим,

в каком количестве исходного $a\%$-ного раствора кислоты содержится нужное $\left(\frac{Э \cdot b \cdot В}{1000}\ г\right)$ ее количество:

100 г $a\%$-ного раствора кислоты содержат a г кислоты

y » » » » » $\frac{Э \cdot b \cdot В}{1000}$ » ,

$y = \frac{Э \cdot b \cdot В}{10a}$ г. Разделив массу раствора на плотность, найдем объем этой кислоты: $\frac{Э \cdot b \cdot В}{10a\rho}$ мл.

8.57. 1,4; 1,4; 1,1 мл.

8.58. 1,97 мл, 24,58 мл.

8.59. 4 и 8 г.

8.60. 21,1; 475,1 мл.

8.61. 85,93; 14,07 г.

8.62. Обозначим количество воды и глауберовой соли соответственно через x и y (г). Используя массы молей $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322 г) и Na_2SO_4 (142 г), находим, что в y г глауберовой соли содержится $0{,}44y$ г, или $0{,}0031y$ моль, Na_2SO_4. Масса всего раствора $(x+y)$ г. В нем содержится $0{,}44y$ г, или $0{,}0031y$ моль, Na_2SO_4. Рассчитаем, сколько молей Na_2SO_4 должно находиться в конечном растворе. Так как раствор должен содержать 0,01 молярной доли сульфата натрия, для раствора будет справедливо соотношение. на 0,01 моль Na_2SO_4 приходится 0,99 моль воды, или, переходя к соотношениям масс, на $(0{,}01 \cdot 142)$ г Na_2SO_4 приходится $(0{,}99 \cdot 18)$ г воды. Масса такого количества раствора равна 19,24 г. В нем содержится 0,01 моль Na_2SO_4. Используя соотношение

в 19,24 г раствора содержится 0,01 моль Na_2SO_4
в 500 » » » a » » ,

откуда $a = 0{,}26$ моль Na_2SO_4, вычисляем количество молей в конечном растворе сульфата натрия. Полученные значения позволяют составить новое соотношение:

в $(x+y)$ г раствора содержится $0{,}0031$ моль Na_2SO_4
» 500 » » » $0{,}26$ » » ,

откуда $0{,}26(x+y) = 0{,}0031 \cdot 500y$. Второе уравнение $x+y=500$. Решив систему уравнений, получим $x = 416{,}1$ г, $y = 83{,}9$ г.

8.63. 82 мл.

8.64. Допустим, что исходные растворы следует смешать в соотношении масс $x : y$. Масса полученного раствора будет $(x+y)$ г. С учетом концентрации исходных растворов найдем, что в x мл 0,01 н раствора содержится $0{,}00049x$ г H_2SO_4, а в y г раствора с молярной долей 0,1 — $0{,}377y$ г H_2SO_4. Всего в $(x+y)$ г раствора будет содержаться $(0{,}00049x + 0{,}377y)$ г кислоты. Так как раствор должен быть 10%-ным, можно составить соотношение

$(x+y)$ г раствора содержат $(0{,}00049x + 0{,}377y)$ г H_2SO_4
100 » » » 10 » » ,

откуда $x : y = 2{,}78 : 1$.

8.65. 227,7 мл.

8.66. 52,79 %.

8.67. 1 : 3,5.

8.68. Вычислим количество молей MgO и Cr_2O_3, входящих в состав 51,2 г смеси оксидов. Так как смесь должна содержать 10 мол % Cr_2O_3, на каждый моль этого оксида должно приходиться 9 моль MgO. Переходя к соотношениям масс, получаем, что на $(152 \cdot 1)$ г Cr_2O_3 в смеси приходится $(40 \cdot 9)$ г MgO. Масса такого количества смеси оксидов будет равна 512 г. Так как заданное в условии задачи количество смеси в 10 раз меньше, оно содержит 0,1 моль Cr_2O_3 и 0,9 моль MgO. Для их получения потребуется 0,2 моль $Cr(NO_3)_3$ (содержится в 200 мл 1 М раствора) и 0,9 моль $Mg(NO_3)_2$ (содержится в 450 мл 2 М раствора).

8.69. 114,7 мл.

8.70. 13,31 л.

8.89. $K_{H_2CO_3} = K_1 \cdot K_2$; $K_{H_3PO_4} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$.

8.93. 0,05 моль/л.

8.94. 0,12 моль/л.

8.95. Хлорид железа диссоциирует в соответствии со схемой

$$FeCl_3 = Fe^{3+} + 3Cl^-.$$

В заданном растворе $[Fe^{3+}] = 0{,}2$ моль/л, $[Cl^-] = 0{,}6$ моль/л. Всего растворено 0,2 моль/л хлорида железа. Раствор 0,6 н.; 3,25 %.

8.96. Согласно уравнениям диссоциации исходных веществ, из 0,05 моль/л Na_2SO_4 образуется 0,1 моль/л ионов Na^+ и 0,05 моль/л ионов SO_4^{2-}; из 0,05 моль/л NaCl — 0,05 моль/л ионов Na^+ и 0,05 моль/л ионов Cl^-; из 0,1 моль/л KCl — 0,1 моль/л ионов K^+ и 0,1 моль/л ионов Cl^-. Всего в заданном растворе должно быть 0,15 моль/л ионов Na^+, 0,1 моль/л ионов K^+, 0,15 моль/л ионов Cl^- и 0,05 моль/л ионов SO_4^{2-}.

Для приготовления 1 л идентичного по составу раствора потребуется 0,15 моль NaCl и 0,05 моль K_2SO_4, для приготовления 200 мл — 0,03 моль NaCl и 0,01 моль K_2SO_4.

8.97. 0,25 моль K_3PO_4; 1 моль $NaNO_3$.

8.98. Перейдя от нормальной концентрации исходных растворов к молярной, находим, что в отношении 3 : 3 : 4 смешаны соответственно 0,1 М, 0,1 М и 0,2 М растворы. Допустим, что взяты 3 л 0,1 М, 3 л 0,1 М и 4 л 0,2 М растворов. Тогда в конечном растворе (10 л) будет содержаться 1,4 моль H_3PO_4. Раствор 0,14 М. Если учитывать диссоциацию H_3PO_4 только по первой стадии:

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-,$$

то следует, что из каждого подвергшегося диссоциации моля H_3PO_4 образуется 1 моль ионов водорода. Так как степень диссоциации равна 20 %, в растворе диссоциирует 0,028 моль/л H_3PO_4 и концентрация ионов водорода равна 0,028 моль/л.

8.99. В соответствии со значением кажущейся степени диссоциации можно считать, что активно проявляют себя лишь 40 % образующихся в растворе ионов. Из 0,05 моль/л (0,1 н. раствор) $CuSO_4$ при полной диссоциации образуется по 0,05 моль/л ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-}. Эффективная концентрация их составляет 0,02 моль/л.

8.100. $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8.101. Равновесие в растворе слабых электролитов количественно характеризуется величиной константы диссоциации: $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \times \times 10^{-5}$. Уксусная кислота диссоциирует в соответствии с уравнением

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-.$$

Допустим, что из 0,1 моль/л CH_3COOH продиссоциировало x моль/л, тогда ионов водорода и ацетат-ионов образовалось по x моль/л и в равновесии осталось $(0,1-x)$ моль/л недиссоциированной CH_3COOH. Подставив равновесные концентрации компонентов в выражение для константы диссоциации уксусной кислоты, получим уравнение

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}.$$

Так как $x \ll 0,1$, значением x в знаменателе можно пренебречь. Тогда $x^2 = 1,8 \cdot 10^{-6}$, $x = 1,34 \cdot 10^{-3}$. Концентрация ионов водорода в 0,1 н. растворе CH_3COOH равна $1,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

8.102. $2,74 \cdot 10^{-2}$.

8.103. 1500 мл.

8.104. В растворе муравьиной кислоты в 3,34 раза.

8.105. Введение в водный раствор слабого электролита HCOOH ионов $HCOO^-$ из формиата калия сместит равновесие диссоциации

$$HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$$

влево. Обозначим концентрацию ионов водорода в растворе, одновременно содержащем HCOOH и HCOOK, через x. Концентрация формиат-ионов в таком растворе будет равна суммарной концентрации этих ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты и соли, что составит $(x+0,2)$ моль/л. Концентрация недиссоциированных молекул кислоты будет $(0,1-x)$ моль/л. Подставим значения равновесных концентраций ионов и молекул кислоты в выражение для константы диссоциации:

$$2 \cdot 10^{-4} = \frac{x(x+0,2)}{0,1 - x}.$$

Пренебрегая значением x в сумме и в разности — в числителе и знаменателе $(x \ll 0,1)$, находим $x = 10^{-4}$. Концентрация ионов водорода в таком растворе равна 10^{-4} моль/л.

8.106. Примерно в $1,13 \cdot 10^4$ раз.

8.107. Обозначим через x число молей NH_4Cl, которое необходимо добавить к 1 л раствора. Концентрация образующихся ионов аммония равна x моль/л. Согласно условию задачи, в растворе, содержащем x моль/л ионов NH_4^+, должно образоваться 10^{-5} моль/л ионов OH^-. При этом вследствие взаимодействия аммиака и воды образуется также 10^{-5} моль/л ионов аммония и остается $(0,1 - 10^{-5})$ моль/л непрореагировавшего аммиака. Подставив значения равновесных концентраций в выражение для константы, получим

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-5}(x + 10^{-5})}{0,1 - 10^{-5}},$$

откуда, пренебрегая значением 10^{-5} в сумме и разности ($10^{-5} \ll 0,1$ и, очевидно, $10^{-5} \ll x$), находим $x = 1,8 \cdot 10^{-1}$, т. е. к 1 л раствора аммиака следует добавить 0,18 моль (или 9,63 г) хлорида аммония.

8.108. 0,04 моль.

8.109. 0,95 %; $1,9 \cdot 10^{-3}$; примерно в 100 раз.

8.110. $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8.111. $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8.112. Допустим, что в реакцию нейтрализации вступили V_1 и V_2 — объемы растворов кислоты и щелочи соответственно C_1- и C_2-нормальной

концентрации. Тогда в реакцию вступило $\frac{C_1V_1}{1000}$ моль эквивалента кислоты и $\frac{C_2V_2}{1000}$ моль эквивалента щелочи. Так как количества эквивалентов веществ, вступающих в реакцию, всегда равны, то $\frac{C_1V_1}{1000} = \frac{C_2V_2}{1000}$, откуда $C_1V_1 = C_2V_2$, или $\frac{C_1}{V_2} = \frac{C_2}{V_1}$.

8.113. Кислота двухосновна.

8.116. $pH + pOH = 14$, что следует из логарифмирования выражения $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

8.118. Концентрация ионов водорода 10^{-7} моль/л. Количество ионов водорода $6{,}02 \cdot 10^{16}$.

8.119. В 10^{10} раз.

8.120. Согласно определению, $pH = -\lg [H^+]$. Кислота диссоциирует полностью. Поэтому $[H^+] = 0{,}1$ моль/л и $pH = 1$.

8.121. $[OH^-] = 10^{-1}$, $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$ и $pH = 13$.

Можно провести расчет и иным путем: $[OH^-] = 10^{-1}$, $pOH = -\lg [OH^-] = 1$, $pH = 14 - pOH = 13$.

8.122. 0,75.

8.123. 12,3.

8.124. 0,41.

8.125. 2,87; 3,38.

8.126. 2,35.

8.127. 11,13.

8.128. 1,25.

8.129. 4,18.

8.130. Увеличится от 0,7 до 1.

8.131. Понизится от 13,48 до 13,3.

8.132. Увеличится на 0,15.

8.134. 1800 мл.

8.135. В исходном растворе $pH = 3{,}5$ и $[H^+] = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С учетом этой концентрации и значения константы диссоциации CH_3COOH вычислим концентрацию уксусной кислоты в исходном растворе, для чего в выражение для константы диссоциации подставим значения концентраций ионов водорода ($3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), ацетат-ионов ($3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и недиссоциированных молекул CH_3COOH ($x - 3{,}2 \cdot 10^{-4}$) моль/л:

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-4}}{x - 3{,}2 \cdot 10^{-4}},$$

откуда $x = 5{,}69 \cdot 10^{-3}$ (моль/л). В конечном растворе $pH = 3$ и $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л. Подставив новые равновесные концентрации ионов водорода (10^{-3} моль/л), ацетат-ионов (10^{-3} моль/л) и недиссоциированных молекул кислоты ($y - 10^{-3}$) моль/л в выражение для константы диссоциации, получим

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{y - 10^{-3}},$$

откуда $y = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль. Следовательно, к 1 л раствора нужно добавить $5{,}5 \cdot 10^{-2} - 5{,}69 \cdot 10^{-3} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ моль, к 2 л — 0,1 моль, или 6 г, CH_3COOH.

8.136. В исходном растворе $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л и концентрация кислоты (см решение 8.135.) равна 0,25 моль/л. После добавления воды концентрация кислоты составит 0,187 моль/л. Концентрация ионов водорода в таком растворе равна $8{,}66 \cdot 10^{-3}$, pH = 2,06.

8.137. 10,9.

8.138. 50 мл.

8.139. 1,72.

8.140. Концентрация ионов водорода в первом растворе составляет 10^{-1} моль/л, во втором 10^{-2} моль/л. При смешении равных объемов обе концентрации уменьшились вдвое. Суммарная концентрация ионов водорода равна $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH 1,26.

8.141. 11,74.

8.142. При смешении растворов кислоты и щелочи протекает реакция нейтрализации. В исходном растворе кислоты концентрация ионов водорода составляла 10^{-2} моль/л, в исходном растворе щелочи концентрация гидроксидных ионов 10^{-3} моль/л. При смешении равных объемов (без учета реакции нейтрализации) каждая концентрация должна уменьшиться вдвое и составить $[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В результате реакции нейтрализации остаются в избытке ионы водорода. Их концентрация будет равна $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 2,35.

8.143. 11,24.

8.144. Обозначим через x количество литров кислоты и через y — количество литров щелочи. В x л раствора кислоты содержится $10^{-3}x$ моль ионов водорода, в y л щелочи $10^{-2}y$ моль гидроксид-ионов. Учитывая реакцию нейтрализации и то, что суммарный раствор должен иметь щелочную среду и содержать 10^{-4} моль/л гидроксид-ионов, записываем соотношение

$$\frac{(10^{-2}y - 10^{-3}x) \text{ моль ионов } OH^- \text{ содержится в } (x+y) \text{ л раствора}}{10^{-4} \quad » \quad » \quad » \quad » \quad » \quad 1 \quad » \quad »},$$

откуда $x : y = 9 : 1$.

8.145. 9:11.

8.146. 4,45.

8.147. 8,25.

8.148. 3,32.

8.149. 3,4.

8.150. Концентрация ионов H^+ и OH^- может быстро изменяться за счет контакта раствора со стенками сосуда, поглощения CO_2 из воздуха. В этих случаях нельзя также пренебрегать диссоциацией воды.

8.151. Плотность полученного раствора (0,58%-ного) можно принять ~ 1 г/см^3, pH 0,92.

8.152. Для сильных электролитов:

pH (раствора кислоты) $= -\lg nC$; pH (раствора щелочи) $= 14 + \lg nC$, где n — основность кислоты, или кислотность основания.

Для слабых:

$$pH = -\lg \sqrt{K_{\text{дис кисл}} \cdot C} \text{ или } pH = -1/2 \ln K_{\text{дис кисл}} - 1/2 \lg C;$$

$$pH = 14 + \lg \sqrt{K_{\text{дис осн}} \cdot C} \text{ или } pH = 14 + 1/2 \lg K_{\text{дис осн}} + 1/2 \lg C.$$

8.153. 1 %.

8.154. $6{,}31 \cdot 10^{-3}$ н. и $3{,}155 \cdot 10^{-3}$ М.

8.158. Вычислим по табличным данным величины изменения стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции

$$CaCO_3 \text{ (т)} = Ca^{2+} \text{ (р)} + CO_3^{2-} \text{ (р)};$$

$\Delta H^\circ_{298\ реакц} = -13{,}33$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_{298\ реакц} = -196{,}9$ Дж/(моль · К); $\Delta G^\circ_{298\ реакц} = 45{,}95$ кДж/моль. Из соотношения $\Delta G = -RT \ln K$ определим константу равновесия $K \sim 10^{-8}$. Для рассматриваемого гетерогенного равновесия выражение константы (и ПР) имеет вид $K = [Ca^{2+}\ (р)] \times [CO_3^{2-}\ (р)]$. Для точного определения величины ПР следует концентрации ионов в растворе заменить на активности.

8.160. $\Delta G = -RT \ln K = -8{,}31 \cdot 298 \cdot 2{,}3 \lg 3{,}6 \cdot 10^{-29} = 162$ (кДж).

8.161. 183,97 кДж.

8.164. Концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе численно равны молярной концентрации растворенного вещества, т. е. равны $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подставим эти значения в выражение для произведения растворимости $BaSO_4$: $ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

8.165. $8 \cdot 10^{-9}$.

8.166. $1{,}5 \cdot 10^{-18}$.

8.167. Обозначим концентрацию карбоната серебра в насыщенном растворе через x моль/л. В соответствии с уравнением

$$Ag_2CO_3\ (т) \rightleftarrows 2Ag^+\ (р) + CO_3^{2-}\ (р)$$

концентрации $[Ag^+] = 2x$ моль/л и $[CO_3^{2-}] = x$ моль/л. Подставив эти значения в выражение для ПР карбоната серебра, найдем $x = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость Ag_2CO_3, выраженная в граммах на 100 г раствора, составит $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ г.

8.168. $0{,}1M \cdot \sqrt{ПР}$; $0{,}1M \cdot \sqrt[3]{ПР/4}$; $0{,}1M \cdot \sqrt[4]{ПР/27}$.

8.169. $9{,}4 \cdot 10^{19}$ ионов.

8.170. Обозначим растворимость ортофосфата кальция через x моль/л. В соответствии с уравнением

$$Ca_3(PO_4)_2\ (т) = 3Ca^{2+}\ (р) + 2PO_4^{3-}\ (р)$$

в насыщенном растворе $[Ca^{2+}] = 3x$ моль/л и $[PO_4^{3-}] = 2x$ моль/л. Подставив в выражение для ПР фосфата кальция концентрации ионов, выраженные через x, получим $1 \cdot 10^{-25} = (3x)^3 \cdot (2x)^2$, откуда $x = 3{,}92 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Растворимость фосфата составит $1{,}21 \cdot 10^{-3}$ г/л. По этой величине найдем, что 1 г фосфата растворяется в 826 л воды.

8.173. В осадок может выпадать труднорастворимый сульфат кальция. В исходных растворах $[Ca^{2+}] = 0{,}005$ моль/л и $[SO_4^{2-}] = 0{,}01$ моль/л. При смешении равных объемов обе концентрации уменьшатся в два раза и составят $[Ca^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Их произведение будет равно $[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$. Так как эта величина меньше величины произведения растворимости сульфата кальция ($ПР_{CaSO_4} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$), полученный раствор относительно этой соли ненасыщен и осадок не выпадает.

8.174. Да.

8.175. Нет. При решении следует учитывать неполную диссоциацию в растворе HF.

8.176. Да.

8.178. Вычислим растворимость AgCl в чистой воде, обозначив ее через x моль/л: $ПР_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10} = x^2$; $x = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/л; вычислим также растворимость AgCl в 0,1 н. растворе NaCl, обозначив ее через y моль/л. Концентрация ионов Ag^+ будет равна y моль/л, концентрация ионов $Cl^- - (y + 0{,}1)$ моль/л, где y — концентрация ионов, образующихся при растворении AgCl; 0,1 — концентрация ионов, образующихся при диссоциации NaCl. В насыщенном растворе хлорида

серебра должно соблюдаться соотношение $ПР_{AgCl}=[Ag^+]\cdot[Cl^-]$. Подставив в это выражение концентрации ионов $[Ag^+]=y$ моль/л, $[Cl^-]=(y+0{,}1)$ моль/л, получим $1{,}56\cdot10^{-10}=y(y+0{,}1)$. Так как $y\ll0{,}1$, значением y в сумме можно пренебречь. Тогда $y=1{,}56\cdot10^{-9}$ моль/л. Сопоставляя растворимость в чистой воде и в растворе NaCl, находим, что в воде она выше приблизительно в 8000 раз.

8.179. Приблизительно в 30 раз.

8.180. Приблизительно в 94,5 раза.

8.181. $CaCO_3$.

8.182. FeS и PbS.

8.183. В момент смешения растворов концентрация ионов Sr^{2+} составит $2{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л, ионов SO_4^{2-} — $5\cdot10^{-3}$ моль/л. Обозначим через x концентрацию ионов Sr^{2+} в растворе после выпадения осадка. Тогда в осадок уйдет $(2{,}5\cdot10^{-3}-x)$ моль/л ионов Sr^{2+} и, согласно уравнению

$$Sr^{2+}+SO_4^{2-}=SrSO_4,$$

такое же количество ионов SO_4^{2-}. В растворе останется $5\cdot10^{-3}-(2{,}5\cdot10^{-3}-x)=(2{,}5\cdot10^{-3}+x)$ моль/л ионов SO_4^{2-}. Концентрации оставшихся ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} должны удовлетворять соотношению $[Sr^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]=ПР_{SrSO_4}$. Подставив в это выражение концентрации ионов в насыщенном растворе, получим

$$x(2{,}5\cdot10^{-3}+x)=2{,}8\cdot10^{-7},$$

откуда $x=1{,}2\cdot10^{-4}$. В растворе остается $1{,}2\cdot10^{-4}$ моль/л ионов Sr^{2+}.

8.184. $5{,}6\cdot10^{-4}$ мг.

8.185. 10,6 %.

8.188. Растворение труднорастворимого электролита можно осуществить, если равновесие

$$\text{осадок}\rightleftarrows\text{ионы в растворе}$$

сместить вправо за счет выведения из него ионов. При добавлении соляной кислоты ионы S^{2-} могут связываться с образованием малодиссоциированного H_2S. Однако заметное связывание возможно лишь в случае, если концентрация ионов S^{2-} в насыщенном растворе сульфида выше, чем в растворе H_2S Учитывая константы диссоциации H_2S, рассчитаем концентрации ионов водорода, гидросульфид- и сульфид-ионов в насыщенном растворе сероводорода, в котором $[H_2S]\approx\approx0{,}1$ моль/л:

$$HS^-\rightleftarrows H^+ + S^{2-};\ K=\frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{[HS^-]}=10^{-14},$$

$$[H^+]=[HS^-]=\sqrt{9\cdot10^{-9}}=9{,}5\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

При диссоциации по второй стадии

$$HS^-\rightleftarrows H^+ + S^{2-};\ K=\frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{[HS^-]}=10^{-14},$$

$$[H^+]=[HS^-],\ [S^{2-}]=10^{-14}$$

Рассчитаем концентрацию сульфид-ионов в насыщенных растворах CuS и FeS:

$$ПР_{CuS}=[Cu^{2+}]\cdot[S^{2-}]=3{,}2\cdot10^{-38},\ [S^{2-}]=1{,}8\cdot10^{-19},$$
$$ПР_{FeS}=[Fe^{2+}]\cdot[S^{2-}]=5\cdot10^{-18},\ [S^{2-}]=2{,}2\cdot10^{-9}.$$

Следовательно, в насыщенном растворе FeS концентрация ионов S^{2-} выше, чем в насыщенном растворе H_2S, т. е. из раствора FeS сульфид-ионы могут связываться с образованием сероводорода. В насыщенном растворе CuS концентрация ионов S^{2-} настолько мала, что связывание их практически невозможно. При добавлении к осадкам сульфидов концентрированной азотной кислоты идет окисление сульфид-ионов.

8.198. pH<7 имеют, например, растворы кислых солей.

8.200. В растворе Na_3PO_4 гидролизуются ионы PO_4^{3-}. Уравнение первой стадии гидролиза

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^- \text{ (среда щелочная)},$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{дис } HPO_4^{2-}}} = \frac{10^{-14}}{1{,}26 \cdot 10^{-12}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3},$$

т. е. гидролиз протекает в значительной степени. Последующими стадиями гидролиза можно пренебречь. Образующиеся ионы HPO_4^{2-} диссоциированы очень мало ($K_{\text{дис}} = 1{,}26 \cdot 10^{-12}$).

В растворе Na_2HPO_4 гидролизу подвергаются ионы HPO_4^{2-}:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \text{ (среда щелочная)},$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{дис } H_2PO_4^-}} = \frac{10^{-14}}{6{,}31 \cdot 10^{-8}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7},$$

т. е по сравнению с ионами PO_4^{3-} ионы HPO_4^{2-} гидролизуются намного меньше и среда раствора здесь менее щелочная. Диссоциацию образующихся ионов $H_2PO_4^-$ вследствие ее незначительности ($K_{\text{дис}} = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$), как и диссоциацию HPO_4^{2-}, во внимание можно не принимать.

В растворе NaH_2PO_4 следует учитывать возможность протекания двух процессов — гидролиз ионов $H_2PO_4^-$ и их диссоциацию:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-,$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{дис } H_3PO_4}} = \frac{10^{-14}}{7{,}52 \cdot 10^{-3}} = 1{,}33 \cdot 10^{-12};$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},\ K_{\text{дис}} = 6{,}31 \cdot 10^{-8}.$$

Значения этих двух констант свидетельствуют о преобладании процесса диссоциации, что обеспечивает слабокислую среду раствора.

8.205.—8.207. Во всех случаях в растворе возможен одновременный гидролиз катионов металлов и анионов слабых кислот, что усиливает гидролизуемость тех и других ионов за счет выведения из равновесия образующихся при гидролизе ионов H^+ и OH^-. Кроме того, в каждом из отдельных случаев следует учитывать возможность образования труднорастворимых гидроксидов, или основных солей, и летучих кислот, что также способствует гидролизу ионов. В осадок могут выпадать труднорастворимые основные соли и гидроксиды (зависит от их сравнительной растворимости и условий гидролиза).

8.210. Рассмотрим влияние порядка сливания на примере карбоната никеля. В исходных растворах имеют место следующие равновесия:

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + H^+;\ CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-.$$

При сливании растворов гидролиз ионов Ni^{2+} и CO_3^{2-} усиливается за счет процесса

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

При этом образование ионов HCO_3^- не представляет опасности, так как гидрокарбонат никеля растворим. Усиление же гидролиза ионов Ni^{2+} способствует образованию основных солей. Если при осаждении раствор соли, содержащей ионы Ni^{2+}, вливать в раствор карбоната, то осаждение будет происходить в щелочной среде, создаваемой за счет гидролиза CO_3^{2-}. Это способствует гидролизу ионов Ni^{2+} и образованию основной соли. При обратном порядке сливания растворов условия для образования основных солей оказываются менее благоприятными.

8.220. $pH=7-1/2\lg C+1/2\lg K_{\text{дис осн}}$ (гидролиз по катиону); $pH=7+1/2\lg C-1/2\lg K_{\text{дис кисл}}$ (гидролиз по аниону).

8.221. $K_{\text{гидр}}=\dfrac{10^{-14}}{K_{\text{дис }CH_3COOH}}=\dfrac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}}=5{,}55\cdot10^{-10}$ Степень гидролиза можно рассчитать, используя соотношение $K_{\text{гидр}}=C\alpha_{\text{гидр}}^2$, откуда $\alpha_{\text{гидр}}=\sqrt{\dfrac{K_{\text{гидр}}}{C}}=7{,}45\cdot10^{-5}$ ($\sim 0{,}007\ \%$). Для определения величины pH раствора нужно рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в растворе, используя константу или степень гидролиза.

Для расчета по величине константы гидролиза обозначим концентрацию прогидролизованных ацетат-ионов через x моль/л. В равновесии останется $(0{,}1-x)$ моль/л ионов CH_3COO^- и образуется x моль/л молекул CH_3COOH и x моль/л ионов OH^-. Подставив эти значения в выражение для константы гидролиза, получим $\dfrac{x\cdot x}{0{,}1-x}=5{,}55\cdot10^{-10}$. Так как $x\ll0{,}1$, значением x в знаменателе можно пренебречь. Тогда $x^2=5{,}55\cdot10^{-11}$, $x=7{,}45\cdot10^{-6}$, т. е. $[OH^-]=7{,}45\cdot10^{-6}$ моль/л,

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{7{,}45\cdot10^{-6}}=1{,}34\cdot10^{-9}\ \text{(моль/л)},\ pH=8{,}87.$$

8.222. 6,48 %, 11,5.

8.223. 5,2.

8.224. 11,66; 9,68.

8.225. Приблизительно в 3,3 раза.

8.226. Как типичные ионные соединения комплексные соединения в растворах почти полностью диссоциируют в соответствии со схемами

$$K_4[Fe(CN)_6]=4K^++[Fe(CH)_6]^{4-};$$
$$K_3[Fe(CH)_6]=3K^++[Fe(CN)_6]^{3-}.$$

Кроме того, идет диссоциация самого комплексного иона. Обычно она имеет ступенчатый характер и ионы диссоциированы лишь частично:

$$[Fe(CN)_6]^{4-}\rightleftarrows[Fe(CN)_5]^{3-}+CN^-;$$
$$[Fe(CH)_5]^{3-}\rightleftarrows[Fe(CN)_4]^{2-}+CN^-\ \text{и т. д}$$

Принято также диссоциацию комплексного иона характеризовать суммарным уравнением его диссоциации. Например,

$$[Fe(CN)_6]^{4-}\rightleftarrows Fe^{2+}+6CN^-.$$

8.235. В растворе $[Au(CN)_2]^-$.

8.236. Приблизительный метод расчета основывается на использовании константы нестойкости комплексного иона, характеризующей суммарный процесс его диссоциации в водном растворе:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3;\ K_{нест} = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}.$$

Обозначим концентрацию продиссоциированных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ через x моль/л. При этом в растворе будет находиться x моль/л ионов Ag^+ и $(2x+1)$ моль/л молекул NH_3 и остается $(0,1-x)$ моль/л недиссоциированных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$. Подставим эти значения равновесных концентраций в выражение для константы нестойкости: $9{,}31\cdot10^{-8} = \frac{x(2x+1)^2}{0,1-x}$. Пренебрегая значением $2x$ в числителе и x в знаменателе дроби, так как $x \ll 0,1$, получаем $x = 9{,}31\cdot10^{-9}$, $[Ag^+] = 9{,}31\cdot10^{-9}$ моль/л. При более точных расчетах следует принимать во внимание ступенчатый характер диссоциации комплексных ионов.

8.237. $8\cdot10^{-24}$ моль/л.

8.238. Следует вычислить произведение концентраций ионов Ag^+ и Cl^- в полученном растворе и сравнить его со значением $ПР_{AgCl}$. Концентрации ионов Cl^- и $[Ag(NH_3)_2]^+$ в исходном растворе равны 0,02 моль/л, после смешения — 0,01 моль/л. Примерная концентрация ионов серебра, с учетом константы нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, составит 10^{-4} моль/л. Произведение концентраций ионов в растворе $[Ag^+]\cdot[Cl^-] \sim 10^{-6}$ численно выше, чем $ПР_{AgCl}$. Осадок выпадает.

8.241. Используя значения ПР $Cu(OH)_2$ и CuS, рассчитаем концентрации ионов меди в насыщенном растворе над осадками $Cu(OH)_2$ и CuS. Обозначим искомые концентрации ионов соответственно через x и y моль/л и подставим их в выражения для ПР:

$$ПР_{Cu(OH)_2} = [Cu^{2+}]\,[OH^-]^2 = x(2x)^2 = 5\cdot10^{-19},\ x = 5\cdot10^{-7}\ (моль/л);$$
$$ПР_{CuS} = [Cu^{2+}]\,[S^{2-}] = y\cdot y = 3{,}2\cdot10^{-38},\ y = 1{,}8\cdot10^{-19}\ (моль/л).$$

Полученные значения подставим в выражение для константы нестойкости ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, которые могут образовываться при добавлении к осадкам концентрированного ($\sim$25 % или $\sim$13 М) раствора NH_3. Концентрации Cu^{2+} и NH_3 в растворе можно считать постоянными, так как при связывании в комплекс ионов Cu^{2+} в раствор переходят новые порции осадка, а аммиак заведомо берется в избытке. Из полученных выражений

$$2{,}14\cdot10^{-13} = \frac{5\cdot10^{-7}\cdot13^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} \text{ и } 2{,}14\cdot10^{-13} = \frac{1{,}8\cdot10^{-19}\cdot13^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}$$

можно определить возможные концентрации ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в растворах, образующихся при действии на осадки концентрированного NH_3. Над осадком $Cu(OH)_2$ концентрация ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ примерно равна 10^{10}, над осадком CuS — 10^{-2}. Чрезмерно высокое значение концентрации в первом случае можно расценивать как свидетельство неравновесности процесса, т. е. односторонней реакции растворения осадка. Во втором случае равновесная концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ невелика, т. е. равновесие

$$CuS\ (т) + 4NH_3\ (р) \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{2-}$$

сдвинуто влево и осадок практически нерастворим.

8.242. Да.

9.1. 1) $BiO_3^- + SO_3^{2-} + 4H^+ = Bi^{3+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$;

2) $2Co^{2+} + ClO^- + 4OH^- + H_2O = 2Co(OH)_3 + Cl^-$;

3) $6MnO_4^- + 5H_2S + 18H^+ = 6Mn^{2+} + 5SO_2 + 14H_2O$;

4) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$,
5) $3S^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O$;
6) $3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O = 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 2OH^-$.

9.2. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления:

14) $Cu_2S + 14HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 10NO_2 + 6H_2O$;
15) $3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$.

Реакции диспропорционирования:

2) $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$;
7) $3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$;
8) $4P + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$;
9) $3S + 6KOH = 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$;
17) $3Te + 6NaOH = 2Na_2Te + Na_2TeO_3 + 3H_2O$;
18) $2NO_2 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$,
19) $3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$.

Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:

1) $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$;
11) $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$;
12) $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$;
13) $2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$·
16) $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$.

Реакция компропорционирования:

4) $5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$;
5) $2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 3S + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$;
6) $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$.

9.3. Окислительно-восстановительные реакции невозможны.

9.6. Согласно одной из систем отсчета, стандартному потенциалу приписывается знак минус, если потенциал отрицателен относительно потенциала стандартного водородного электрода. Согласно другой — знаку потенциала придается термодинамический смысл, т. е. значение и знак потенциала в этом случае характеризуют осуществимость полуреакции, ее направление.

9.14. Расчет можно провести, воспользовавшись формулой Нернста

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg C_{\text{ион}},$$

откуда найдем, что электродный потенциал в воде равен —0,41 В, в 0,05 М растворе H_2SO_4 — 0,059 В; в 0,05 М растворе KOH — 0,749 В.

9.16.

$C_{Al^{3+}}$, моль/л	1	0,1	0,001	0,0001	0,00001
E, В	—1,66	—1,68	—1,72	—1,74	—1,76

9.17. —0,18 В.

9.18. От —0,798 до —0,828 В.

9.19. 68 %.

9.20. Определим концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хромата серебра, используя соотношение

$$E_{Ag^+/Ag} = 0{,}80 + \frac{0{,}059}{1} \lg C_{Ag^+} = 0{,}59,$$

откуда $C_{Ag^+} = 2{,}76 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из уравнения

$$Ag_2CrO_4\ (т) \rightleftarrows 2Ag^+\ (р) + CrO_4^{2-}\ (р)$$

видно, что растворимость хромата серебра (моль/л) в 2 раза меньше концентрации ионов серебра (моль/л) и равна $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

9.21. $1{,}5 \cdot 10^{-10}$.

9.22. Для расчета воспользуемся формулой Нернста

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}};\quad E = -0{,}41 + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-2}} = -0{,}47 \text{ (В)}.$$

9.23. При введении в раствор, содержащий ионы Co^{2+} и Co^{3+}, ионов CN^- концентрация ионов кобальта понизится вследствие образования комплексных ионов $[Co(CN)_6]^{4-}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$. При этом концентрация ионов Co^{3+} (окисленной формы) окажется намного ниже концентрации ионов Co^{2+} (восстановленной формы), так как константа нестойкости иона $[Co(CN)_6]^{3-}$ значительно меньше, чем иона $[Co(CN_6)]^{4-}$ ($K_{[Co(CN)_6]^{3-}} = 10^{-64}$, $K_{[Co(CN)_6]^{4}} = 10^{-19}$). В результате значение окислительно-восстановительного потенциала системы

$$Co^{3+} + e = Co^{2+}$$

$\left(\text{в соответствии с формулой } E = E^\circ + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}\right)$ в таком растворе уменьшится.

9.26. Зависимость величины потенциала от концентрации компонентов выразится формулой

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]},$$

из которой следует, что при увеличении концентрации ионов водорода значение потенциала повышается, т. е. в растворах с низким pH окислительные свойства перманганата выражены сильнее. При pH 7 $E = 0{,}85$ В; при pH 3 $E = 1{,}23$ В; при pH 1 $E = 1{,}42$ В.

9.27. Потенциалы систем 1), 3) станут более положительными, потенциал системы 2) не изменится.

9.28. Напишем уравнения полуреакций в кислой и щелочной средах:

$$1)\ O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O;\quad 2)\ O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-.$$

Зависимость величин потенциалов от концентраций компонентов для этих реакций можно выразить следующим образом:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0{,}059}{4} \lg [O_2] \cdot [H^+]^4;\quad E_2 = E_2^\circ + \frac{0{,}059}{4} \lg \frac{[O_2]}{[OH^-]^4},$$

т. е. концентрации ионов H^+ и OH^- или значение pH раствора существенно влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала. С понижением pH величины окислительно-восстановительных потенциалов становятся более положительными.

9.37. Вычислим величины окислительно-восстановительных потенциалов систем:

$$1)\ Br^- - 1e = \frac{1}{2} Br_2;\quad E_1 = 1{,}09 + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{(1)^{1/2}}{0{,}1} = 1{,}15 \text{ В};$$

$$2)\ IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3H_2O,\quad E_2 = 1{,}08 + \frac{0{,}059}{6} \times$$

$$\times \lg \frac{10^{-3} \cdot (10^{-1})^6}{10^{-1}} = 1{,}01 \text{ В}$$

Из сопоставления величин потенциалов следует, что роль окислителя относительно иона I^- будет играть свободный бром. Реакция будет идти справа налево.

9.38. Процесс идет справа налево.

9.40. Те металлы, электродные потенциалы которых в щелочной среде вследствие образования гидроксокомплексов понижаются и имеют более отрицательные значения, чем потенциал водорода, и те металлы, у которых оксидные и гидроксидные пленки на поверхности (тормозящие взаимодействие металлов с водой) растворяются в щелочах.

9.41. Для одних из этих металлов растворение невозможно из-за того, что электродный потенциал водорода в воде (—0,41 В) более отрицателен, чем их собственный потенциал. Процесс растворения других металлов тормозится образованием на их поверхности труднорастворимой оксидной или гидроксидной пленки.

9.42. В концентрированной иодоводородной кислоте возможно образование устойчивых комплексных ионов $[AgI_3]^{2-}$, $[AgI_4]^{3-}$, в случае меди в присутствии цианид-ионов образуются $[Cu(CN)_2]^-$ и $[Cu(CN)_4]^{2-}$, концентрация ионов Ag^+, Cu^+ и Cu^{2+} будет мала. В результате значение электродных потенциалов понижается вплоть до отрицательного и становится возможным окисление серебра под действием ионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты, а меди — под действием ионов водорода, образующихся при диссоциации воды.

9.52. Используем соотношение $\Delta G = -nF\Delta E$, рассчитав предварительно величину $\Delta E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}78$ В, $\Delta G = -2 \cdot 96\,500 \times 0{,}78 = -150\,540$ (Дж).

9.53. 10^{107}.

9.54. Можно рассчитать по величинам ΔH и S, используя соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и $\Delta G = -RT \ln K$, или по величинам электродных потенциалов, используя соотношения $\Delta G = -nF\Delta E$ и $\Delta G = -RT \ln K$. Для расчета константы равновесия можно также исходить из того, что в равновесном состоянии электродные потенциалы двух полуреакций равны, т. е.

$$E_1^\circ + \frac{0{,}059}{n_1} \lg C_1 = E_2^\circ + \frac{0{,}059}{n_2} \lg C_2,$$

откуда константа равновесия K может быть выражена через соотношение концентраций C_1 и C_2.

9.55. Реакция 1) обратима, реакция 2) практически необратима.

9.56. Используя соотношения $\Delta G^\circ = -nF\Delta E$ и $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, находим $K = 10^{20}$. Такое значение константы равновесия указывает на практически необратимый характер процесса.

9.58. 1) вправо; 2), 3) влево.

9.59. В стандартных условиях рассматриваемая реакция идет в прямом направлении. Для того чтобы оценить возможность изменения направления реакции, можно, допустив постоянным окислительно-восстановительный потенциал хлора, рассчитать, при каком соотношении концентраций ионов Fe^{3+} (окисленная форма) и Fe^{2+} (восстановленная форма) потенциал системы

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

станет равным потенциалу хлора. Для случая, когда $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ станет более положительным, чем у хлора, в роли окислителя смогут

выступать ионы Fe^{3+}, т. е. станет возможным изменение направления рассматриваемой реакции

$$E^{\circ}_{2Cl^-/Cl_2} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

$$1{,}36 = 0{,}77 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

откуда $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 3 \cdot 10^{-10}$. Такое соотношение концентраций в растворе практически нереально, т. е. добиться изменения направления реакции этим путем нельзя. Ответ можно получить, также вычислив величину K рассматриваемой реакции $\Delta G = -nF\Delta E = -56935$ (Дж); $\lg K = \frac{56935}{2{,}3\,RT} = 10$; $K = 10^{10}$. При таком большом значении константы равновесия процесс практически необратим.

9.63. Рассмотрим возможные реакции окисления марганца (II):

1) $2Mn^{2+} + Cl_2 + 3H_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 + 2Cl^- + 6H^+$;
2) $Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+$;
3) $2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+$.

Сравнивая значения стандартных окислительно-восстановительного потенциала

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^- \qquad E^{\circ} = 1{,}395 \text{ В}$$

и потенциалов полуреакций окисления Mn^{2+} до различных продуктов:

$$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e \qquad E^{\circ} = 1{,}443 \text{ В};$$
$$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e \qquad E^{\circ} = 1{,}228 \text{ В};$$
$$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e \qquad E^{\circ} = 1{,}51 \text{ В},$$

приходим к выводу, что в растворе с заданными концентрациями хлор может быть окислительным относительно второй системы. Наиболее вероятный продукт — MnO_2.

9.75. Висмут, медь, цинк.

9.76. Медь, свинец, железо.

9.77. Кобальт, никель, молибден.

9.79. Образующийся в катодном пространстве водород (атомарный) может восстанавливать крепкую азотную кислоту, при этом основную роль играет процесс

$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O.$$

9.80. При электролизе разбавленного раствора на катоде выделяется водород, на аноде — кислород; в катодном пространстве накапливается щелочь, в анодном — серная кислота. При электролизе концентрированного раствора на катоде выделяется водород, в катодном пространстве накапливается щелочь, у анода при достаточной плотности тока разряжаются гидросульфат-ионы и образуется пероксодисерная кислота.

9.81. При электролизе раствора $KClO_3$ у катода выделяется водород. У анода атомарный кислород в момент выделения может окислить хлорат-ион до перхлорат-иона. В катодном пространстве накапливается щелочь, в анодном — хлорная кислота. Если катод и анод не разделены, то в результате электролиза раствора хлората калия получается перхлорат калия. При электролизе раствора K_2MnO_4 у катода выделяется водород, у анода идет окисление манганат-ионов

в перманганат-ионы. Если катод и анод не разделены, при электролизе манганата калия получаются перманганат калия и щелочь.

9.82. 12,57 %.

9.83. 14,9 %.

9.84. 58,3 г водорода и 466,7 г кислорода.

10.2. Вследствие того, что атомы гелия имеют наименьшие размеры и самую низкую поляризуемость, гелий имеет и самую низкую температуру сжижения.

10.4. Отклонение в случае гелия от наблюдаемой общей закономерности, вероятно, обусловлено чрезвычайно слабым межмолекулярным взаимодействием.

10.6—10.8. Клатраты, или соединения включения, состава $Э \cdot 5{,}75\ H_2O$, Э=Ar, Kr, Xe (обычно им приписывают формулу $Э \cdot 6H_2O$), представляют собой продукты физического включения атомов элементов в пустоты решетки льда. Состав $Э \cdot nH_2O$ определяется соотношением количества включенных молекул и свободных полостей в кристаллической решетке льда. Устойчивость клатратов зависит в числе прочих факторов от размеров и формы внедренных молекул. Захваченные молекулы взаимодействуют с молекулами воды за счет дисперсионных сил, которых, однако, было бы недостаточно для образования комплекса, если бы не имел места эффект механического удержания. Если молекулы очень малы по сравнению с пустотами в структуре льда, они удерживаются слабо. Прочность клатратов повышается, если размеры внедряемой частицы соответствуют размерам пустоты, образующейся между молекулами воды в решетке льда. Гелий и неон не образуют соединений включения, так как благодаря малому размеру их атомы имеют возможность диффундировать за пределы кристаллов льда.

10.12. Согласно методу МО, кратность связи в молекуле HeH равна 1/2. Какой бы ни была энергия этой связи, ее разрыв потребует энергетических затрат и энтальпия процесса

$$HeH = He + H \quad \Delta H > 0.$$

В случае реакции $HeH = He + 1/2\ H_2$ энтальпию процесса можно рассчитать как $\Delta H = -(1/2E_{H_2} - E_{HeH})$. Так как $1/2E_{H_2} > E_{HeH}$, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, процесс термодинамически возможен.

10.18. $XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$; $XeF_4 + 4Na = Xe + 4NaF$; $3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + Xe + 12HF$; $2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$.

10.19. 1) $4XeF_2 + KI + 6H_2O = KH_4IO_6 + 4Xe + 8HF$;
2) $XeF_4 + 4KI = Xe + 4KF + 2I_2$;
3) $XeF_4 + Pt + 2HF = H_2[PtF_6] + Xe$;
4) $4XeF_6 + 18Ba(OH)_2 = 3Ba_2XeO_6 + Xe + 12BaF_2 + 18H_2O$;
5) $XeF_6 + 2CsF = Cs_2[XeF_8]$;
6) $XeO_3 + O_3 + 4KOH = K_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O$;
7) $Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4 + 2H_2O$;
8) $Ba_2XeO_6 = 2BaO + Xe + 2O_2$.

10.22. В соответствии с формулой $E = mc^2$ $E = 2{,}75 \cdot 10^9$ кДж.

11.5. В составе химических соединений могут быть лишь отрицательные ионы водорода H^- (например, LiH). Во всех случаях, когда говорят об ионах H^+, по существу, имеют дело с атомами водорода, связанными полярными связями со значительной степенью ковалентности. При электролитической диссоциации кислот ионы H^+ также не образуются, а возникают гидратированные ионы гидроксония H_3O^+.

11.7. В качестве донора могут выступать отрицательно заряжен-

ные ионы водорода; в качестве акцептора — сильно протонизированные атомы водорода; как лиганды ионы водорода H^- могут входить в состав координационных соединений типа $[BH_4]^-$; $[AlH_4]^-$

11.14. Учесть уменьшение атомного радиуса элементов, изменение степени ионности связи Э—Н, появление у атомов элементов электронных пар, не принимающих участия в образовании связей

11.15. Окислительно-восстановительные реакции с выделением молекулярного водорода (ионные гидриды металлов и такие гидриды неметаллов, как SiH_4, B_2H_6); электролитическая диссоциация гидридов (полярные гидриды неметаллов); связывание иона водорода из воды (NH_3)

11.16. —536,6 и —8,3 кДж.

11.17. 1) B_2H_6, CH_4, SiH_4, H_2S, H_2Se, 2) B_2H_6, SiH_4, PH_3, CH_4, H_2S, H_2Se.

11.18. 13 418 и 13 422 кДж/кг.

11.21. 0,015 %.

11.25. 4400 К.

11.26. 1526,7 кДж/моль.

11.27. Во втором случае, так как при взаимодействии цинка с серной кислотой первоначально выделяется атомарный водород, который более активно восстанавливает перманганат, чем молекулярный водород.

12.1. Термическая устойчивость молекул увеличивается при переходе от F_2 к Cl_2, а затем в ряду Cl_2—I_2 постепенно уменьшается Повышение устойчивости при переходе от F_2 к Cl_2 объясняется увеличением кратности связи за счет перекрывания по дативному механизму *np*-орбиталей, занятых электронными парами одного атома, и *nd*-вакантных орбиталей другого атома. Уменьшение устойчивости молекул в ряду Cl_2—I_2 объясняется увеличением радиусов атомов галогенов, а следовательно, увеличением длины связи и понижением ее энергии.

12.8. Cl—Cl; Cl—Br; Cl—S; Cl—P; Cl—H.

12.9. Учесть наличие неподеленных электронных пар у атомов галогенов и их донорные свойства.

12.14. $4{,}9 \cdot 10^{-7}$; $2{,}1 \cdot 10^{-5}$; $3{,}4 \cdot 10^{-3}$. Прочность связи в молекуле от хлора к иоду уменьшается.

12.17. INO_3; $I(NO_3)_3$; IPO_4.

12.24. $\sim 10^{18}$; $\sim 10^{28}$; $\sim 10^{28}$. Все реакции практически идут до конца.

12.25. В случае фтора

$$F_2 + H_2O = 2HF + O(O_3,\ H_2O_2,\ F_2O).$$

При нагревании Cl_2, Br_2 и I_2 реагируют со щелочью в соответствии с уравнением

$$3Г_2 + 6KOH = 5KГ + KГO_3 + 3H_2O.$$

12.26. Характер взаимодействия между твердым веществом и газообразным в значительной мере зависит от структуры твердого продукта, образующегося в результате этого взаимодействия. Если твердый продукт образуется в виде сплошного слоя, то он предохраняет оверхность твердого вещества от дальнейшей реакции, что и характерно для рассматриваемого случая.

12.29. Одновременно может идти несколько процессов, например:

$$2NaBr + F_2 = 2NaF + Br_2;$$
$$H_2O + F_2 = 2HF + O(O_3,\ H_2O_2,\ F_2O),$$
$$Br_2 + 5F_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HF.$$

12.31. 1) $2Cl_2+2Ca(OH)_2=CaCl_2+Ca(OCl)_2+2H_2O$
или $Cl_2+Ca(OH)_2=CaOCl_2+H_2O$;
2) $3Cl_2+6KOH=5KCl+KClO_3+3H_2O$;
3) $5Cl_2+Br_2+6H_2O=10HCl+2HBrO_3$;
4) $5Cl_2+I_2+6Ba(OH)_2=5BaCl_2+Ba(IO_3)_2+6H_2O$;
5) $I_2+5Br_2+6H_2O=2HIO_3+10HBr$;
6) $3Cl_2+KI+6KOH=6KCl+KIO_3+3H_2O$;
7) $I_2+5H_2O_2=2HIO_3+4H_2O$;
8) $3Cl_2+2FeCl_3+16NaOH=2Na_2FeO_4+12NaCl+8H_2O$,
9) $3Br_2+2KCrO_2+8KOH=6KBr+2K_2CrO_4+4H_2O$;
10) $I_2+H_2SO_3+H_2O=2HI+H_2SO_4$.

12.33. Возможны реакции 1), 2).

12.35. 1) $2KMnO_4+16HCl=5Cl_2+2KCl+2MnCl_2+8H_2O$;
2) $MnO_2+4HCl=Cl_2+MnCl_2+2H_2O$;
3) $PbO_2+4HCl=Cl_2+PbCl_2+2H_2O$;
4) $Ca(ClO)_2+4HCl=2Cl_2+CaCl_2+2H_2O$;
5) $KClO_3+6HCl=3Cl_2+KCl+3H_2O$;
6) $K_2Cr_2O_7+14HCl=3Cl_2+2CrCl_3+2KCl+7H_2O$;
7) $10KBr+2KMnO_4+8H_2SO_4=5Br_2+6K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O$;
8) $6NaI+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=3I_2+3Na_2SO_4+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$.

12.41. В соответствии со значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем (стандартный потенциал кислорода можно использовать, так как парциальное давление кислорода в воздухе не очень сильно отличается от $1{,}013\cdot10^5$ Па)

$$2I^- - 2e = I_2 \qquad E^\circ = 0{,}54 \text{ В};$$
$$O_2+4H^++4e=2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}23 \text{ В}$$

иодоводородная кислота может окисляться кислородом воздуха.

12.52. В жидком фтороводороде могут протекать следующие процессы:

$HF+2HF=H_2F^++HF_2^-$; $\quad HClO_4+2HF=H_2ClO_4^++HF_2^-$;
$H_2SO_4+2HF=H_3SO_4^++HF_2^-$; $\quad HNO_3+2HF=H_2NO_3^++HF_2^-$.

12.55. В колбе объемом V л при нормальных условиях находится $\frac{36{,}5V}{22{,}4}$ г HCl, масса всего раствора $\left(1000V+\frac{36{,}5V}{22{,}4}\right)$ г, откуда массовая доля HCl составит 0,163 %. Массовая доля HCl в полученном растворе не зависит от объема колбы.

12.56. Приблизительно 730 К.

12.57. Понизится на 3,5 % от первоначального.

12.58. 427,9 кДж/моль.

12.60. Обозначим парциальные давления H_2 и паров I_2 в смеси через x Па:

$$K_P=\frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}\cdot P_{I_2}}=\frac{P_{HI}^2}{x^2}=808,$$

откуда $x=\frac{P_{HI}}{28{,}42}$. Если принять P_{HI} за некоторую условную единицу, то $P_{H_2}=P_{I_2}=\frac{1}{28{,}42}=0{,}0352$. Учитывая, что при диссоциации HI общее давление не изменяется, можно считать, что первоначально HI производил давление $1+0{,}0352+0{,}0352=1{,}0704$ условных единиц.

Относительно этого давления и можно рассчитать степень диссоциации HI, которая составит 6,58 %.

12.61. 60 % HF.

12.62. В растворе HF—2,1; в растворах HCl, HBr, HI—1.

12.63. 1,1.

12.64. В 10 раз.

12.65. Примерно в 65 раз.

12.66. Да.

12.67. В 1378 раз.

12.68. Связь N—Cl.

12.70. При определении формы частиц следует учесть тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома в молекуле и ионе: sp и sp^3 — Be; sp^2 и sp^3 — Al; sp^3d и sp^3d^2 — P.

12.77. Сравнить окислительно-восстановительные потенциалы систем:

$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$ $\quad E°=0{,}40$ В;

$Г_2+2e=2Г^-$ $\quad E°=2{,}87$ (F); 1,36 (Cl); 1,09 (Br); 0,54 (I).

В стандартных условиях реакции протекать не будут.

12.78. Бромид и иодид калия.

12.79. 1) $6I^-+2MnO_4^-+4H_2O=3I_2+2MnO_2+8OH^-$;

2) $6Br^-+2CrO_4^{2-}+16H^+=2Cr^{3+}+3Br_2+8H_2O$;

3) $2I^-+BiO_3^-+6H^+=I_2+Bi^{3+}+3H_2O$.

12.82. В молекуле Cl_2O валентный угол 110°, в молекуле F_2O — 103°.

12.84. 1) $2HgO+2Cl_2=Hg_2OCl_2+Cl_2O$;

2) $2KClO_3+H_2C_2O_4=2ClO_2+K_2CO_3+CO_2+H_2O$;

3) $2HClO_4+P_2O_5=2HPO_3+Cl_2O_7$;

4) $4ClO_2+2Ca(OH)_2=Ca(ClO_2)_2+Ca(ClO_3)_2+2H_2O$;

6) $ClO_2+O_3=ClO_3+O_2$.

12.91. 5) $6HClO_3+6Ag=5AgClO_3+AgCl+3H_2O$;

6) $18HClO_3+6Fe=5Fe(ClO_3)_3+FeCl_3+9H_2O$;

10) $4HClO_4+7C=2Cl_2+7CO_2+2H_2O$;

$HClO_4+2C=HCl+2CO_2$.

12.92. 4,5; 2,15; 2.

12.93. 0,316 %, pH 9,5.

12.98. По мере увеличения отрицательного заряда анионов, образующихся при ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, константа их собственной диссоциации резко уменьшается (сравните константы диссоциации ионов: $K_{H_4IO_6^-}=2{,}8\cdot10^{-2}$; $K_{H_3IO_6^{2-}}=5{,}4\cdot10^{-9}$; $K_{H_2IO_6^{3-}}=1{,}05\cdot10^{-15}$ и т. д.). Устойчивость таких ионов в растворе растет.

12.100. Ион IO_3^- имеет форму треугольной пирамиды (sp^3-гибридизация атомных орбиталей иода, на одной из которых содержится электронная пара); ион IO_4^- — форму тетраэдра (sp^3-гибридизация); ион IO_6^{5-} — октаэдра (sp^3d^2-гибридизация).

12.103. 1) $KClO_3+6HCl=KCl+3Cl_2+3H_2O$;

2) $3KClO_3+3H_2SO_4=3KHSO_4+HClO_4+2ClO_2+H_2O$;

3) $2KClO_3+H_2SO_4=K_2SO_4+2HClO_3$;

4) $2KClO_3+H_2C_2O_4=K_2CO_3+CO_2+2ClO_2+H_2O$;

5) $2KClO_3+H_2SO_4+H_2C_2O_4=K_2SO_4+2CO_2+2ClO_2+2H_2O$.

12.105. −4863,45 кДж.

12.108. Из бромата действием иода.

12.109. Вначале образуется свободный иод, который затем окисляется хлором до иодат-ионов.

12.111. Свободный иод.

12.115. 11) $NaClO_3+3MnO_2+6NaOH=3Na_2MnO_4+NaCl+3H_2O$,
12) $2NH_4ClO_4+4C=4CO+N_2+Cl_2+4H_2O$.

12.116. 1) $ClO_3^-+I^-=Cl^-+IO_3^-$;
2) $BrO_3^-+6Fe^{2+}+6H^+=6Fe^{3+}+Br^-+3H_2O$;
3) $ClO_3^-+S+H_2O=Cl^-+SO_4^{2-}+2H^+$;
4) $3ClO^-+2Cr^{3+}+10OH^-=2CrO_4^{2-}+3Cl^-+5H_2O$,
5) $2BrO_3^-+I_2=Br_2+2IO_3^-$;
6) $I^-+3H_2O_2=IO_3^-+3H_2O$.

12.117. 1) ClF_5, ClF_3, ClF; 2) IF, IF_3, IF_5, IF_7; 3) ClF_5, BrF_5, IF_5; 4) ICl, BrCl, FCl.

12.119. 168,59; 213,48; 174,55 кДж/моль.

12.120. 252 кДж/моль.

12.121. В растворе иодида калия протекает реакция $I_2+I^-=I_3^-$, за счет которой молекулы иода, связываясь в ионы I_3^-, переходят в раствор.

12.123. $ClF+H_2O=HF+HClO$; $3ClF_3+6H_2O=9HF+2HClO_3+HCl$; $ICl+H_2O=HCl+HIO$.

12.124. 1) $ClF+F_2=ClF_3$;
2) $ClF_3+NaF=Na[ClF_4]$;
3) $4ClF_3+2Al_2O_3=2Cl_2+4AlF_3+3O_2$;
4) $3BrF_3+6H_2O=2HBrO_3+HBr+9HF$;
5) $BrF_3+SbF_5=[BrF_2][SbF_6]$;
6) $BrF_5+3H_2O=HBrO_3+5HF$;
7) $IF_5+6NaOH=NaIO_3+5NaF+3H_2O$;
8) $IF_5+NaF=Na[IF_6]$;
9) $IF_7+6H_2O=H_5IO_6+7HF$.

13.6. Рассмотрим на примере кислорода:

$$\begin{array}{l} O+e=O^- + 142{,}12 \text{ кДж/моль } (1{,}48 \text{ эВ}) \\ + \; O^- + e = O^{2-} - 965{,}56 \text{ кДж/моль } (-7{,}3 \text{ эВ}) \\ \hline O+2e=O^{2-} - 823{,}46 \text{ кДж/моль } (-5{,}82 \text{ эВ}) \end{array}.$$

Из приведенных данных следует, что в газообразном состоянии ион O^- должен быть устойчивее, чем O^{2-}. Однако в кристаллических оксидах достаточно активных металлов (т. е. со сравнительно низкими энергиями ионизации) энергетически выгоднее существование структур $[Me^{2+}O^{2-}]$ или $[Me^+O^{2-}]$, чем $[Me^{2+}O^-]$ или $[Me^+O^-]$, из-за большей энергии кристаллической решетки. В случае оксидов металлов с большей энергией ионизации атомов велика доля ковалентности связи и отрицательный заряд на атоме кислорода меньше двух.

13.8. Вследствие большей величины атомного радиуса серы $p\pi-p\pi$ перекрывание между ее атомами меньше и резко снижается устойчивость кратных связей. В результате у атомов серы проявляется склонность к образованию двух σ-связей, что ведет к формированию цепей —S—S—. В таких цепях связь, по всей вероятности, не чисто одиночная (E_{S-S} в цепи составляет ~213 кДж/моль, в то время как E_{O-O} 138 кДж/моль). Упрочнение связи между атомами серы в цепи —S—S— возможно за счет дополнительного перекрывания $p\pi-d\pi$ по дативному механизму.

13.9. Кислород имеет молекулярную структуру (молекулы O_2) во всех трех агрегатных состояниях. Молекулы серы, селена, теллура и полония состава $Э_2$ образуются лишь в газообразном состоянии при

достаточно высокой температуре. При понижении температуры идут процессы конденсации. Например,

$$4S_2\ (г) = S_8\ (г) \qquad \Delta G^\circ \approx -420\ кДж;$$
$$S_8\ (г) = S_8\ (ромб) \qquad \Delta G^\circ \approx -270\ кДж/моль.$$

Объяснение с позиций структурной химии см. ответ 13.8

13.10. В молекулах O_2 неспаренные электроны находятся на разрыхляющих МО.

13.11. Из данных, приведенных в условии задачи, следует, что энтальпия процесса конденсации

$$S\ (г) \rightarrow S_2\ (г) \rightarrow S_4\ (г) \rightarrow S_8\ (г) \rightarrow S\ (т)$$

отрицательна, т. е. $\Delta H < 0$. Энтропия в ходе этого превращения уменьшается и $\Delta S < 0$. Учитывая, что в области сравнительно низких температур основную роль в определении направления процесса играет энтальпийный фактор, можно утверждать, что при охлаждении паров серы процесс конденсации термодинамически возможен. При повышении температуры, когда влияние энтропийного фактора в определении направления процесса становится преобладающим, термодинамически возможен переход твердой серы в газообразную.

13.12. При переходе от кислорода к сере энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия увеличивается не только за счет увеличения атомного радиуса элемента, но и за счет повышения числа атомов в молекулах (O_2 и S_8).

13.18. Для низкомолекулярных веществ, как правило, не характерно аморфное состояние, так как их молекулы, обладая большой подвижностью, при охлаждении легко изменяют свое первоначальное пространственное положение и образуют упорядоченную структуру. Молекулы высокомолекулярных веществ менее подвижны. Кроме того, при кристаллизации может изменяться форма молекул. Эти два обстоятельства, а также то, что высокомолекулярное вещество способно содержать молекулы различной длины, т. е. состоять из различного числа атомов, затрудняют кристаллизацию. Чтобы приведенные рассуждения применить к сере и селену, необходимо иметь в виду, что в расплаве эти вещества могут состоять из больших молекул (молекулярная масса серы достигает 1 500 000), которые сохраняются при быстром охлаждении расплава. Большие многоатомные молекулы серы менее устойчивы, чем молекулы селена, и могут превращаться в восьмиатомные. Поэтому сера кристаллизуется легче селена.

13.24. См. пояснение к вопросу 7.131.

13.26. 1) $4O_3 + PbS = PbSO_4 + 4O_2$;
2) $O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$;
3) $O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2$;
4) $3O_3 + 2CrCl_3 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 3O_2 + 5H_2O$;
5) $O_3 + MnO_2 + 2NaOH = Na_2MnO_4 + O_2 + H_2O$;
6) $Te + HClO_3 + 3H_2O = H_6TeO_6 + HCl$;
7) $3Se + 6NaOH = 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$;
8) $3S + 3Ba(OH)_2 = 2BaS + BaSO_3 + 3H_2O$;
9) $3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$;
10) $Po + 4H_2SO_4\ (конц) = Po(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$

13.35. Недостаток приведенного объяснения заключается в том, что оно исходит из допущения о существовании ионов O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-} в составе молекул гидридов, в то время как связи в этих молекулах полярны, а в случае H_2Te даже слабо полярны. Усиление кислотных свойств в направлении от H_2O к H_2Te можно объяснить тем,

что в этом ряду уменьшается прочность химических связей в молекулах и возрастает поляризуемость молекул

13.40. Типы реакций: замещения; гидролиза; образования гидратов за счет донорно-акцепторного взаимодействия; образования гидратов за счет ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей; окислительно-восстановительные.

13.42. См. пояснение к вопросу 7.133.

13.50. 1) $3BaO_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O_2$;
2) $H_2O_2 + 2NaI = I_2 + 2NaOH$;
3) $4H_2O_2 + PbS = PbSO_4 + 4H_2O$;
4) $Na_2O_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = Br_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$;
5) $3H_2O_2 + 2CrCl_3 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$;
6) $3H_2O_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O$;
7) $H_2O_2 + MgI_2 + H_2SO_4 = I_2 + MgSO_4 + 2H_2O$;
8) $3H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 7H_2O + K_2SO_4$;
9) $14H_2O_2 + As_2S_3 + 12NH_3 = 2(NH_4)AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$;
10) $H_2O_2 + O_3 = 2O_2 + H_2O$.

13.56. 3,7.

13.60. Гидролизуются Na_2S, Al_2S_3 и Cr_2S_3. Сульфиды цинка и свинца практически не гидролизуются, так как они менее растворимы, чем соответствующие гидроксиды.

13.63. Возможны: средняя, основная и кислая соли кислот H_2S, H_2CO_3.

13.64. См. пояснение к вопросу 8.188.

13.67. $Ag_2Se + 2NaNO_3 + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2SeO_3 + 2NO + Na_2SO_4 + H_2O$; $H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se$.

13.68. 1) $5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O$;
2) $3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 2CrCl_3 + 3S + 2KCl + 7H_2O$;
3) $2K_2Se + 2NaBiO_3 + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 2Se + 2K_2SO_4 + 6H_2O + Na_2SO_4$;
4) $Na_2Te + 4H_2SO_4\ (конц) = TeO_2 + 3SO_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O$;
5) $Na_2S + 2H_2SO_4\ (конц) = S + SO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$;
$Na_2S + 4H_2SO_4\ (конц) = 4SO_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O$;
6) $Al_2Te_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Te$.

13.69. Учесть изменение прочности связей Э—Э при переходе от кислорода к сере и от серы к селену и теллуру.

13.70. В первом случае в сильнокислой среде идет обменная реакция с образованием H_2S_n. Во втором случае в слабокислой среде идет разложение образующегося по обменной реакции H_2S_n с выделением свободной серы и H_2S.

13.72. 2) $2H_2S_2 + O_2 = 4S + 2H_2O$; $2H_2S_2 + 5O_2 = 4SO_2 + 2H_2O$;
3) $Na_2S_2 + SnS = Na_2SnS_3$;
4) $(NH_4)_2S_2 + 2H_2SO_4\ (конц) = 2S + SO_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$; $(NH_4)_2S_2 + 6H_2SO_4\ (конц) = 7SO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$;
5) $5Na_2S_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 15S + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$;
6) $3Na_2S_2 + 10NaClO_3 + 6H_2O = 3Na_2SO_4 + 10NaCl + 6H_2SO_4$;
7) $3(NH_4)_2S_5 + 32HNO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + 12H_2SO_4 + 32NO + 4H_2O$;
8) $Na_2S_5 + 16Cl_2 + 20H_2O = 2NaHSO_4 + 32HCl + 3H_2SO_4$;
9) $CaS_3 + 10KClO + 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2SO_4 + 10KCl$;
10) $BaS_4 + 13O_3 + 3H_2O = BaSO_4 + 3H_2SO_4 + 13O_2$.

13.73. Необходимо иметь в виду, что при переходе SeO_2 и TeO_2 из газообразного в концентрированное состояние идут полимеризационные процессы (образование цепей Э—О—Э), а при конденсации диоксида серы его мономерные молекулы сохраняются.

13.78. 1) $TeO_2+2KOH=K_2TeO_3+H_2O$;

2) $TeO_2+6HI=H_2[TeI_6]+2H_2O$;

3) $PoO_2+4HNO_3=Po(NO_3)_4+2H_2O$;

4) $3SO_2+2HNO_3+2H_2O=3H_2SO_4+2NO$;

5) $2SO_2+SeO_2=2SO_3+Se$;

6) $2H_2S+SO_2=3S+2H_2O$;

7) $SO_2+Br_2+2H_2O=H_2SO_4+2HBr$;

8) $5SO_2+2KMnO_4+2H_2O=2MnSO_4+K_2SO_4+2H_2SO_4$;

9) $3SO_2+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+H_2O$;

10) $4FeS_2+11O_2=2Fe_2O_3+8SO_2$.

13.80. $K\approx 10^6$.

13.82. Термодинамически реакция возможна.

13.85. Мерой сродства может служить величина ΔG° процесса.

13.86. 0,5 М; 1,1.

13.87. 1,57 %; 1,2.

13.93. В водных растворах кислых солей слабых кислот нужно учитывать два процесса — гидролиз аниона и его диссоциацию. Для количественной оценки следует сопоставить константу гидролиза и константу диссоциации иона:

$$K_{\text{гидр }HSO_3^-}=\frac{10^{-14}}{1{,}58\cdot 10^{-2}}=6{,}3\cdot 10^{-13},\ K_{\text{дис }HSO_3^-}=6{,}31\cdot 10^{-8},$$

среда слабокислая;

$$K_{\text{гидр }HS^-}=\frac{10^{-14}}{9\cdot 10^{-8}}=1{,}1\cdot 10^{-7},\ K_{\text{дис }HS^-}=1\cdot 10^{-14},$$

среда слабощелочная.

13.94. 2) $Na_2SO_3+2K_2S+3H_2SO_4=3S+Na_2SO_4+2K_2SO_4+3H_2O$;

3) $5K_2SO_3+2KMnO_4+3H_2SO_4=2MnSO_4+6K_2SO_4+3H_2O$;

4) $3H_2SeO_3+HClO_3=3H_2SeO_4+HCl$;

5) $H_2SeO_4+2HCl=H_2SeO_3+Cl_2+H_2O$;

6) $Na_2SeO_3+2SO_2+H_2O=Se+Na_2SO_4+H_2SO_4$;

7) $Na_2SeO_3+Cl_2+H_2O=Na_2SeO_4+2HCl$.

13.99. Реакции 1) — в сильно разбавленном и 2) — концентрированном водных растворах, 3) — процесс самоионизации в жидкой H_2SO_4, 4) и 5) — в неводных растворах.

13.105. 0,49 М; 0,98 н.; 0,503-моляльный.

13.106. 8,92 %; 1-моляльный; молярная доля H_2SO_4 0,0176 и т. д.

13.107. 55,5-моляльный; 50 мол. %.

13.108. 17,5 мл.

13.109. Определить плотность и содержание H_2SO_4 (в процентах) в исходном растворе. Вычислить необходимый объем концентрированной кислоты. В мерную колбу внести небольшое количество воды. Отмерить и внести в эту же колбу нужное количество $H_2SO_{4\text{конц}}$ и т. д.

13.110. HCl может окисляться, а HNO_3 восстанавливаться под действием реагентов смеси.

13.112. Молярная концентрация ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в суммарном растворе до момента выпадения осадка составит соответственно $\frac{10a\rho_1 A}{M_{BaCl_2}\cdot(A+B)}$ и $\frac{10b\rho_2 B}{M_{Na_2SO_4}\cdot(A+B)}$ моль/л. Допустим, что в осадок вы-

падает x моль/л ионов Ba^{2+} Согласно уравнению реакции

$$Ba^{2+}+SO_4^{2-}=BaSO_4,$$

будет выпадать и x моль/л ионов SO_4^{2-}. Остается в растворе $\left(\frac{10a\rho_1 A}{M_{BaCl_2}\cdot(A+B)}-x\right)$ моль/л ионов Ba^{2+} и $\left(\frac{10b\rho_2 B}{M_{Na_2SO_4}\cdot(A+B)}-x\right)$ моль/л ионов SO_4^{2-}. Их произведение должно удовлетворять соотношению

$$\left(\frac{10a\rho_1 A}{M_{BaCl_2}\cdot(A+B)}-x\right)\cdot\left(\frac{10b\rho_2 B}{M_{Na_2SO_4}\cdot(A+B)}-x\right)=ПР_{BaSO_4}.$$

Отсюда найдем x и выведем нужную формулу.

13.116. 1) $5H_2SO_4$ (конц) $+4Mg=4MgSO_4+H_2S+4H_2O$;
2) H_2SO_4 (конц) $+KCl=KHSO_4+HCl$;
3) $5H_2SO_4$ (конц) $+8KI=4I_2+H_2S+4K_2SO_4+4H_2O$;
4) $6H_2SeO_4+2Au=Au_2(SeO_4)_3+3SeO_2+6H_2O$,
5) $H_2SeO_4+2HCl=SeO_2+Cl_2+2H_2O$;
7) $TeO_2+H_2O_2+2H_2O=H_6TeO_6$;
8) $2H_2SeO_4+Zn=ZnSeO_4+SeO_2+2H_2O$.

13.117. Учесть возможность дегидратации, гидролиза в собственной кристаллизационной воде, окисления кислородом воздуха, термического разложения безводных сульфатов.

13.118. $ПР_{BaSO_3}>ПР_{BaSO_4}$. Значит, концентрация ионов Ba^{2+}, находящихся в равновесии с осадком $BaSO_3$, больше, чем концентрация этих ионов, находящихся в равновесии с осадком $BaSO_4$. Поэтому $BaSO_3$ можно перевести в $BaSO_4$, действуя раствором, содержащим ионы SO_4^{2-}. Рассмотрите также возможность перевода одного осадка в другой, включая промежуточную стадию растворения исходного вещества в кислоте.

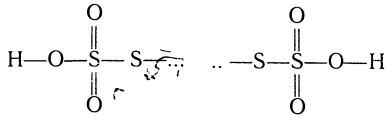
13.121. 1) $8Zn+5H_2S_2O_7=2H_2S+8ZnSO_4+3H_2O$;
2) $3Mg+2H_2S_2O_7=S+3MgSO_4+2H_2O$;
3) $3K_2S_2O_7+Al_2O_3=Al_2(SO_4)_3+3K_2SO_4$.

13.126. 1) $H_2SO_5+2KI=I_2+K_2SO_4+H_2O$,
2) $7K_2S_2O_8+K_2S_2+8H_2O=16KHSO_4$;
3) $K_2S_2O_8+K_2SO_3+H_2O=2KHSO_4+K_2SO_4$;
4) $H_2S_2O_8+CaBr_2=CaSO_4+Br_2+H_2SO_4$;
5) $Na_2S_2O_8+2FeSO_4=Na_2SO_4+Fe_2(SO_4)_3$.

13.127. 1) $5S_2O_8^{2-}+2Mn^{2+}+8H_2O=2MnO_4^-+10SO_4^{2-}+16H^+$;
2) $3S_2O_8^{2-}+2Cr^{3+}+7H_2O=Cr_2O_7^{2-}+6SO_4^{2-}+14H^+$,
3) $4HSO_5^-+S^{2-}=5SO_4^{2-}+4H^+$,
4) $3HSO_5^-+S_2O_4^{2-}+H_2O=5SO_4^{2-}+5H^+$,
5) $HSO_5^-+2Br^-+H^+=Br_2+SO_4^{2-}+H_2O$.

13.130. 1) $Na_2SO_3+S=Na_2S_2O_3$,
2) $2H_2S+4SO_2+6NaOH=3Na_2S_2O_3+5H_2O$,
3) $2Na_2S_2+3O_2=2Na_2S_2O_3$;
4) $Na_2S_2O_3+2HCl=S+SO_2+2NaCl+H_2O$,
5) $Na_2S_2O_3+4Cl_2+5H_2O=2NaHSO_4+8HCl$;
$Na_2S_2O_3+Cl_2+H_2O=Na_2SO_4+S+2HCl$;
6) $K_2S_2O_3+Br_2+5H_2O=2KHSO_4+8HBr$;
7) $2Na_2S_2O_3+I_2=Na_2S_4O_6+2NaI$

13.131. 1) $S_2O_3^{2-}+4ClO^-+2OH^-=2SO_4^{2-}+4Cl^-+H_2O$,
2) $5S_2O_3^{2-}+8MnO_4^-+14H^+=8Mn^{2+}+10SO_4^{2-}+7H_2O$;
3) $S_2O_3^{2-}+4S_2O_8^{2-}+5H_2O=10SO_4^{2-}+10H^+$.

13.133. 

13.136. 1) $Na_2S_2O_3+4H_2O_2=2NaHSO_4+3H_2O$;
2) $MnO_2+2SO_2=MnS_2O_6$,
3) $BaS_2O_6+H_2SO_4=BaSO_4+H_2S_2O_6$;
4) $Na_2S_2O_4+K_2Cr_2O_7+3H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+$
$+K_2SO_4+3H_2O$;
5) $K_2S_4O_6+7Cl_2+10H_2O=2KHSO_4+2H_2SO_4+14HCl$;
6) $Na_2S_5O_6+10O_3+4H_2O=2NaHSO_4+3H_2SO_4+10O_2$.

13.137. 1) $5S_4O_6^{2-}+14MnO_4^-+12H^+=14Mn^{2+}+20SO_4^{2-}+6H_2O$;
2) $S_4O_6^{2-}+9Zn+20H^+=4H_2S+9Zn^{2+}+6H_2O$;
3) $S_3O_6^{2-}+4Cl_2+12OH^-=3SO_4^{2-}+8Cl^-+6H_2O$;
4) $S_2O_4^{2-}+3ClO^-+H_2O=2SO_4^{2-}+3Cl^-+2H^+$.

13.143. Принять во внимание кинетические факторы.

13.145. Возможный эффект оценить с учетом реакции

$$2KMnO_4+5SO_2Cl_2+2H_2O=K_2SO_4+2MnSO_4+5Cl_2+2H_2SO_4$$

13.146. 1) $PCl_5+SO_2=SOCl_2+POCl_3$;
2) $SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2$;
3) $SO_3+HCl=HSO_3Cl$,
4) $H_2SO_4+PCl_5=HSO_3Cl+HCl+POCl_3$,
5) $2SeCl_2+3H_2O=H_2SeO_3+Se+4HCl$;
6) $TeI_4+2KI=K_2[TeI_6]$;
7) $PoCl_4+2KCl=K_2[PoCl_6]$.

14.9. См. пояснение к вопросу 13 8

14.11. Принять во внимание разную склонность азота и фосфора к образованию $p\pi$-связей, а следовательно, и кратных связей элемент — элемент, а также возможность π-дативного взаимодействия фосфор — фосфор.

14.15. Второй процесс, требующий упорядочения структуры со сложными молекулами P_n (черный фосфор — кристаллическое вещество), в стандартных условиях кинетически заторможен. Для его протекания требуются высокие температура и давление.

14.26. 1) $4P+3NaOH+3H_2O=3NaH_2PO_2+PH_3$;
2) $8P+10NH_4ClO_4=8H_3PO_4+5N_2+5Cl_2+8H_2O$;
3) $2P+4H_2O_2+2NaOH=Na_2H_2P_2O_6+4H_2O$,
4) $2As+3H_2SO_4$ (крепк) $=As_2O_3+3SO_2+3H_2O$;
5) $2As+5NaClO+3H_2O=2H_3AsO_4+5NaCl$;
6) $6As+5K_2Cr_2O_7+20H_2SO_4=6H_3AsO_4+5Cr_2(SO_4)_3+$
$+5K_2SO_4+11H_2O$;
7) $2Sb+5Br_2+12KOH=2K[Sb(OH)_6]+10KBr$,
8) $2Bi+6H_2SO_4=Bi_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$.

14.31. 794.

14.36. 3,85 %, 2,2 М. Плотность 25%-ного раствора аммиака найти в справочнике, плотность полученного раствора принять равной 1

14.37. 11,28.

14.38. 11.

14.39. От 11,6 до 11,5.

14.40. 0,96 г

14.46. Учесть возможность образования в концентрированном рас-

творе NH_3 аммиачных комплексов ряда металлов, в сильно разбавленном растворе NH_3 может не достигаться ПР гидроксида металла.

14.52. Рассмотреть возможность восстановления серебра, образования его гидроксида (точнее, Ag_2O, так как AgOH быстро распадается) и координационных соединений в растворе (ион Ag^+ — хороший комплексообразователь).

14.53. 0,48.

14.54. Учесть, что радиусы ионов NH_4^+, K^+ и Rb^+ близки (равны соответственно 0,148; 0,133; 0,148 нм).

14.60 4,83.

14.61. 0,0074 %.

14.64. 6) $8NH_3+CaCl_2=CaCl_2\cdot 8NH_3$;

7) $2CoCl_2+H_2O_2+10NH_3+2NH_4Cl=2[Co(NH_3)_6]Cl_3+2H_2O$;

8) $2NH_3+CaOCl_2=N_2H_4+CaCl_2+H_2O$;

9) $10PH_3+16KMnO_4+9H_2SO_4=5Mn_3(PO_4)_2+8K_2SO_4+MnSO_4+24H_2O$;

10) $4P+3KOH+3H_2O=3KH_2PO_2+PH_3$;

11) $3PH_4I+7HClO_3=3H_3PO_4+3HIO_3+7HCl$;

12) $3SbH_3+4KClO_3+3KOH+3H_2O=3K[Sb(OH)_6]+4KCl$;

13) $AsH_3+4Br_2+11KOH=K_3AsO_4+8KBr+7H_2O$.

14.71. 9,5; 10,6.

14.79. 1) $10NH_2OH+2KMnO_4+3H_2SO_4=5N_2+2MnSO_4+K_2SO_4+18H_2O$;

2) $6NH_2OH\cdot HCl+K_2Cr_2O_7+2HCl=2CrCl_3+3N_2+2KCl+13H_2O$;

3) $2NH_2OH+2Ti_2(SO_4)_3+2H_2O=4TiOSO_4+(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$;

4) $N_2H_4\cdot H_2SO_4+2K_2S_2O_8+6KOH=N_2+5K_2SO_4+6H_2O$;

5) $3N_2H_4\cdot HCl+2K_2Cr_2O_7+13HCl=4CrCl_3+3N_2+4KCl+14H_2O$;

6) $N_2H_4+4K_3[Fe(CN)_6]+4KOH=4K_4[Fe(CN)_6]+N_2+4H_2O$;

7) $N_2H_4+HNO_2=HN_3+2H_2O$;

8) $3N_2H_4+2K_2Cr_2O_7+8H_2SO_4=2Cr_2(SO_4)_3+3N_2+2K_2SO_4+14H_2O$;

9) $3HN_3+Mg=Mg(N_3)_2+N_2+NH_3$;

10) $10HN_3+2KMnO_4+3H_2SO_4=15N_2+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$.

14.80. 1) $2NH_3OH^++Br_2=N_2+2Br^-+2H_2O+4H^+$;

2) $3N_2H_5^++2ClO_3^-=3N_2+2Cl^-+6H_2O+3H^+$;

3) $NH_3OH^++Sn^{2+}+2H^+=NH_4^++Sn^{4+}+H_2O$;

4) $HN_3+Zn+3H^+=Zn^{2+}+N_2+NH_4^+$.

14.87. $7{,}6\cdot 10^{-3}$.

14.93. 6717 кДж. Сильная экзотермичность процесса сочетается с выделением большого количества газообразных продуктов.

14.94. 33,3 %; $0{,}5\cdot 10^5$ Па.

14.99. $FeSO_4+NO=FeSO_4\cdot NO$;

$2FeSO_4+NO_2+H_2O=2FeOHSO_4+NO$.

14.101. В стандартных условиях эта реакция имеет высокую энергию активации. При высокой температуре $\Delta G^\circ>0$, так как $\Delta S^\circ<0$, и реакция термодинамически невозможна.

14.103. Установлено, что уже при температуре, несколько превышающей комнатную, а в ряде случаев и при комнатной, молекулярный

азот способен вступать в химические реакции. Он может входить как лиганд в координационную сферу некоторых d-металлов и реагировать с отдельными соединениями таких металлов в низких степенях их окисления, восстанавливаясь до гидразина, аммиака или азоторганических соединений. При гидролизе последних может получаться аммиак и гидразин.

14.104. $4V(OH)_2+N_2+4H_2O=4V(OH)_3+N_2H_4$;
$6V(OH)_2+N_2+6H_2O=6V(OH)_3+2NH_3$.

14.113. Первая схема характеризует процесс самоионизации HNO_3, вторая — диссоциации в концентрированном и третья — разбавленном водных растворах. Реакции 3), 4), 5) возможны в отсутствие воды.

14.115. $NO_2^+ + H_2O = NO_3^- + 2H^+$.

14.117. 1) $N_2H_5^+$; 2) NH_4^+ и NO_3^-; 3) NO_3^-.

14.121. Электронную структуру можно описать, используя представления теории МО.

14.122. Учесть, что $NOClO_4$ — ионное соединение.

14.125. $Mn(NO_3)_2=MnO_2+2NO_2$.

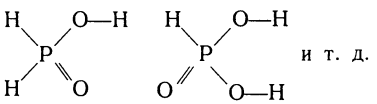
14.127. Учесть наличие у атомов азота незадействованной электронной пары, полярность молекул, заряд ионов.

14.128. 1) $NO+KMnO_4=MnO_2+KNO_3$;
2) $2NO+4CrCl_2+4HCl=N_2+4CrCl_3+2H_2O$;
5) $16HNO_3+3Cu_2S=3CuSO_4+3Cu(NO_3)_2+10NO+8H_2O$;
6) $2KNO_3+3C+S=N_2+3CO_2+K_2S$;
7) $NaNO_3+MnO_2+2KOH=K_2MnO_4+NaNO_2+H_2O$;
9) $KNO_2+3Zn+5KOH+5H_2O=NH_3+3K_2[Zn(OH)_4]$;
10) $NaNO_2+PbO_2+H_2SO_4=NaNO_3+PbSO_4+H_2O$.

14.129. Ответ можно дать, учитывая способность или неспособность атомов элементов ряда N — Bi к образованию $p\pi$-связей в молекулах $Э_2O_3$ и нарастание степени ионности связи Э — O по ряду N — Bi, в результате чего меняется тип структуры и Bi_2O_3 имеет координационную решетку.

14.133. H_3PO_4.

14.134. Для фосфора характерно координационное число 4 и образование за счет $d\pi$-перекрывания одной π-связи ($p\pi$-связи для фосфора нестабильны). С учетом этого можно написать структурные формулы кислот:



и т. д.

Согласно структурным формулам, H_3PO_2 — одноосновная, H_3PO_3 — двухосновная кислоты и далее.

14.138. Данные задачи позволяют вычислить молярную массу эквивалента. Она равна молярной массе, следовательно, кислота одноосновна.

14.142. 1,4.

14.143. 1,35.

14.150. См. ответ к вопросу 8.200.

14.152. $Ca_3(PO_4)_2$.

14.154. 1) $2NaBiO_3+4NaI+6H_2SO_4=Bi_2(SO_4)_3+2I_2+3Na_2SO_4+6H_2O$;

2) $NaBiO_3+6HCl$ (конц) $=BiCl_3+Cl_2+NaCl+3H_2O$;
3) $2NaBiO_3+8HCl$ (разб) $=2BiCl_3+O_2+2NaCl+4H_2O$,
4) $2NaBiO_3+8HNO_3=2Bi(NO_3)_3+O_2+2NaNO_3+4H_2O$.

14.156. 1) $H_2PO_2^-+2Cu^{2+}+6OH^-=PO_4^{3-}+2Cu+4H_2O$;
2) $6P+5IO_3^-+18OH^-=6PO_4^{3-}+5I^-+9H_2O$;
3) $HPO_3^{2-}+H_2SO_4=HPO_4^{2-}+SO_2+H_2O$;
4) $HPO_3^{2-}+Hg^{2+}+H_2O=HPO_4^{2-}+Hg+2H^+$;
5) $3PCl_3+ClO_3^-+9H_2O=3PO_4^{3-}+10Cl^-+18H^+$;
6) $AsH_3+2Au^{3+}+9OH^-=AsO_3^{3-}+2Au+6H_2O$;
7) $2AsO_4^{3-}+5S^{2-}+16H^+=As_2S_5+8H_2O$;
8) $4I^-+H_2Sb_2O_7^{2-}+12H^+=2I_2+2Sb^{3+}+7H_2O$;
9) $Bi+NO_3^-+4H^+=Bi^{3+}+NO+2H_2O$;
10) $3BiO_3^-+2Cr^{3+}+4H^+=3Bi^{3+}+Cr_2O_7^{2-}+2H_2O$;
11) $AsO_3^{3-}+I_2+H_2O=AsO_4^{3-}+2I^-+2H^+$;
12) $Bi^{3+}+Br_2+6OH^-=BiO_3^-+3H_2O+2Br^-$.

14.163. $KCl\cdot 2BiCl_3$; $KCl\cdot BiCl_3$; $2KCl\cdot BiCl_3$; $3KCl\cdot BiCl_3$.

14.173. Различная растворимость сульфидов полония и висмута.

14.175. 1) $As_2S_3+7O_2+6H_2O=2H_3AsO_4+3H_2SO_4$,
2) $3As_2S_3+28HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+9H_2SO_4+28NO$;
3) $As_2S_3+14H_2O_2+12NH_3=3(NH_4)_2SO_4+2(NH_4)_3AsO_4+8H_2O$.

14.178. Тип химической связи.

14.181. В системе Cd—Bi образуется эвтектика; Mg—Sb — соединение определенного состава; Sb—Bi — непрерывный ряд твердых растворов.

15.4. Учесть влияние у атомов кремния вакантных $3d$-орбиталей.

15.5. Начиная с кремния не характерно образование устойчивых $p\pi$-связей.

15.7. Учесть, что для кремния допускается $d\pi$-$p\pi$-связывание за счет вакантных $3d$-атомных орбиталей кремния и неподеленных электронных пар атомов кислорода и галогенов по дативному механизму.

15.14. В молекуле C_2 атомы углерода валентно и координационно ненасыщены. Такие молекулы склонны к образованию кластеров C_n, состоящих из большого числа атомов. При переходе углерода из парообразного состояния в конденсированное идет дальнейший процесс образования химических связей C—C. В структуре твердого углерода все атомы валентно насыщены.

15.19. Примеси атомов Sb, P, Se, имеющих больше валентных электронов, чем атомы Ge, обусловливают появление электронной проводимости. Примеси атомов In и Ga, имеющие меньше валентных электронов, чем атомы Ge, вызывают дырочную проводимость.

15.20. В соответствии с правилом изоморфизма твердые растворы могут образовывать кремний и германий.

15.24. При окислении кремния в кислых растворах на его поверхности образуется плотная пленка SiO_2, препятствующая дальнейшей реакции. В растворе щелочи продукты окисления Si переводятся в растворимое состояние. Высокую чувствительность Si к действию щелочей можно объяснить влиянием вакантных $3d$-орбиталей атомов Si.

15.25. $3Si+18HF+4HNO_3=3H_2[SiF_6]+4NO+8H_2O$. Плавиковая кислота снимает оксидную пленку, которая образуется при окислении кремния азотной кислотой.

15.26. $C+4HNO_3$ (конц) $=CO_2+4NO_2+2H_2O$;

$Ge+4HNO_3$ (конц) $=H_2GeO_3$ $(GeO_2\cdot nH_2O)+4NO_2+H_2O$,

$Sn+8HNO_3$ (конц) $\overset{0\ ^\circ C}{=}Sn(NO_3)_4+4NO_2+4H_2O$;

$Sn+4HNO_3$ (конц) $\overset{t}{=}H_2SnO_3$ $(SnO_2\cdot nH_2O)+4NO_2+H_2O$;

$4Sn+10HNO_3$ (разб) $=4Sn(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$;

$Pb+4HNO_3$ (конц) $=Pb(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$.

15.27. Учесть малую растворимость образующихся солей и возможность их растворения при увеличении концентрации кислот за счет реакций $PbCl_2+2HCl=H_2[PbCl_4]$; $PbSO_4+H_2SO_4=Pb(HSO_4)_2$ и т. д.

15.29. 1) $3Ge+2KClO_3+6KOH=3K_2GeO_3+2KCl+3H_2O$;

2) $Ge+2NaOH+2H_2O_2=Na_2[Ge(OH)_6]$;

3) $Sn+2KOH+2H_2O=K_2[Sn(OH)_4]+H_2$;

4) $Pb+2KOH+2H_2O=K_2[Pb(OH)_4]+H_2$;

5) $3Ge+4HNO_3+12HCl=3GeCl_4+4NO+8H_2O$;

6) $3Sn+4HNO_3+18HCl=3H_2[SnCl_6]+4NO+8H_2O$;

7) $Pb+3H_2SO_4$ (конц) $=Pb(HSO_4)_2+SO_2+2H_2O$.

15.30. Можно использовать магний и алюминий.

15.34. Учесть, что связи C—H, Si—H, P—H практически неполярны, и поэтому для метана, силана и фосфина характерно лишь дисперсионное взаимодействие.

15.35. Связь C—H почти неполярна и обладает относительно малой поляризуемостью (поскольку малы радиусы атомов C и H), поэтому под влиянием молекул воды не происходит отщепление ионов H^+ от молекулы CH_4. Отсутствие свободных электронных пар и незаполненных орбиталей на внешнем электронном слое атома углерода в молекуле метана делает невозможным участие этих молекул в образовании донорно-акцепторных связей, что могло бы привести к связыванию ионов водорода из воды, как это происходит при взаимодействии аммиака и воды.

15.40. Термодинамически возможна реакция 2)

15.41. 801,76 и 1431,2 кДж/моль.

15.42. 1) $SiH_4+3H_2O=4H_2+H_2SiO_3$ $(SiO_2\cdot nH_2O)$;

2) $Si_2H_6+6H_2O=7H_2+2H_2SiO_3$ $(SiO_2\cdot nH_2O)$;

3) $C_2H_2+2KMnO_4+3H_2SO_4=2CO_2+K_2SO_4+2MnSO_4+4H_2O$;

4) $GeH_4+8AgNO_3+3H_2O=8Ag+8HNO_3+H_2GeO_3$ $(GeO_2\cdot nH_2O)$.

15.44. Молекулы CO и N_2 изоэлектронны:

$$[KK(\sigma_{2s}\text{ св})^2(\sigma_{2s}\text{ разр})^2(\pi_{2p_y2p_z}\text{ св})^4(\sigma_{2p_x}\text{ св})^2];$$

кратность связи в них одинакова (3), атомы углерода, азота и кислорода близки по размерам (их атомные радиусы 0,077; 0,070 и 0,066 нм).

15.46. Пример реакций взаимодействия карбонила с кислотой:

$Cr(CO)_6+6HNO_3$ (конц) $=Cr(NO_3)_3+6CO+3NO_2+3H_2O$;

$Fe(CO)_5+H_2SO_4=FeSO_4+5CO+H_2$.

15.47. В молекулах карбонилов между атомом металла и молекулой CO допускается образование не только σ-связей Me←CO, но и π-связей Me→CO за счет неподеленных электронных пар металла и разрыхляющих молекулярных орбиталей CO.

15.49. 1) $HCOOH\xrightarrow{H_2SO_4}CO+H_2O$,

2) $H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$;

3) $K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO + 2K_2SO_4$.

15.52. ~ 9600 кДж/м^3

15.53. 1071,8 кДж/моль.

15.62. Учесть возможность образования основных солей (см. пояснение к вопросу 8.210).

15.63. $Me_2(CO_3)_n$, $xMe_2(CO_3)_n \cdot yMe(OH)_n$, $Me(OH)_n$.

15.68. 11,7.

15.69. 9,7.

15.71. pH$>$7, так как $K_{NH_4^+} > K_{HCO_3^-}$.

15.72. $\sim 2 \cdot 10^4$ л.

15.74. SiO_2 представляет собой полимер с трехмерной структурой, и его плавление должно сопровождаться диссоциацией химических связей. Твердая углекислота образует молекулярные кристаллы.

15.76. Пояснение к аналогичному вопросу относительно B_2O_3 см. в 7.119.

15.86—15.88. Вычислить ΔH, ΔS и ΔG в стандартных условиях. Учитывая знак ΔH и ΔS, оценить, как будет изменяться ΔG с повышением температуры. Учесть влияние температуры на скорость реакции и термическую устойчивость веществ (например, константа термической диссоциации NH_3 уже при 500 K имеет порядок $\sim 10^5$).

15.90. Реакции 2), 6), 8).

15.91. Нагревание на воздухе SnO выше 500 °C ведет к окислению его до SnO_2. В инертной атмосфере выше этой температуры SnO диспропорционирует на SnO_2 и Sn.

15.92. 1) $Pb(NO_3)_2 + NaClO + 2NaOH = PbO_2 + NaCl + 2NaNO_3 + H_2O$;

2) $Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2O_2 = PbO_2 + 4NaOH$;

3) $PbO + CaOCl_2 = PbO_2 + CaCl_2$;

4) $Pb_3O_4 + 2NaClO = 3PbO_2 + 2NaCl$;

5) $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$;

6) $Na_2[PbCl_6] + 2H_2O = PbO_2 + 2NaCl + 4HCl$;

7) $Na_2[Pb(OH)_6] + CO_2 = PbO_2 + Na_2CO_3 + 3H_2O$;

8) $Pb_3O_4 + 4HNO_3$ (разб) $= PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.

15.93. Реакции 1), 2), 4).

15.101. Да.

15.107. 1) $Na_2PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2NaCl + 2H_2O$;

$Na_2PbO_2 + 4HCl$ (конц) $\overset{\text{на холоде}}{=} Na_2[PbCl_4] + 2H_2O$;

2) $Na_2PbO_3 + 6HCl$ (конц) $= PbCl_2 + Cl_2 + 2NaCl + 3H_2O$;

$Na_2PbO_3 + 6HCl$ (конц) $\overset{\text{на холоде}}{=} Na_2[PbCl_6] + 3H_2O$;

3) $3Na_2SnO_2 + 2Bi(OH)_3 + 6H_2O = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$;

4) $Na_2SnO_2 + Cl_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2NaCl$;

6) $Sn^{2+} + ClO^- + 4OH^- + H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-} + Cl^-$;

7) $Pb^{2+} + S_2O_8^{2-} + 4OH^- = PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$;

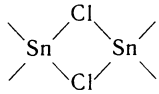
8) $Pb^{2+} + Cl_2 + 4OH^- = PbO_2 + 2Cl^- + 2H_2O$;

$Pb^{2+} + Cl_2 + 6OH^- = [Pb(OH)_6]^{2-} + 2Cl^-$;

9) $2Pb_3O_4 + 6H_2SO_4 = 6PbSO_4 + O_2 + 6H_2O$.

15.111. $-0{,}11$ В.

15.117. Хлориды типа $ЭГ_4$ — молекулярные, типа $ЭГ_2$ — ионные или полимерные вещества. Так, кристаллы $SnCl_2$ содержат группировки



15.121. 1) $3SnCl_2+KClO_3+12KOH+3H_2O=3K_2[Sn(OH)_6]+7KCl$;
2) $SnCl_2+NaBiO_3+8HCl=H_2[SnCl_6]+BiCl_3+NaCl+3H_2O$;
3) $2SnCl_2+2Cl_2+6KOH=K_2[SnCl_6]+K_2[Sn(OH)_6]+2KCl$;
4) $SnCl_2+NH_2OH\cdot H_2O+4NaOH=Na_2[Sn(OH)_6]+NH_3+2NaCl$;
5) $2SnCl_2+4H_2SO_4=SnCl_4+Sn(SO_4)_2+2SO_2+4H_2O$;
6) $SnCl_2+HgCl_2=SnCl_4+Hg$,
$SnCl_2+2HgCl_2=SnCl_4+Hg_2Cl_2$;
8) $SnCl_4+Na_2CO_3+H_2O=H_2SnO_3(SnO_2\cdot nH_2O)+2CO_2+4NaCl$.

15.127. 2) $Na_2[SiF_6]+H_2SO_4=SiF_4+Na_2SO_4+2HF$;
3) $SnCl_4+2HCl=H_2[SnCl_6]$;
4) $SnCl_2+2HNO_2+4HCl=H_2[SnCl_6]+2NO+2H_2O$;
5) $PbCl_2+Cl_2+2HCl=H_2[PbCl_6]$;
6) $K_2SnO_3+8HCl=H_2[SnCl_6]+2KCl+3H_2O$;
7) $H_2[SnCl_6]+8KOH=K_2[Sn(OH)_6]+6KCl+2H_2O$.

15.129. Реакции 1), 2), 4), 6), 8), если использовать концентрированную HCl и охлаждать реакционную смесь.

15.130. Учесть влияние энтропийного фактора ($\Delta S>0$).

15.132. Реакции 1) и 2).

15.134. В кислых растворах предотвращается гидролиз ионов Sn^{2+} и Sn^{4+}.

15.135. 1) $CS_2+6NaOH=Na_2CO_3+2Na_2S+3H_2O$;
2) $CS_2+K_2S=K_2CS_3$;
3) $Na_2CS_3+2HCl=2NaCl+H_2CS_3$;
4) $GeS+10HNO_3=H_2GeO_3(GeO_2\cdot nH_2O)+H_2SO_4+10NO_2+3H_2O$;
5) $GeS+(NH_4)_2S_2=(NH_4)_2GeS_3$;
6) $2Sn+7S+2Na_2CO_3=2Na_2SnS_3+SO_2+2CO_2$;
7) $2SnS+5S+2Na_2CO_3=2Na_2SnS_3+SO_2+2CO_2$;
8) $6SnS+6K_2S+3O_2+6H_2O=4K_2SnS_3+2K_2[Sn(OH)_6]$;
9) $Na_2SnS_3+CO_2+H_2O=SnS_2+Na_2CO_3+H_2S$;
10) $H_2[SnCl_6]+2H_2S=SnS_2+6HCl$;
11) $Na_2SnS_3+2HCl=2NaCl+SnS_2+H_2S$;
12) $SnS+10HNO_3\ (конц)=H_2SnO_3(SnO_2\cdot nH_2O)+H_2SO_4+10NO_2+3H_2O$;
13) $PbS+4H_2O_2=PbSO_4+4H_2O$;
14) $PbS+2H_2SO_4\ (конц)=PbSO_4+SO_2+S+2H_2O$;
15) $PbS+8HNO_3\ (конц)=PbSO_4+8NO_2+4H_2O$;
16) $3PbS+8HNO_3\ (разб)=3Pb(NO_3)_2+3S+2NO+4H_2O$.

15.141. 4,86 г.

15.142. Возможна реакция $CN^-+CO_2+H_2O=HCN+HCO_3^-$.

15.143. Образование за счет водородных связей линейных полимерных структур $\cdots H—C\equiv N\cdots H—C\equiv N\cdots$ рассматривается как предпосылка «миграции протона» — внутримолекулярного перемещения его от атома углерода к атому азота. В результате возникает равновесие $H—C\equiv N \rightleftarrows H—N\equiv C$ двух таутомерных форм HCN.

15.144. Наличие неподеленных электронных пар у атомов, малые размеры иона, большая плотность отрицательного заряда иона.

15.145. Учесть возможность совместного гидролиза и комплексообразования

15.146. 1,1 %; 11,1.

15.147. 1,4 раза.

15.148. 2) $CO(NH_2)_2+3KNO_3=N_2+3KNO_2+CO_2+2H_2O$,

3) $3C_2H_5OH+4KMnO_4=3CH_3COOK+4MnO_2+4H_2O+KOH$;

4) $5C_6H_{12}O_6+24KMnO_4+36H_2SO_4=12K_2SO_4+24MnSO_4+30CO_2+66H_2O$,

5) $5C_3H_7OH+18KMnO_4+27H_2SO_4=15CO_2+9K_2SO_4+18MnSO_4+47H_2O$:

6) $5H_2C_2O_4+2KMnO_4+3H_2SO_4=2MnSO_4+10CO_2+8H_2O+K_2SO_4$,

7) $C_3H_7OH+3K_2Cr_2O_7+12H_2SO_4=3CO_2+3Cr_2(SO_4)_3+3K_2SO_4+16H_2O$;

8) $3HCOONa+2KMnO_4=2MnO_2+Na_2CO_3+NaHCO_3+K_2CO_3+H_2O$.

15.154. Mg_2Pb.

16.10. Атомы бора в молекуле B_2 валентно и координационно ненасыщены. Поэтому при конденсации паров возможно образование новых химических связей — происходит процесс полимеризации.

16.11. Учесть возможность образования боридов металлов и карбида бора в процессе восстановления.

16.12. Водородные связи между молекулами BH_3 возникать не могут, так как атомы бора не имеют неподеленных электронных пар и не несут эффективного отрицательного заряда.

16.14. В молекулах $BГ_3$ за счет вакантных p-орбиталей атомов бора осуществляется дополнительное $p\pi$-связывание между атомами бора и галогена, что понижает по сравнению с BH_3 электронодефицитность молекул $BГ_3$.

16.15. В неводном растворе.

16.16. 2239,4; 1426,9; 2561,9 кДж/моль (в расчете на образование кристаллических B_2O_3 и SiO_2).

16.17. $B_2H_6+6H_2O=2H_3BO_3+6H_2$;

$Na[BH_4]+4H_2O=NaOH+H_3BO_3+4H_2$.

16.18. Трудность кристаллизации обусловлена тем, что B_2O_3 представляет собой трехмерный полимер.

16.31. Попытка заместить в B_2H_6 более 4 атомов водорода радикалами CH_3 ведет к распаду молекулы, так как это потребовало бы замещения атомов водорода, связанных в молекуле трехцентровыми связями (радикалы CH_3 трехцентровых связей не образуют). Поэтому соединение $B_2H(CH_3)_5$ нестабильно. Ионы $[BH_4]^-$ медленно разлагаются водой, и поэтому соединение $[H_3O][BH_4]$ также неустойчиво.

16.32. 1) $2B+2KOH+3H_2O_2=2KBO_2+4H_2O$;

2) $B+HNO_3+H_2O=H_3BO_3+NO$,

3) $2B+6Ce(SO_4)_2+6H_2O=3Ce_2(SO_4)_3+2H_3BO_3+3H_2SO_4$;

4) $B+AuCl_3+3H_2O=Au+H_3BO_3+3HCl$;

5) $B_2H_6+6Cl_2=2BCl_3+6HCl$,

6) $B_2H_6+2K_2Cr_2O_7+8H_2SO_4=2Cr_2(SO_4)_3+2H_3BO_3+2K_2SO_4+8H_2O$,

7) $3B_4H_{10}+22KMnO_4=22MnO_2+12KBO_2+10KOH+10H_2O$,

8) $Na[BH_4]+H_2SO_4+3H_2O=NaHSO_4+H_3BO_3+4H_2$,

9) $B_2O_3+3C+3Cl_2=2BCl_3+3CO$;
10) $B_2Cl_4+HClO+5H_2O=2H_3BO_3+5HCl$;
11) $K[BF_4]+3Na=KF+3NaF+B$.

16.34. 3671 кДж.

16.35. $2Al+3CO_2=Al_2O_3+3CO$ $\Delta H^\circ_{298}=-493{,}65$ кДж;
$4Al+3CO_2=2Al_2O_3+3C$ $\Delta H^\circ_{298}=-2167{,}32$ кДж.

16.41. $Li[AlH_4]+4H_2O=LiOH+Al(OH)_3+4H_2$.

16.48. Неудачно подобран реагент для осаждения $Al(OH)_3$: осаждение начинается при pH ~ 5, а при pH ~ 10 начинается образование гидроксоалюмината. В качестве осадителя рекомендуется NH_3.

16.50. Вычислив концентрацию ионов OH^- в таком растворе (исходя из значения $ПР_{Al(OH)_3}$), получим $[OH^-]=3{,}7\cdot10^{-9}$, т. е. концентрация меньше концентрации гидроксильных ионов, образующихся при диссоциации воды, и существенно не влияет на pH раствора Среда нейтральная.

16.52. Безводный хлорид алюминия состоит из мономерных молекул в парах при достаточно высокой температуре, из димерных молекул — в парах при более низкой температуре. Ионную решетку имеет кристаллический $AlCl_3\cdot6H_2O$.

16.53. 335,2 кДж/моль в расчете, что растворяется в большом количестве воды.

16.54. Учесть возможность образования вследствие гидролиза основных солей и оксохлоридов.

16.55. Соединения Al (I) устойчивы лишь при высокой температуре.

16.58. Учесть возможность совместного гидролиза солей.

16.61. 1) $Al+KNO_3+2KOH+2H_2O=NO+K_3[Al(OH)_6]$;
2) $AlN+3KOH+3H_2O=K_3[Al(OH)_6]+NH_3$;
4) $Al_4C_3+12KOH+12H_2O=4K_3[Al(OH)_6]+3CH_4$

16.62. Имеются в виду N, B, P, S, Al.

16.63. При взаимодействии таллия с водой образуется не $Tl(OH)_3$, а растворимый гидроксид TlOH, $E^\circ_{Tl^+/Tl}=-0{,}34$ В.

16.64. Учесть разную склонность к образованию гидроксокомплексов.

16.65. Учесть возможную валентность, близкие атомные радиусы элементов и их склонность к образованию катионов.

16.68. В 0,15 л.

16.69. Рассмотрим возможные процессы:
$In\ (т)+3Tl^+\ (р)=3Tl\ (т)+In^{3+}\ (р)$;
$In\ (т)+Tl^+\ (р)=Tl\ (т)+In^+\ (р)$;
$2In\ (т)+In^{3+}\ (р)=3In^+\ (р)$

с учетом электродного потенциала таллия $E^\circ_{Tl^+/Tl}=-0{,}34$ В и потенциалов индия $E^\circ_{In^+/In}=-0{,}139$ В; $E_{In^{3+}/In}=E^\circ_{In^{3+}/In}+\dfrac{0{,}059}{3}\lg10^{-3}=-0{,}4$ В и $E_{In^{3+}/In^+}=E^\circ_{In^{3+}/In^+}+\dfrac{0{,}059}{2}\lg10^{-3}=-0{,}53$ В.

Из сопоставления величин электродных потенциалов следует, что возможен лишь первый процесс

16.70. 2) $2TlCl_3+3H_2S=Tl_2S+2S+6HCl$;
3) $5Tl_2SO_4+4KMnO_4+16H_2SO_4=5Tl_2(SO_4)_3+2K_2SO_4+4MnSO_4+16H_2O$;
6) $3Tl+4HNO_3\ (разб)=3TlNO_3+NO+2H_2O$;
7) $Tl+6HNO_3\ (конц)=Tl(NO_3)_3+3NO_2+3H_2O$.

17.14. $4Li+O_2=2Li_2O$; $2K+O_2=K_2O_2$;
$2Li+2H_2O=2LiOH+H_2$; $K+O_2=KO_2$;
$6Li+N_2=2Li_3N$; $2K+2H_2O=2KOH+H_2$;
$Li_2O+H_2O=2LiOH$; $K_2O_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2$;
$Li_2O+CO_2=Li_2CO_3$; $2KO_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2+O_2$;
$2LiOH+CO_2=Li_2CO_3+H_2O$;
$2KOH+CO_2=K_2CO_3+H_2O$;
$LiOH+CO_2=LiHCO_3$; $KOH+CO_2=KHCO_3$;
$Li_3N+3H_2O=3LiOH+NH_3$;
$2K_2O_2+2CO_2=2K_2CO_3+O_2$;
$4KO_2+2CO_2=2K_2CO_3+3O_2$.

17.16. Учесть, что калий более летуч. ($T_{кип\ K}=760$ °C; $T_{кип\ Na}=883$ °C.)

17.20. Допустим, что молярная масса неизвестного металла А г/моль, масса его в сплаве x г. Масса рубидия будет равна $(4{,}6-x)$ г. При н. у. в результате взаимодействия их с водой выделится $\frac{11{,}2\,x}{A}$ л и $\frac{11{,}2\,(4{,}6-x)}{85}$ л водорода, что в сумме, согласно условию, составит 2,24 л. Преобразовав полученное уравнение, имеем $12{,}4\,A=(85-A)\,x$, из чего следует, что $A<85$ и в сплаве с рубидием находится один из трех металлов: Li, Na или K. Решив уравнение для этих трех случаев, только для Li получаем значение x, отвечающее условию $x<4{,}6$.

17.25. Кристаллы Na_2O_2 состоят из ионов Na^+ и O_2^{2-}; KO_2 — из K^+ и O_2^-; KO_3 — из K^+ и O_3^-. В ионах O_2^- и O_3^- избыточный электрон не связан с каким-либо определенным атомом кислорода, а в одинаковой мере принадлежит всем атомам.

17.28. Используется реакция

$$2ЭO_2+2CO_2=2ЭCO_3+O_2.$$

17.40. 1) $Na_2SO_4+2C+CaCO_3=Na_2CO_3+CaS+2CO_2$ (метод Леблана);
2) $Na_2SO_4+BaCl_2=2NaCl+BaSO_4$,
$NaCl+NH_3+CO_2+H_2O=NaHCO_3+NH_4Cl$,
$2NaHCO_3=Na_2CO_3+CO_2+H_2O$ (метод Сольве);
3) $Na_2SO_4+Ba(OH)_2=BaSO_4+2NaOH$,
$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$.

17.41. Учесть, что $KHCO_3$ — хорошо растворимая соль.

17.44. 1) $Na_2O_2+2KI+2H_2SO_4=Na_2SO_4+K_2SO_4+I_2+2H_2O$;
2) $Na_2O_2+2Fe(OH)_2+2H_2O=2NaOH+2Fe(OH)_3$;
3) $5Na_2O_2+2KMnO_4+8H_2SO_4=5O_2+5Na_2SO_4+K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O$;
4) $2KO_2+H_2SO_4=K_2SO_4+O_2+H_2O_2$;
5) $4KO_2+2CO_2=2K_2CO_3+3O_2$,
6) $2KO_2+3Na_2SO_3+H_2SO_4=K_2SO_4+3Na_2SO_4+H_2O$,
7) $2RbO_2+6KI+4H_2SO_4=Rb_2SO_4+3K_2SO_4+3I_2+4H_2O$;
8) $5KO_2+KMnO_4+4H_2SO_4=MnSO_4+5O_2+3K_2SO_4+4H_2O$;
9) $8KO_2+3H_2S=3K_2SO_4+2KOH+2H_2O$;
11) $4KO_3+2H_2O=4KOH+5O_2$;
12) $2KO_3+2KI+2H_2SO_4=2K_2SO_4+2O_2+I_2+2H_2O$.

18.9. Атомные радиусы s-металлов II группы меньше, а число связывающих электронов в два раза больше, чем у s-металлов I группы.

18.14. С кислородом барий дополнительно может образовывать BaO_2, с углеродом бериллий образует Be_2C, а магний, кроме MgC_2,

и Mg_3C_2; с водородом бериллий не взаимодействует, а магний взаимодействует лишь в определенных условиях (температура, давление, катализатор); с расплавом щелочи реагирует лишь бериллий.

18.15. Mg_2Ge, Cu_2Mg, $CuMg_2$.

18.17. Такая ошибка будет иметь место, если считать, что весь водород получается из CaH_2. В действительности же при комнатной температуре водород можно получить, действуя на гидрид водой или раствором кислоты. При этом водород гидрида окисляется, а водород кислоты или воды восстанавливается до свободного.

18.19. В неводном растворе.

18.20. При обосновании закономерности учесть изменение ионных радиусов и степени ионности связи.

18.22. Схемы 1) и 2) применимы к оксидам CaO, SrO, BaO; 2) — к MgO; 2) и 3) — к BeO.

18.28. В случае высокой концентрации ионов NH_4^+ равновесие

$$NH_3+H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

смещается влево и концентрация ионов OH^- оказывается недостаточной для того, чтобы в растворе достигалось соотношение

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 > ПР_{Mg(OH)_2}.$$

18.29. Нет.

18.31. $7{,}8 \cdot 10^{-6}$.

18.41. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

18.46. В осадок, согласно уравнению реакции взаимодействия H_2SO_4 и $BaCl_2$, выпадает $2{,}38m$ г $BaSO_4$, в растворе останется $(n-2{,}12m)$ г $BaCl_2$, что составит относительно оставшегося раствора $(A+n-2{,}38m)$ г массовую долю $BaCl_2$, равную $\frac{(n-2{,}12m)\cdot 100}{A+n-2{,}38m}$ %.

18.54. $A = DC/2$ В ммоль/л.

18.55. 40,28 г.

19.5. В стандартных условиях ΔG° реакции составляет 125,4 кДж и реакция термодинамически невозможна. Поскольку для реакции $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ < 0$, то при повышенной температуре реакция также невозможна.

19.11. 0,1 моль ионов OH^- уйдет на нейтрализацию кислоты. Из расчета с использованием $ПР_{Y(OH)_3}$ следует, что в 1 М растворе соли иттрия для начала осаждения $Y(OH)_3$ достаточна концентрация $[OH^-] > 3 \cdot 10^{-8}$. Осадок образуется.

19.13. Учесть гидролизуемость солей.

19.15. 5) $La_2O_3+6NH_4Cl = 2LaCl_3+6NH_3+3H_2O$.

20.5. Учесть влияние защитной пленки $ЭO_2$.

20.9. Близостью свойств циркония и гафния и высокой химической активностью этих металлов при высоких температурах.

20.10. Термодинамически возможны первые два процесса.

20.14. В растворе HF образующиеся ионы гафния связываются в комплексы, что способствует понижению электродного потенциала металла.

20.17. Вероятно, возможностью дополнительного π-взаимодействия между атомами *d*-элемента и атомами кислорода и хлора по дативному механизму.

20.19. Тонкий и равномерный слой TiO_2 может образоваться при конденсации на подложке продуктов сгорания газообразного Ti-органического соединения или при осторожном нагревании подложки с нанесенным на нее слоем водного раствора Ti-содержащего вещества, склонного к гидролизу.

20.21. При сплавлении с $K_2S_2O_7$ и щелочами; при взаимодействии с HF.

20.23. Химическая активность, в частности способность растворяться в кислотах, уменьшается по мере старения гидроксида титана. При этом идет процесс поликонденсации и образования полимерной структуры

20.25. Титанаты имеют полимерную структуру, в которой анионы образованы сочетанием группировок TiO_4.

20.30. При объяснении учесть, что тетрафторид в обычных условиях полимерен.

20.31. Тетрахлорид титана образует молекулярные кристаллы, трихлорид имеет полимерную структуру, так как в молекуле $TiCl_3$ атом титана координационно ненасыщен и способен к донорно-акцепторному взаимодействию с атомами хлора других молекул.

20.33. Процесс, протекающий при гидролизе $ZrCl_4$, не ограничивается последующим образованием ионов $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$ и т. д., так как они могут взаимодействовать между собой за счет оловых и оксоловых связей и образовывать многоядерные комплексы. Конечным продуктом гидролиза является $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

20.34. Следует рассмотреть возможность окисления Ti (III) кислородом воздуха и водой. С этой целью сравнить окислительно-восстановительные потенциалы систем:

$$Ti^{3+} + H_2O - e = TiO^{2+} + 2H^+ \qquad E^\circ = 0{,}1 \text{ В};$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}23 \text{ В};$$
$$2H^+ \ (10^{-7} \text{ М}) + 2e = H_2 \qquad E^\circ = -0{,}41 \text{ В}.$$

Из этих данных следует, что Ti (III) способен окисляться кислородом воздуха, но не может окисляться водой. Растворы солей Ti (III) следует хранить в запаянных ампулах, в атмосфере H_2 или CO_2.

20.38. Соединения, у которых все атомы элементов образуют тетраэдрически направленные неполярные связи, например соединения с *p*-элементами IV группы Периодической системы; TiC; TiSi.

20.39. 1) $2CaH_2 + TiO_2 = TiH_2 + H_2 + 2CaO$;
2) $4Na + K_2[ZrF_6] = Zr + 4NaF + 2KF$;
3) $TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$.

21.2. Ванадий образует более устойчивые, чем ниобий и тантал, соединения в степени окисления +4, +3, +2.

21.4. В обычных условиях наиболее устойчивы производные ванадия (IV), из них более распространены соединения оксованадия (IV).

21.6. Ионы V^{2+} в водном растворе окисляются кислородом воздуха и даже водой (сравнить окислительно-восстановительные потенциалы). Ионы V^{4+}, имеющие высокий заряд и обладающие сильным поляризующим действием, в водном растворе гидролизуются.

21.10. Внедрение в решетку металла атомов неметаллических элементов сопровождается образованием химических связей. Локализация электронов, осуществляющих такую связь, ведет к понижению пластичности и изменению других физических свойств металла.

21.15. В сильнощелочных растворах устойчивы ионы VO_4^{3-}. По мере уменьшения щелочности среды вследствие поликонденсации состав ионов усложняется, и при достижении кислой среды начинает выпадать ссадок $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Состав анионов зависит также от их концентрации. Меняя pH раствора и концентрацию соли, можно подобрать условия для перевода ванадатов одного состава в ванадаты другого состава. Например, ортованадаты можно перевести в пиро-

при pH 12÷10; в тетра- при pH 9÷8 и т. д. Возможно превращение одних веществ в другие и в ходе прокаливания. Так, при прокаливании кислой соли Na_2HVO_4 образуется $Na_4V_2O_7$.

21.16. $5VOSO_4+KMnO_4+6H_2O=5HVO_3\,(V_2O_5\cdot nH_2O)+MnSO_4+KHSO_4+3H_2SO_4$;
$VOSO_4+KMnO_4+4KOH=KVO_3+K_2MnO_4+K_2SO_4+2H_2O$;
$3VOSO_4+4HNO_3+H_2O=3VO_2NO_3+NO+3H_2SO_4$.

21.17. $2VCl_2+O_2=2VOCl_2$;
$2VCl_2+2H_2O=2VOCl+2HCl+H_2$.

21.19. 1) $V_2O_5+10HCl=2VCl_4+Cl_2+5H_2O$;
2) $V_2O_5+2KOH=2KVO_3+H_2O$;
3) $Ta_2O_5+4KF+10HF=2K_2\,[TaF_7]+5H_2O$;
5) $NH_4VO_3+4\,(NH_4)_2S=(NH_4)_3VS_4+6NH_3+3H_2O$;
6) $NaVO_3+Zn+6HCl=VCl_3+ZnCl_2+NaCl+3H_2O$;
7) $Na_3VO_4+H_2O_2=Na_3VO_5+H_2O$;
8) $2NaVO_3+4KI+6H_2SO_4=V_2\,(SO_4)_3+2I_2+2K_2SO_4+Na_2SO_4+6H_2O$;
9) $2NaVO_3+2FeSO_4+4H_2SO_4=2VOSO_4+Fe_2\,(SO_4)_3+Na_2SO_4+4H_2O$;
10) $2VOCl_2+Cl_2+8NaOH=2NaVO_3+6NaCl+4H_2O$;

22.5. В области выше 800 К.

22.11. $Cr+H_2SO_4$ (разб) $=CrSO_4+H_2$;
$2Cr+6H_2SO_4$ (крепк) $=Cr_2\,(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$.
$Mo+6HNO_3=H_2MoO_4+6NO_2+2H_2O$;
$W+2HNO_3+8HF=H_2\,[WF_8]+2NO+4H_2O$.

22.12. $Cr+3KNO_3+2KOH=K_2CrO_4+3KNO_2+H_2O$;
$Cr+KClO_3+2KOH=K_2CrO_4+KCl+H_2O$,
$Cr+3NaNO_3+Na_2CO_3=Na_2CrO_4+3NaNO_2+CO_2$.

22.14. $\Delta G^\circ_{f\,298\,Cr_2O_3}=-1058{,}4$ кДж/моль. В расчете на один моль атомов кислорода стандартная энергия Гиббса образования оксида хрома (III) почти в два раза больше, чем у триоксида хрома, поэтому более термодинамически выгодно образование при непосредственном окислении Cr_2O_3.

22.15. Учесть увеличение энергии связи Э—О от хрома к вольфраму и изменение типа кристаллической решетки.

22.19. CrO_3+2HCl (г) $=CrO_2Cl_2+H_2O$;
$2CrO_3+12HCl$ (конц) $=2CrCl_3+3Cl_2+6H_2O$.
$MoO_3+2HCl=MoO_2Cl_2+H_2O$.

22.22. В решетке гидроксида атомы хрома (к. ч. 6) могут координировать как ионы OH^-, так и молекулы H_2O. Между атомами хрома в полимерной структуре могут возникать оловые и оксоловые связи. Упорядоченную решетку образует CrOOH.

22.24. Учесть возможность образования труднорастворимых основных солей и гидроксохроматов (III).

22.25. Ионы $ЭO_4^{2-}$ существуют в щелочном растворе. При его подкислении идет процесс конденсации с образованием $Э_2O_7^{2-}$, $Э_3O_{10}^{2-}$ вплоть до $Mo_8O_{26}^{4-}$ и $W_{12}O_{41}^{10-}$ и т. д.

22.27. 7,1; 5,5.

22.34. Cr (II) окисляется водой, кислородом воздуха в любой среде, что следует из сопоставления потенциалов хрома (приведены в условии) и потенциалов следующих систем:

$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$ $\quad E^\circ=0{,}40$ В;
$O_2+4H^++4e=2H_2O$ $\quad E^\circ=1{,}23$ В;

$2H^+$ (1 M) $+2e = H_2$ $\quad E° = 0$ В;
$2H^+$ (10^{-7} M) $+2e = H_2$ $\quad E° = -0{,}41$ В,
$2H^+$ (10^{-14} M) $+2e = H_2$ $\quad E° = -0{,}82$ В.

22.40. $[Cr(H_2O)_5Cl]\ Cl_2 \cdot H_2O$.

22.41. $[Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3NH_3 + 3NH_4^+$.

22.42. Учесть, что в водном растворе соли гидролизуются и образуется $Cr(OH)_3$.

22.47. 38 г (приняв, что взята 96%-ная H_2SO_4).

22.48. В соответствии со значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов первая реакция — справа налево, вторая — слева направо.

22.49. Существующее в водном растворе равновесие

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

может смещаться за счет связывания хромат- или дихромат-ионов в труднорастворимый осадок. Если хромат какого-либо металла растворим значительно хуже, чем дихромат, то он выпадает в осадок при сливании растворов соли этого металла и $K_2Cr_2O_7$. В некоторых случаях хромат выпадает даже из кислых растворов. Большинство хроматов, за исключением соли серебра, значительно хуже растворимо, чем дихроматы. Растворимость $Ag_2Cr_2O_7$ и Ag_2CrO_4 различается менее значительно, и поэтому ионы Ag^+ образуют $Ag_2Cr_2O_7$, если в качестве осадителя используется $K_2Cr_2O_7$, и Ag_2CrO_4, если осадителем служит K_2CrO_4. Для получения дихромата металла, образующего в обычных условиях хромат, в качестве осадителя можно использовать раствор $K_2Cr_2O_7$, в который дополнительно введен CrO_3.

22.50. При слабом подкислении разбавленными кислотами хромат переходит в дихромат; с концентрированной соляной кислотой идет окислительно-восстановительная реакция с выделением хлора; с концентрированной серной может образоваться CrO_3.

22.51. Второй.

22.52. —289,2 кДж/моль.

22.53. Образуется тонкая защитная пленка оксида.

22.57. Для образования связей металл — металл важна возможность перекрывания *d*-орбиталей (или гибридных с участием *d*-орбиталей) атомов. Такие связи характерны для *d*-металлов с высокой энергией связи металл — металл и высокой энергией атомизации, причем в состоянии, когда атомы металла образуют относительно мало связей с атомами других элементов. Тенденция к образованию так. связей выше у 4*d*- и 5*d*-, чем у 3*d*-элементов, т. е. это более характер для молибдена и вольфрама в низших валентных состояниях. Т пичные кластерные галогениды — Mo_6Cl_{12}; W_6Cl_{18}.

22.58. См. пояснение к вопросу 15.47.

22.60. 6) $2Cr(NO_3)_3 + 3K_2S_2O_8 + 7H_2O = H_2Cr_2O_7 + 6KHSO_4 + 6HNO_3$;

7) $2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$;

8) $2NaCrO_2 + 3PbO_2 + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2PbO_2 + 4H_2O$;

9) $4Fe(CrO_2)_2 + 8K_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 8CO_2$;

10) $K_2Cr_2O_7 + K_2S_2O_4 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$

11) $2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 16HCl = 2CrCl_3 + 3Br_2 + 10NaCl + 8H_2O$;

12) $K_2Cr_2O_7 + 14HI = 2CrI_3 + 3I_2 + 2KI + 7H_2O$;

13) $K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 + 2K_2C_2O_4 = 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 6CO_2 + 7H_2O$;

14) $K_2Cr_2O_7+3C_2H_5OH+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+$
$+3CH_3CHO+7H_2O$;
15) $Na_2CrO_4+2H_2O_2+H_2SO_4=CrO_5+Na_2SO_4+3H_2O$;
16) $K_2Cr_2O_{12}+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+3O_2+2H_2O_2+$
$+2H_2O$;
17) $Na_2Cr_2O_7+5H_2O_2+H_2SO_4=H_2Cr_2O_{12}+Na_2SO_4+5H_2O$;
18) $MoS_2+18HNO_3$ (конц) $=2H_2SO_4+H_2MoO_4+18NO_2+$
$+6H_2O$;
19) $WO_3+H_2=H_2O+WO_2$ (WO_x; W);
20) $MoCl_5+H_2O=MoOCl_3+2HCl$.

22.61. 1) $2Cr^{3+}+3ClO^-+10OH^-=2CrO_4^{2-}+3Cl^-+5H_2O$;
2) $2Cr(OH)_3+3Br_2+10OH^-=2CrO_4^{2-}+6Br^-+8H_2O$;
3) $2Cr^{3+}+3S_2O_8^{2-}+7H_2O=Cr_2O_7^{2-}+6SO_4^{2-}+14H^+$;
4) $2CrO_2^-+ClO_3^-+2OH^-\equiv 2CrO_4^{2-}+Cl^-+H_2O$;
5) $2[Cr(OH)_6]^{3-}+3Cl_2+4OH^-=2CrO_4^{2-}+6Cl^-+8H_2O$;
6) $Cr_2O_7^{2-}+3S^{2-}+7H_2O=2Cr(OH)_3+3S+8OH^-$;
7) $2CrO_4^{2-}+3H_2S+10H^+=2Cr^{3+}+3S+8H_2O$;
8) $Cr_2O_7^{2-}+6I^-+14H^+=2Cr^{3+}+3I_2+7H_2O$;
9) $2Cr_2O_7^{2-}+3N_2H_5^++13H^+=4Cr^{3+}+3N_2+14H_2O$;
10) $CrO_4^{2-}+2Zn+8H^+=Cr^{2+}+2Zn^{2+}+4H_2O$.

23.5. Можно объяснить, приняв во внимание, что число атомов хлора в хлоридах в два раза выше, чем число атомов кислорода в оксидах, и отталкивание между атомами хлора в соединениях рассматриваемых элементов высшей валентности более существенно.

23.11. Возможна реакция 1).

23.13. См. пояснение относительно CrO_3 к вопросу 22.14.

23.16. $3MnO_2+KClO_3+6NaOH=3Na_2MnO_4+KCl+3H_2O$;
$Zn+2MnCl_2+16KCN=K_2[Zn(CN)_4]+2K_5[Mn(CN)_6]+$
$+4KCl$.

23.17. Выделяются O_2 и Cl_2.

23.22. Кислоты сильные, малоустойчивые ($HMnO_4$ и $HReO_4$ в свободном состоянии не выделены), легко разлагаются, обладают окислительными свойствами, получаются косвенным путем.

23.23. Достаточно одной капли раствора NH_3.

23.24. Да.

23.25. При недостатке щелочи может образоваться основный хлорид марганца, при ее избытке — $Mn(OH)_2$, в концентрированном растворе щелочи — $K_4[Mn(OH)_6]$. На воздухе в щелочной среде Mn (II) окисляется, при этом возможно образование MnOOH, $Mn_3O_4\cdot nH_2O$ или $MnO_2\cdot nH_2O$.

23.29. $Mn^{2+}+2NH_3+2H_2O=Mn(OH)_2+2NH_4^+$. На воздухе $Mn(OH)_2$ окисляется.

23.30. $3MnO_4^{2-}+2H_2O=2MnO_4^-+MnO_2+4OH^-$.

23.32. $2KMnO_4+16HCl=2MnCl_2+5Cl_2+2KCl+8H_2O$;
$2KMnO_4+H_2SO_4=Mn_2O_7+K_2SO_4+H_2O$.

23.35. 1,42 В.

23.36. 0,5 н.; 0,3 н.; 0,1 н.

23.37. 3,33 мл.

23.38. 420 мл.

23.40. $\sim 10^{63}$.

23.42. Возможна реакция 1).

23.45. В кислой среде до Cl_2.

23.46. 1) $4\cdot 10^{57}$; 2) $3{,}3\cdot 10^9$.

23.51. Последняя.

23.53. Связи металл — металл за счет орбиталей атомов, не участвующих в образовании валентных связей, повышают устойчивость соединений.

23.55. 1) $MnSO_4+CaOCl_2+2NaOH=MnO_2+Na_2SO_4+CaCl_2+H_2O$;

2) $MnSO_4+2Br_2+8NaOH=Na_2MnO_4+4NaBr+Na_2SO_4+4H_2O$;

3) $2MnSO_4+5PbO_2+6HNO_3=2HMnO_4+3Pb(NO_3)_2+2PbSO_4+2H_2O$;

4) $2MnSO_4+5K_2S_2O_8+8H_2O=2HMnO_4+10KHSO_4+2H_2SO_4$;

5) $2MnO_2+2H_2SO_4=2MnSO_4+O_2+2H_2O$;

6) $2MnO_2+N_2H_4\cdot H_2SO_4+H_2SO_4=2MnSO_4+N_2+4H_2O$;

7) $Mn_3O_4+5KNO_3+3K_2CO_3=3K_2MnO_4+5KNO_2+3CO_2$;

8) $2K_2MnO_4+Cl_2=2KMnO_4+2KCl$;

9) $3K_2MnO_4+2H_2O=2KMnO_4+MnO_2+4KOH$;

10) $3K_2MnO_4+2H_2SO_4=2KMnO_4+MnO_2+2K_2SO_4+2H_2O$;

11) $2KMnO_4+NaNO_2+2Ba(OH)_2=2BaMnO_4+NaNO_3+2KOH+H_2O$;

12) $2KMnO_4+3MnCl_2+2H_2O=5MnO_2+2KCl+4HCl$;

13) $2Ba(MnO_4)_2+10H_2SO_5=2BaSO_4+4MnSO_4+4H_2SO_4+6H_2O+10O_2$;

14) $14KMnO_4+5C_3H_5(OH)_3+21H_2SO_4=14MnSO_4+15CO_2+7K_2SO_4+41H_2O$;

15) $2KMnO_4+5C_2H_5OH+3H_2SO_4=5CH_3CHO+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$;

16) $2KMnO_4+3C_2H_5OH=3CH_3CHO+2MnO_2+2KOH+2H_2O$;

17) $Re+3H_2O_2+2NH_3=(NH_4)_2ReO_4+2H_2O$;

18) $Re_2O_3+4H_2O_2=2HReO_4+3H_2O$;

19) $3ReO_3+HNO_3+H_2O=3HReO_4+NO$;

20) $2NaReO_4+3C_2H_5OH=2ReO_2+3CH_3CHO+2H_2O+2NaOH$.

23.56. 1) $Mn^{2+}+H_2O_2+2OH^-=MnO_2+2H_2O$;

2) $2Mn^{2+}+5BiO_3^-+14H^+=2MnO_4^-+5Bi^{3+}+7H_2O$;

3) $2MnO_4^-+2Cr^{3+}+3H_2O=2MnO_2+Cr_2O_7^{2-}+6H^+$;

4) $2MnO_4^-+10I^-+16H^+=2Mn^{2+}+5I_2+8H_2O$;

5) $2MnO_4^-+6I^-+4H_2O=2MnO_2+3I_2+8OH^-$;

6) $2MnO_4^-+2I^-=2MnO_4^{2-}+I_2$.

23.57. 1) $2Mn^{2+}+4ClO^-+8OH^-=2MnO_4^{2-}+4Cl^-+4H_2O$;

2) $5Mn^{2+}+2BrO_3^-+4H_2O=5MnO_2+Br_2+8H^+$;

3) $MnO_2+2I^-+4H^+=Mn^{2+}+I_2+2H_2O$;

4) $3MnO_4^-+5Fe+24H^+=3Mn^{2+}+5Fe^{3+}+12H_2O$;

5) $8MnO_4^-+S_2O_3^{2-}+10OH^-=8MnO_4^{2-}+2SO_4^{2-}+5H_2O$;

6) $2MnO_4^-+H_2O_2+2OH^-=2MnO_4^{2-}+O_2+2H_2O$.

24.8. В обоих случаях $\Delta G^\circ_{298}<0$.

24.9. Как правило, реакции, протекающие в растворе и приводящие к образованию частиц металла, заметно кинетически заторможены. Это связано с неустойчивостью мелких частиц (кластеров) металлов, образующихся на начальной стадии реакции. После образования частиц металла с размерами, обеспечивающими проявление металлом типичных для него свойств, реакция протекает преимущественно на поверхности этих частиц, причем частицы металла мо-

гут не только выполнять роль центров кристаллизации, но и катализировать реакцию. В рассматриваемых реакциях частицы металла участвуют в переносе электронов от молекул или ионов восстановителя к ионам металла, облегчая процесс.

24.10. Ионы Ni^{2+} и Co^{2+} следует связать в комплексы, устойчивые в щелочной среде. В кислой среде возможна реакция $Ni+H^+ \rightarrow \rightarrow Ni^{2+}+H_2$.

24.12. $\sim 10^{-12}$.

24.18. Эти оксиды имеют нестехиометрический состав.

24.21. Учесть возможность окисления гидроксидов кислородом воздуха, возможность соосаждения основных солей, образования аммиачных комплексов (при использовании в качестве осадителя избытка водного раствора аммиака), образования гидроксосоединений в горячих концентрированных растворах щелочей.

24.27. 9,2.

24.28. Соответственно 9,2 и ~ 7, так как $Fe(OH)_3$ обеспечивает в растворе столь ничтожную концентрацию ионов OH^- ($<10^{-7}$), что она практически не влияет на среду раствора.

24.29. Да.

24.31. В первом случае выпадает осадок $Fe(OH)_3$, во втором — образуется комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, в третьем — комплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ Объяснить с учетом различной устойчивости в водном растворе амминкомплексов и возможности окисления продуктов на воздухе.

24.33. Феррат (VI).

24.37. $1{,}45 \cdot 10^7$.

24.38. 287,6 кДж.

24.40. За счет полимеризации и поликонденсации ионов $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ и других возможно образование многоядерных комплексов с оловыми и оксоловыми связями.

24.41. 10 %.

24.42. Окраску растворам придают продукты гидролиза ионов Fe^{3+}.

24.45. $4FeSO_4+O_2+2H_2O=4FeOHSO_4$.

24.46. В безводном $CoCl_2$ и растворе, содержащем концентрированную соляную кислоту, ионы кобальта связаны с ионами хлора; в разбавленном растворе образуются гидратированные ионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, имеющие характерную розовую окраску.

24.47. Учесть возможность совместного гидролиза в растворе ионов Fe^{3+} и CN^- и образования координационного соединения, а также возможность окислительно-восстановительных реакций в твердой фазе.

24.49. В парах при температуре, близкой к $T_{кип}$, существуют димерные молекулы Fe_2Cl_6, при более высокой температуре — преимущественно молекулы $FeCl_3$. В твердом состоянии димерные молекулы не сохраняются и образуется $(FeCl_3)_n$ со слоистой решеткой. Кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, или $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$, существует в твердом состоянии.

24.52. Осадок может образовываться, так как $[S^{2-}] \cdot [Fe^{2+}] > > ПР_{FeS}$. О методе расчета $[S^{2-}]$ в растворе H_2S см. пояснение к вопросу 8.188.

24.53. Учесть возможность образования труднорастворимых сульфидов FeS и Fe_2S_3, возможность гидролиза в щелочном растворе ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и возможность образования гидроксидов.

24.55. В растворе ферраты подвержены гидролизу:

$$4FeO_4^{2-}+10H_2O=4Fe(OH)_3+3O_2+8OH^-,$$

который усиливается при поглощении раствором углекислого газа из воздуха.

24.57. Наличие связей металл — металл в последнем карбониле может служить основанием для отнесения его к числу кластерных соединений.

24.64. Оценить и сопоставить в водном растворе устойчивость, оценить возможность превращения в водном растворе амминкомплексов в цианокомплексы или наоборот; объяснить наличие восстановительных свойств приведенных комплексов Co (II), сопоставить восстановительную способность аммин- и цианокомплексов Co (II).

24.68. Да.

24.69. 4).

24.73. $x=3$; $y=2$.

24.74. $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

24.76. $2Co(CN)_2+8KCN+2H_2O=2K_3[Co(CN)_6]+2KOH+H_2$.

24.79. $K_1 \sim 10^{-9}$; $K_2 \sim 10^{-20}$. Табличные значения соответственно равны $1{,}86 \cdot 10^{-9}$ и $7{,}76 \cdot 10^{-20}$.

24.80. В растворе возможно образование амминкомплекса.

24.83. Вычисление проводится с учетом справочных данных по растворимости $NiSO_4$, плотности этого насыщенного раствора и $ПР_{Ni(OH)_2}$ и NiS.

24.84. 1) $2FeS_2+10HNO_3=Fe_2(SO_4)_3+H_2SO_4+10NO+4H_2O$;

2) $4FeCl_3+(NH_3OH)_2SO_4=4FeCl_2+N_2O+4HCl+H_2O+H_2SO_4$;

3) $2Fe_2(SO_4)_3+2NH_2OH=4FeSO_4+2H_2SO_4+N_2O+H_2O$;

4) $6FeSO_4+3H_2SO_4+2HNO_3=3Fe_2(SO_4)_3+2NO+4H_2O$;

5) $2Fe(OH)_3+3Cl_2+10KOH=2K_2FeO_4+6KCl+8H_2O$;

6) $2K_2FeO_4+16HCl=2FeCl_3+3Cl_2+4KCl+8H_2O$;

7) $2K_2FeO_4+2NH_3+2H_2O=2Fe(OH)_3+N_2+4KOH$;

8) $3K_4[Fe(CN)_6]+KMnO_4+2H_2O=3K_3[Fe(CN)_6]+MnO_2+4KOH$;

9) $4K_4[Fe(CN)_6]+O_2+8CO_2+18H_2O=4Fe(OH)_3+8K_2CO_3+24HCN$;

10) $2K_4[Fe(CN)_6]+O_3+H_2O=2K_3[Fe(CN)_6]+O_2+2KOH$;

11) $2K_3[Fe(CN)_6]+2KI=2K_4[Fe(CN)_6]+I_2$;

12) $2CoCl_2+K_2S_2O_8+6KOH=2Co(OH)_3+2K_2SO_4+4KCl$;

13) $4CoBr_2+O_2+8KOH+2H_2O=4Co(OH)_3+8KBr$;

14) $2CoCl_2+10NH_3+2NH_4Cl+H_2O_2=2[Co(NH_3)_6]Cl_3+2H_2O$;

15) $2K_4[Co(CN)_6]+2H_2O=2K_3[Co(CN)_6]+2KOH+H_2$;

16) $4K_4[Co(CN)_6]+O_2+2H_2O=4K_3[Co(CN)_6]+4KOH$.

24.85. 2) $6Fe^{2+}+BrO_3^-+6H^+=6Fe^{3+}+Br^-+3H_2O$;

3) $5[Fe(CN)_6]^{4-}+MnO_4^-+8H^+=5[Fe(CN)_6]^{3-}+Mn^{2+}+4H_2O$;

4) $2[Co(CN)_6]^{4-}+ClO^-+H_2O=2[Co(CN)_6]^{3-}+Cl^-+2OH^-$.

24.97. Восстановление возможно в обоих случаях

24.102. При нагревании платина взаимодействует с серой, мышьяком, фосфором, сурьмой, углеродом (или органическими соединениями, способными выделять углерод), кремнием, бором, образуя соединения, способные придать платине хрупкость и ломкость. При температуре выше 350 °C начинается взаимодействие с кислородом. Платина реагирует с окислительно-щелочными ($KOH+KNO_3$; $K_2CO_3+KNO_3$; $KOH+KClO_3$; $NaOH+Na_2O_2$) расплавами, в ней растворяется водород. Платина образует сплавы и хорошо сваривается со стеклом.

24.104. $Ru+3KNO_3+2KOH=K_2RuO_4+3KNO_2+H_2O$.

24.106. 1) $2RuO_4+4KOH=2K_2RuO_4+O_2+2H_2O$;

2) $RuO_4+8HCl\ (конц)=RuCl_4+2Cl_2+4H_2O$;

3) $RuO_4\ (+H_2SO_4)=RuO_2+O_2$;

4) $OsO_4+2KOH=K_2[OsO_4(OH)_2]$;

5) $OsO_4+4HCl+2KCl=K_2[OsO_2Cl_4]+Cl_2+2H_2O$.

24.108. 1) $2PtF_6+6H_2O=2PtO_2+12HF+O_2$;

2) $PtF_6+O_2=O_2[PtF_6]$;

3) $PtF_6+NO=NO[PtF_6]$;

6) $PtF_6+Xe=Xe[PtF_6]$;

7) $Pt(OH)_4+2KOH=K_2[Pt(OH)_6]$;

8) $Pt(OH)_4+6HCl=H_2[PtCl_6]+4H_2O$.

24.111. Учесть закономерности *транс*-влияния.

24.113. Соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ не является электролитом. Повышение электропроводности при хранении раствора объясняется перестройкой комплекса, в результате которой он становится электролитом. Вероятный процесс перестройки

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2]+H_2O=[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]Cl.$$

25.3. Следует принять во внимание различие в атомных радиусах элементов и возможность π-дативного взаимодействия.

25.4. Атомы металлов имеют сходные электронные структуры, радиусы атомов равны, кристаллическая решетка металлов одинакова, координационное число в кристаллах равно 12.

25.5. $Au+3HCl+HNO_3=AuCl_3+NO+2H_2O$;

$Au+4HCl+HNO_3=H[AuCl_4]+NO+2H_2O$.

25.6. $2Cu+O_2+CO_2+H_2O=Cu(OH)_2\cdot CuCO_3$.

25.7. Учесть, что выше 1100 °С возможна реакция перехода CuO в Cu_2O.

25.9. $4Ag+O_2+2H_2S\ (из\ воздуха)=2Ag_2S+2H_2O$.

25.11. См. пояснение к вопросу 9.42.

25.12. $2Cu+O_2+4NaOH+2H_2O=2Na_2[Cu(OH)_4]$.

25.13. $[Cu^{2+}]=1{,}7\cdot10^{-26}$ и $[Cu^{+}]=1{,}7\cdot10^{-16}$.

25.22. Реакция первого типа возможна для фторида, второго типа — для иодида меди.

25.24. 934,2 и 858,9 кДж/моль.

25.26. $4AgNO_3+HCHO+4NH_3+H_2O=4Ag+4NH_4NO_3+CO_2$.

25.28. H_2O, $AgNO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3.

25.30. $Cu_2S+12HNO_3=Cu(NO_3)_2+CuSO_4+10NO_2+6H_2O$;

$CuS+8HNO_3=CuSO_4+8NO_2+4H_2O$

или $Cu_2S+14HNO_3=2Cu(NO_3)_2+10NO_2+H_2SO_4+6H_2O$;

$CuS+10HNO_3=Cu(NO_3)_2+H_2SO_4+8NO_2+4H_2O$.

25.31. 21,6 г Ag, 6,4 г Cu.

25.35. Учесть неустойчивость $CuAn_2$ (An—CN^-, CNS^-, I^-).

25.39. Учесть, что в растворах цианидов растворяются не только галогениды серебра, но и свободное серебро, а также высокую токсичность растворимых цианидов.

25.41. NaCN, $Na_2S_2O_3$, NaCNS.

25.44. Да. Вычисление $[S^{2-}]$ см. пояснение к вопросу 8.188.

25.45. В кислой среде идет взаимодействие

$$NH_3+H^+=NH_4^+,$$

благодаря чему усиливается диссоциация комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ и концентрация ионов Ag^+ в растворе становится достаточной для образования осадка AgCl.

25.47. $1{,}2 \cdot 10^{17}$.

25.48. KCN.

25.49. 5).

25.50. 3,7 %.

25.52. 1) $CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$;

2) $CuCl + HCl = H[CuCl_2]$;

3) $4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_4]OHCl$;

4) $2CuSO_4 + K_2[HgI_4] + SO_2 + 2H_2O = Cu_2[HgI_4] + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$;

5) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4HNO_3 = CuSO_4 + 4NH_4NO_3$;

6) $CuCl_2 + 4KCN = K_2[Cu(CN)_4] + 2KCl$;

7) $2Cu + O_2 + 4H^+ = 2Cu^{2+} + 2H_2O$;

8) $2Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O = 2Cu^+ + SO_4^{2-} + 4H^+$;

9) $2Cu^{2+} + 2NH_2OH + 4OH^- = Cu_2O + N_2 + 5H_2O$;

10) $3Cu_2S + 16H^+ + 10NO_3^- = 6Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 10NO + 8H_2O$;

11) $4CuCl + O_2 + 12HCl = 4H_2[CuCl_4] + 2H_2O$;

12) $4CuSO_4 + N_2H_4 + 8KOH = 2Cu_2O + N_2 + 4K_2SO_4 + 6H_2O$;

13) $Ag_2O + 2NH_3 + 2NH_4Cl = 2[Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$;

14) $3Ag + 6KCN + 4HNO_3 = 3K[Ag(CN)_2] + NO + 2H_2O + 3KNO_3$;

15) $2Ag^+ + H_2O_2 + 2OH^- = 2Ag + O_2 + 2H_2O$;

16) $2Ag^+ + Mn^{2+} + 4OH^- = MnO_2 + 2Ag + 2H_2O$;

17) $2Ag^+ + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2Ag + SO_4^{2-} + H_2O$;

18) $2Ag^+ + Sn^{2+} + 6OH^- = 2Ag + [Sn(OH)_6]^{2-}$;

19) $6Ag^+ + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 6H^+$.

26.7. При избытке HNO_3 образуется $Hg(NO_3)_2$, при избытке ртути — $Hg_2(NO_3)_2$, при кипячении — $Hg(NO_3)_2$.

26.8. $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$;

$Zn + 4NH_3 + 2H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2$;

$Zn + 2NH_4Cl\ (+H_2O) = ZnCl_2 + H_2 + 2NH_3$.

26.9. В щелочной среде вследствие связывания в $[Zn(OH)_4]^{2-}$ концентрация ионов Zn^{2+}, образующихся при окислении атомов, понижается, и электродный потенциал цинка становится более отрицательным, чем в кислой среде. $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ В, $E_{Zn/Zn(OH)_4^{2-}} = -1{,}22$ В.

26.12. Для оценки возможности протекания реакции 2) использовать окислительно-восстановительный потенциал системы

$$2Hg + 2Cl^- - 2e = Hg_2Cl_2 \qquad E^\circ = 0{,}268 \text{ В}.$$

26.22. В водном растворе иодида кадмия образуются аутокомплексы $Cd[CdI_3]_2$ и $Cd[CdI_4]$.

26.23. Большой степенью ковалентности связей в молекулах, что обусловлено сравнительно высокой электроотрицательностью ртути.

26.28. $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO + Hg + 2NaNO_3 + H_2O$;

$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO + 2NaNO_3 + H_2O$.

26.35. Небольшая концентрация ионов меди, находящихся в равновесии с ионами $[Cu(CN)_4]^{3-}$, достаточна для того, чтобы шла реакция вытеснения меди из раствора металлическим цинком. Вследствие этого процесса происходит смещение равновесия диссоциации комплексного иона, а образующиеся при этом ионы CN^- связываются с ионами цинка в комплексные ионы $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

26.36. $Hg_2(NO_3)_2 + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + Hg + 2KNO_3$.

26.37. При добавлении HCl выпадает осадок HgS, при добавле-

нии концентрированной HNO_3 окисляются ионы S^{2-} и выделяются оксиды азота.

27.19. Электродный потенциал водорода в воде равен —0,41 В. Ионы Eu^{2+}, Sm^{2+} и Yb^{2+} могут восстанавливать водород воды до свободного. Ионы Ce^{4+} и Pr^{4+} могут окислять кислород воды:

$$O_2+4H^++4e=2H_2O \quad E^\circ=1{,}23 \text{ В}.$$

27.23. $4Ce(OH)_3+O_2+2H_2O=4Ce(OH)_4\ (CeO_2\cdot nH_2O)$.

27.27. Один из возможных способов:

$$Sm_2(SO_4)_3+2NH_2OH\cdot H_2SO_4=N_2+2SmSO_4+3H_2SO_4+2H_2O.$$

27.28. 1) $5SmCl_2+KMnO_4+4H_2SO_4=3SmCl_3+Sm_2(SO_4)_3+KCl+MnSO_4+4H_2O$;

2) $6EuSO_4+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=3Eu_2(SO_4)_3+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$;

3) $2YbCl_2+KClO+3H_2SO_4=Yb_2(SO_4)_3+KCl+4HCl+H_2O$;

5) $2Ce(OH)_4+2KI+4H_2SO_4=Ce_2(SO_4)_3+I_2+K_2SO_4+8H_2O$;

6) $2Ce(SO_4)_2+H_2O_2=Ce_2(SO_4)_3+O_2+H_2SO_4$.

27.29. 1) $Ce^{3+}+Ag^++4OH^-=CeO_2+Ag+2H_2O$;

2) $2CeO_2+SO_3^{2-}+6H^+=2Ce^{3+}+SO_4^{2-}+3H_2O$.

27.35. UF_6.

27.37. При нагревании:

1) $2UH_3+4H_2O=2UO_2+7H_2$;

2) $2UH_3+7Cl_2=2UCl_4+6HCl$;

3) $2UH_3+7F_2=2UF_4+6HF$;

4) $UH_3+3HCl=UCl_3+3H_2$.

27.39. 2) $UO_2Cl_2+2CrCl_2+4HCl=UCl_4+2CrCl_3+2H_2O$;

3) $2K_2NpO_4+O_3+2KOH=2K_3NpO_5+O_2+H_2O$;

4) $Ba_3(NpO_5)_2+12HCl=2NpO_2Cl+2Cl_2+3BaCl_2+6H_2O$;

5) $2NpO_2Cl_2+SnCl_2=2NpO_2Cl+SnCl_4$;

6) $PuO_2Cl_2+H_2O_2+2H_2SO_4=Pu(SO_4)_2+2HCl+O_2+2H_2O$.

29.34. Учесть зависимость от состава смеси, равномерности распределения в ней компонентов, их дисперсности, возможности испарения, отвода теплоты, создаваемого давления (идет процесс в закрытом или открытом сосуде).

29.35. Если процесс идет в закрытом сосуде, теплота не отводится.

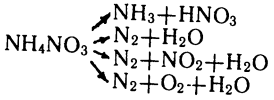
29.36. Учесть возможность протекания реакций, их тепловой эффект, а также см. пояснение к вопросу 29.34.

29.37. В обеих смесях могут идти цепные процессы. Примеси способны связывать свободные радикалы и отводить энергию при взаимодействии (вследствие тройного соударения), что ведет к обрыву цепи.

29.41. Учесть высокую экзотермичность рассматриваемых реакций. Гремучая ртуть разлагается согласно уравнению $Hg(ONC)_2=Hg+N_2+2CO$ (температура при этом может подниматься >1000 °С).

29.43. Реакция эндотермична, скорость ее при обычных условиях невелика. Однако следует учитывать возможность взрыва в закрытом сосуде.

29.44. Вероятно, не учитывалась возможность протекания при разных условиях различных реакций. Например, разложение NH_4NO_3 может протекать несколькими путями:



$\Delta H = 170$ кДж/моль
$\Delta H = -40$ кДж/моль
$\Delta H = -120$ кДж/моль
$\Delta H = -125$ кДж/моль

Кроме того, различным может быть поведение небольших образцов и большого количества того же вещества из-за разного отвода теплоты и газов. По-видимому, существенную роль сыграл и тот факт, что удобрения слежались.

Приложение 1

Термодинамические свойства веществ

Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)	Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль · К)
Ag (т)	0	42,63	AsF_3 (г)	—912,49	288,84
Ag (г)	285,95	172,72	$AsCl_3$ (ж)	—335,24	233,24
AgF (т)	—202,73	83,6	$AsCl_3$ (г)	—298,87	326,88
AgCl (т)	—126,65	96,14	$AsBr_3$ (т)	—194,79	160,93
AgBr (т)	—99,07	107	AsI_3 (т)	—57,27	—
AgI (т)	—62,28	115,37	As_2O_3 (т)	—652,92	122,6
Ag_2O (т)	—30,51	121,64	As_2O_5 (т)	—913,33	105,34
Ag_2S (т)	—31,77	144,21	Au (т)	0	47,52
Ag_2SO_4 (т)	—712,69	200,22	Au (г)	354 05	180,24
$AgNO_3$ (т)	—123,02	140,78	$AuCl_3$ (т)	—114,95	147,97
Ag_2CO_3 (т)	—81,09	167,2	AuCl (т)	—34,69	93,21
Al (т)	0	28,3	Au_2O_3 (т)	80,67	125,4
Al (г)	313,5	164,27	Au $(OH)_3$ (т)	418	121,22
AlF_3 (т)	—1487,24	66,46	B (т)	0	5,86
$AlCl_3$ (т)	—697,22	109,83	B (г)	584,42	153,2
$AlCl_3$ (г)	—596,07	315,84	BH_3 (г)	75,24	188,1
Al_2Cl_6 (г)	—1273,23	499,51	B_2H_6 (г)	235,13	232,66
$AlBr_3$ (т)	—525,84	204,82	BF_3 (г)	—1109,37	254,14
AlI_3 (т)	—309,74	200,64	BCl_3 (г)	—406,71	289,67
Al_2O_3 (т)	—1673,67	51	BBr_3 (г)	—207,75	323,95
Al $(OH)_3$ (т)	—1605,96	85,27	B_2O_3 (т)	—1279,5	53,92
Al_2S_3 (т)	—722,72	96,14	BN (т)	—253,73	15,34
$Al_2(SO_4)_3$ (т)	—3431,78	239,1	Ba (т)	0	60,61
AlN (т)	—319,77	20,9	Ba (г)	194,79	169,96
AsH_3 (г)	171,38	222,38	BaF_2 (т)	—1195,48	96,14
AsF_3 (ж)	—948,02	180,16	$BaCl_2$ (т)	—859,41	125,4
$BaBr_2$ (т)	—754,07	148,39	C_2H_5OH (ж)	—277,34	160,93
BaO (т)	—555,94	70,22	CH_3COOH (ж)	—483,63	159,68
BaO_2 (т)	—637,45	65,63	CF_4 (г)	—919,6	261,25
Ba $(OH)_2$ (т)	—945,52	103,66	CCl_4 (ж)	—1391,94	214,43
$BaSO_4$ (т)	—1463,84	132,09	CCl_4 (г)	—106 59	308,9
Ba $(NO_3)_2$ (т)	—986,48	213,6	CBr_4 (г)	83,6	357,52

Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
$BaCO_3$(т)	−1212,2	112,02	CO(г)	−110,44	197,71
Be(т)	0	9,53	CO_2(г)	−393,34	213,6
Be(г)	325,62	136,06	Cs(г)	115,16	153,99
BeF_2(т)	−1008,22	45,14	Ca(т)	0	41,59
$BeCl_2$(т)	−493,24	62,7	Ca(г)	176,4	154,62
$BeBr_2$(т)	−331,89	109,1	CaH_2(т)	−188,52	41,38
BeO(т)	−598,16	14,09	CaF_2(т)	−1213,45	68,76
$Be(OH)_2$(т)	−906,22	55,59	$CaCl_2$(т)	−792,11	113,70
$BeSO_4$(т)	−1195,48	89,87	$CaBr_2$(т)	−674,23	133,76
Bi(т)	0	56,85	CaO(т)	−634,94	39,71
$BiCl_3$(т)	−378,71	152,15	$Ca(OH)_2$(т)	−985,64	72,73
Bi_2O_3(т)	−576,84	151,32	$CaSO_4$(т)	−1431,23	106,59
Br_2(ж)	0	153,41	$CaCO_3$(т)	−1205,51	88,62
Br_2(г)	30,51	245,07	CaC_2(т)	−62,7	70,22
Br(г)	311,19	174,77	Cd(т)	0	51,41
C(графит)	0	5,68	Cd(г)	111,82	167,62
C(алмаз)	1,89	2,42	CdF_2(т)	−695,97	92,8
C(г)	714,78	157,84	$CdCl_2$(т)	−388,74	130,42
CH_4(г)	−74,78	186,01	$CdBr_2$(т)	−314,34	133,76
C_2H_2(г)	226,51	200,64	CdO(т)	−255,4	54,76
C_2H_4(г)	52,25	219,24	$Cd(OH)_2$(т)	−557,03	95,30
C_2H_6(г)	−84,60	229,27	$CdSO_4$(т)	−925,45	122,89
C_3H_8(г)	−103,75	269,61	$CdCO_3$(т)	−746,97	100,32
HCN(г)	133,76	201,48	Cl_2(г)	0	222,79
CH_3OH(ж)	−238,68	126,65	Cl(г)	121,22	164,98
Cl_2O(г)	76,08	266,27	F_2(г)	0	202,73
ClO_2(г)	103,25	249,13	F(г)	76,50	158,51
ClF(г)	−56,01	217,78	F_2O(г)	22,99	246,41
Cl_2O_7(г)	265,01	—	Fr(т)	0	94,05
Co(т)	0	30,01	FrCl(т)	−434,72	112,86
CoF_2(т)	−664,62	81,93	Fe(т)	0	27,13
CoF_3(т)	−781,66	94,47	Fe(г)	413,11	180,2
$CoCl_2$(т)	−325,20	106,17	FeF_2(т)	−702,24	86,94
CoO(т)	−238,68	52,67	FeF_3(т)	−982,3	—
$Co(OH)_2$(т)	−548,42	81,93	$FeCl_2$(т)	−340,67	119,97
$Co(OH)_3$(т)	−729,83	83,6	$FeCl_3$(т)	−400,03	145,46
$Co(NO_3)_2$(т)	−451,36	—	FeO(т)	−268,77	56,01
Cr(т)	0	23,74	Fe_3O_4(т)	−1115,64	151,32
Cr_2O_3(т)	−1128,6	81,09	Fe_2O_3(т)	−820,53	87,36
CrO_3(т)	−578,93	71,9	$Fe(OH)_2$(т)	−567,64	79,42
$Cr(OH)_3$(т)	−1032,88	—	$Fe(OH)_3$(т)	−823,46	96,14
Cs(т)	0	84,27	Ge(т)	0	42,22
CsF(т)	−530,44	82,76	GeH_4(г)	90,29	214,06
CsCl(т)	−432,63	99,90	GeO_2(т)	−539,22	52,28

Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество (состояние)	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
CsOH(т)	−406,3	77,75	H_2(г)	0	130,46
Cu(т)	0	33,31	H(г)	217,78	114,53
CuF(т)	−250,8	68,13	HF(г)	−268,36	173,47
CuF_2(т)	−535,04	91,96	HCl(г)	−92,96	192,45
CuCl(т)	−134,6	86,94	HBr(г)	−35,95	198,55
$CuCl_2$(т)	−204,82	112,86	HI(г)	25,92	206,49
CuBr(т)	−104,08	96,14	H_2O(т)	−286,08	44,06
$CuBr_2$(т)	−138,78	142,12	H_2O(ж)	−285,49	70,02
CuI(т)	−67,72	96,56	H_2O(г)	−241,60	188,64
Cu_2O(т)	−167,20	93,84	H_2O_2(ж)	−186,85	105,75
CuO(т)	−155,08	42,64	H_2O_2(г)	−135,01	226,56
$Cu(OH)_2$(т)	−448,01	—	Hg(ж)	0	76,08
Hg_2O(т)	−91,12	130	Mn(т)	0	31,77
HgO(т)	−87,78	71,06	MnF_2(т)	−794,2	93,01
HgS(т)	−54,34	77,75	MnF_3(т)	−994,84	117,04
I_2(т)	0	116,62	$MnCl_2$(т)	−468,16	117,04
I_2(г)	62,20	260,21	MnO(т)	−384,56	59,77
K(т)	0	63,95	Mn_3O_4(т)	−1385,25	148,39
K(г)	128,74	249,5	Mn_2O_3(т)	−1222,23	110,35
KH(т)	−62,7	70,64	MnO_2(т)	−519,57	53,09
KF(т)	−562,21	66,46	Mn_2O_7(ж)	−727,74	—
KCl(т)	−435,56	82,35	$Mn(OH)_2$(т)	−693,04	88,20
KBr(т)	−391,67	96,56	$Mn(OH)_3$(т)	−886,16	99,48
KI(т)	−327,29	104,08	Mo(т)	0	28,55
KOH(т)	−425,52	59,36	MoO_3(т)	−744,88	77,75
$KClO_3$(т)	−390,83	142,83	N_2(г)	0	191,32
$KClO_4$(т)	−433,05	150,90	N(г)	472,34	153,07
KNO_3(т)	−492,24	132,80	NH_3(г)	−45,98	192,15
Li(т)	0	28,22	N_2O(г)	81,51	219,66
LiH(т)	−89,87	20,06	NO(г)	90,29	210,42
LiF(т)	−611,53	35,53	N_2O_3(г)	83,6	—
LiCl(т)	−405,04	58,10	HNO_3(г)	−79,42	257,07
LiBr(т)	−348,61	71,06	NO_2(г)	33,82	240,18
Li_2O(т)	−595,65	38,04	N_2O_4(г)	9,66	304,01
LiOH(т)	−487,39	42,64	N_2O_4(ж)	−19,44	—
Mg(т)	0	32,48	N_2H_4(ж)	50,37	—
MgF_2(т)	−1111,88	57,27	N_2O_5(т)	−41,8	113,28
$MgCl_2$(т)	−641,21	89,45	HNO_3(ж)	−173,05	155,45
$MgBr_2$(т)	−517,07	125,4	NH_4NO_3(т)	−365,21	150,48
MgO(т)	−600,67	26,92	NH_4NO_2(т)	−256,23	—
$Mg(OH)_2$(т)	−923,78	63,12	$(NH_4)_2Cr_2O_7$(т)	−1805,76	—
$MgSO_4$(т)	−1276,99	91,54	Na(т)	0	51,41
$Mg(NO_3)_2$(т)	−788,85	163,86	NaH(т)	−56,85	—
			NaF(т)	−570,57	58,59
			NaCl(т)	−412,15	72,73
			NaBr(т)	−361,36	83,6

Вещество (состояние)	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество (состояние)	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
NaBr(г)	−151,73	244,53	$Pb(NO_3)_2$(т)	−448,72	212,76
NaI(т)	−289,67	91,12	$PbCO_3$(т)	−699,31	130,83
Na_2O(т)	−420,93	71,06	Rb(т)	0	69,39
Na_2O_2(т)	−514,14	94,47	RbF(т)	−548,83	—
NaOH(т)	−427,61	63,95	RbCl(т)	−430,12	91,54
$NaNO_3$(т)	−466,24	116,20	RbOH(т)	−413,4	84,85
Ni(т)	0	29,76	Rb_2CO_3(т)	−1126,93	97,39
NiO(т)	−240,35	37,95	S(ромб)	0	31,85
$Ni(OH)_2$(т)	−537,55	79,42	S(монокл)	0,29	32,52
$Ni(OH)_3$(т)	−677,58	81,51	S(г)	272,54	167,62
O_2(г)	0	204,86	H_2S(г)	−20,15	205,45
O(г)	248,96	160,80	SF_6(г)	−1205,93	290,51
O_3(г)	142,54	238,68	S_2Cl_2(г)	−24,24	331,22
P(красн)(т)	−18,39	22,82	SCl_2(г)	−30,93	287,88
P(бел)(т)	0	44,31	SO_2(г)	−296,53	247,58
P(г)	313,5	163,02	SO_3(г)	−394,80	255,98
P_4(г)	58,52	279,64	H_2SO_4(ж)	−813,43	156,75
PH_3(г)	17,14	210,67	H_2SO_4(т)	−810,92	—
PCl_3(г)	−278,81	311,83	Sb(т)	0	45,65
PCl_5(т)	−462,73	—	SbH_3(г)	144,63	232,62
PCl_5(г)	−591,47	324,33	SbF_3(т)	−907,90	105,34
P_2O_5(т)	−1546,6	135,85	$SbCl_3$(т)	−382,05	186,85
HPO_3(т)	−953,88	—	Sb_2O_3(т)	−698,06	122,89
H_3PO_3(т)	−970,6	—	Sb_2O_5(т)	−898,7	124,98
H_3PO_4(т)	−1270,72	110,35	Sc(т)	0	37,62
Pb(т)	0	64,79	Sc_2O_3(т)	−1713,8	62,7
$PbCl_2$(т)	−358,64	136,27	Se(т)	0	42,43
PbO(т)	−219,03	67,72	H_2Se(г)	85,69	221,12
Pb_3O_4(т)	−734,01	211,09	SeO_2(т)	−235,75	56,85
PbO_2(т)	−276,3	76,49	H_2SeO_3(т)	−524,17	—
$Pb(OH)_2$(т)	−514,14	87,78	H_2SeO_4(т)	530,86	—
Si(г)	0	18,81	$Sr(NO_3)_2$(т)	−974,99	203,98
SiH_4(г)	83,6	203,57	$SrCO_3$(т)	−1216,80	96,98
Si_2H_6(г)	79,84	—	Te(т)	0	49,74
SiF_4(г)	−1563,32	287,73	H_2Te(г)	154,24	234,08
$SiCl_4$(ж)	−670,89	239,51	TeO_2(т)	−324,79	70,22
$SiBr_4$(ж)	−420,2	377,4	Ti(т)	0	30,51
Si_3N_4(т)	−743,5	101,25	TiF_4(т)	−1588,4	133,76
SiO_2(кварц)	−878,64	42,8	$TiCl_4$(ж)	−800,26	249,13
SiO_2(аморф)	−864,42	—	TiO_2(т)	−942,59	50,16
Sn(т)	0	51,41	V(т)	0	29,26
SnH_4(г)	162,6	—	VO_2(т)	−714,78	51,41
$SnCl_2$(т)	−349,45	135,85	V_2O_5(т)	−1554,12	130,83
$SnCl_4$(ж)	−544,65	258,32	Zn(т)	0	41,59
SnO(т)	−285,91	56,43	ZnF_2(т)	−698,06	71,06

Вещество (состояние)	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество (состояние)	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
SnO_2(т)	—579,77	48,49	$ZnCl_2$(т)	—415,91	108,26
$Sn(OH)_2$(т)	—578,09	96,55	ZnO	—347,78	43,47
Sr(т)	0	52,25	$Zn(OH)_2$(т)	—641,63	84,85
SrF_2(т)	—1208,02	81,51	$ZnCO_3$(т)	—811,76	82,35
$SrCl_2$(т)	—836	117,04	Zr(т)	0	38,87
SrO(т)	—589,31	54,34	$ZrCl_4$(т)	—981,05	186,01
$Sr(OH)_2$(т)	—958,47	93,21	ZrO_2(т)	—1084,71	50,58

Приложение 2

Термодинамические характеристики ионов в водных растворах

Ион	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Ион	ΔH°_{f298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
Ag^+	105,46	72,73	Br^-	—121,22	83,18
Al^{3+}	—530,86	—300,96	Ca^{2+}	—542,56	—55,18
Ba^{2+}	—523,55	8,78	Cl^-	—167,2	56,85
Cs^+	—257,91	132,51	Mn^{2+}	—220,29	—66,88
Cu^+	72,06	42,22	MnO_4^-	—532,53	196,04
Cu^{2+}	65,63	—95,72	NO_3^-	—207,16	146,72
Cr^{3+}	—211,51	—316,01	NO_2^-	—104,5	140,03
CrO_4^{2-}	—874,58	45,98	NH_4^+	—132,38	111,1[illegible]
$Cr_2O_7^{2-}$	—1477,42	253,73	Na^+	—240,22	58,94
F^-	—333,56	—14,21	OH^-	—229,77	—10,74
Fe^{2+}	—92,50	—104,5	Rb^+	—250,84	121,22
Fe^{3+}	—50,70	—278,81	HS^-	—17,56	62,7
H^+	0	0	S^{2-}	33,02	—44,63
I^-	—57,68	102,83	SO_4^{2-}	—908,4	—17,56
CO_3^{2-}	—676,28	—53,1	SO_3^{2-}	—634,94	—29,26
K^+	—252,05	101,16	V^{3+}	—700,99	—201,89
Li^+	—278,22	11,29	Zn^{2+}	—153,53	—110,35
Mg^{2+}	—461,47	—119,55			

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕ
(КОРОТКОПЕРИОДН

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ I	II	III	IV	V
1	I	**H** 1 $1s^1$ ВОДОРОД				
2	II	**Li** 3 $1s^2\,2s^1$ ЛИТИЙ	**Be** 4 $1s^2\,2s^2$ БЕРИЛЛИЙ	5 **B** $1s^2\,2s^2\,2p^1$ БОР	6 **C** $1s^2\,2s^2\,2p^2$ УГЛЕРОД	7 **N** $1s^2\,2s^2\,2p^3$ АЗОТ
3	III	**Na** 11 [Ne] $3s^1$ НАТРИЙ	**Mg** 12 [Ne] $3s^2$ МАГНИЙ	13 **Al** [Ne] $3s^2\,3p^1$ АЛЮМИНИЙ	14 **Si** [Ne] $3s^2\,3p^2$ КРЕМНИЙ	15 **P** [Ne] $3s^2\,3p^3$ ФОСФОР
4	IV	**K** 19 [Ar] $4s^1$ КАЛИЙ	**Ca** 20 [Ar] $4s^2$ КАЛЬЦИЙ	**Sc** 21 [Ar] $3d^1\,4s^2$ СКАНДИЙ	**Ti** 22 [Ar] $3d^2\,4s^2$ ТИТАН	**V** 23 [Ar] $3d^3\,4s^2$ ВАНАДИЙ
	V	29 **Cu** [Ar] $3d^{10}\,4s^1$ МЕДЬ	30 **Zn** [Ar] $3d^{10}\,4s^2$ ЦИНК	31 **Ga** [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$ ГАЛЛИЙ	32 **Ge** [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^2$ ГЕРМАНИЙ	33 **As** [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^3$ МЫШЬЯК
5	VI	**Rb** 37 [Kr] $5s^1$ РУБИДИЙ	**Sr** 38 [Kr] $5s^2$ СТРОНЦИЙ	**Y** 39 [Kr] $4d^1\,5s^2$ ИТТРИЙ	**Zr** 40 [Kr] $4d^2\,5s^2$ ЦИРКОНИЙ	**Nb** 41 [Kr] $4d^4\,5s^1$ НИОБ[illegible]
	VII	47 **Ag** [Kr] $4d^{10}\,5s^1$ СЕРЕБРО	48 **Cd** [Kr] $4d^{10}\,5s^2$ КАДМИЙ	49 **In** [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^1$ ИНДИЙ	50 **Sn** [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^2$ ОЛОВО	51 **Sb** [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^3$ СУРЬМА
6	VIII	**Cs** 55 [Xe] $6s^1$ ЦЕЗИЙ	**Ba** 56 [Xe] $6s^2$ БАРИЙ	57 **La** — 71 **Lu** *	**Hf** 72 [Xe] $4f^{14}\,5d^2\,6s^2$ ГАФНИЙ	**Ta** 73 [Xe] $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$ ТАНТАЛ
	IX	79 **Au** [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$ ЗОЛОТО	80 **Hg** [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$ РТУТЬ	81 **Tl** [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$ ТАЛЛИЙ	82 **Pb** [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$ СВИНЕЦ	83 **Bi** [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$ ВИСМУТ
7	X	**Fr** 87 [Rn] $7s^1$ ФРАНЦИЙ	**Ra** 88 [Rn] $7s^2$ РАДИЙ	89 **Ac** — (**Lr**) 103 * *	**Ku** 104 [Rn] $5f^{14}\,6d^2\,7s^2$ КУРЧАТОВИЙ	(**Ns**) 105 [Rn] $5f^{14}\,6d^3\,7s^2$ (НИЛЬСБОРИЙ)

* ЛАНТАНОИДЫ

La 5 [Xe] $5d^1\,6s^2$ ЛАНТАН	**Ce** 58 [Xe] $4f^2\,5d^0\,6s^2$ ЦЕРИЙ	**Pr** 59 [Xe] $4f^3\,5d^0\,6s^2$ ПРАЗЕОДИМ	**Nd** 60 [Xe] $4f^4\,5d^0\,6s^2$ НЕОДИМ	**Pm** 61 [Xe] $4f^5\,5d^0\,6s^2$ ПРОМЕТИЙ	**Sm** 62 [Xe] $4f^6\,5d^0\,6s^2$ САМАРИЙ	**Eu** 63 [Xe] $4f^7\,5d^0\,6s^2$ ЕВРОПИЙ	**Gd** 64 [Xe] $4f^7\,5d^1\,6s^2$ ГАДОЛИНИЙ

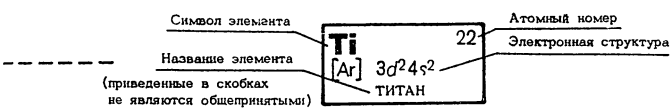
* * АКТИНОИДЫ

Ac 89 [Rn] $6d^1\,7s^2$ [illegible]	**Th** 90 [Rn] $5f^0\,6d^2\,7s^2$ ТОРИЙ	**Pa** 91 [Rn] $5f^2\,6d^1\,7s^2$ ПРОТАКТИНИЙ	**U** 92 [Rn] $5f^3\,6d^1\,7s^2$ УРАН	**Np** 93 [Rn] $5f^4\,6d^1\,7s^2$ НЕПТУНИЙ	**Pu** 94 [Rn] $5f^6\,6d^0\,7s^2$ ПЛУТОНИЙ	**Am** 95 [Rn] $5f^7\,6d^0\,7s^2$ АМЕРИЦИЙ	**Cm** 96 [Rn] $5f^7\,6d^1\,7s^2$ КЮРИЙ

МЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ЫЙ ВАРИАНТ)

ЭЛЕМЕНТОВ

VI	VII	VIII		
	H			2 **He** $1s^2$ ГЕЛИЙ
8 **O** $1s^2 2s^2 2p^4$ КИСЛОРОД	9 **F** $1s^2 2s^2 2p^5$ ФТОР			10 **Ne** $1s^2 2s^2 2p^6$ НЕОН
16 **S** $[Ne]\ 3s^2\ 3p^4$ СЕРА	17 **Cl** $[Ne]\ 3s^2\ 3p^5$ ХЛОР			18 **Ar** $[Ne]\ 3s^2\ 3p^6$ АРГОН
Cr 24 $[Ar]\ 3d^5\ 4s^1$ ХРОМ	**Mn** 25 $[Ar]\ 3d^5\ 4s^2$ МАРГАНЕЦ	**Fe** 26 $[Ar]\ 3d^6\ 4s^2$ ЖЕЛЕЗО	**Co** 27 $[Ar]\ 3d^7\ 4s^2$ КОБАЛЬТ	**Ni** 28 $[Ar]\ 3d^8\ 4s^2$ НИКЕЛЬ
34 **Se** $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$ СЕЛЕН	35 **Br** $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2 4p^5$ БРОМ			36 **Kr** $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ КРИПТОН
Mo 42 $[Kr]\ 4d^5\ 5s^1$ МОЛИБДЕН	**Tc** 43 $[Kr]\ 4d^5 5s^2$ ТЕХНЕЦИЙ	**Ru** 44 $[Kr]\ 4d^7 5s^1$ РУТЕНИЙ	**Rh** 45 $[Kr]\ 4d^8 5s^1$ РОДИЙ	**Pd** 46 $[Kr]\ 4d^{10} 5s^0$ ПАЛЛАДИЙ
52 **Te** $[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^4$ ТЕЛЛУР	53 **I** $[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^5$ ИОД			54 **Xe** $[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^6$ КСЕНОН
W 74 $[Xe]\ 4f^{14} 5d^4 6s^2$ ВОЛЬФРАМ	**Re** 75 $[Xe]\ 4f^{14} 5d^5 6s^2$ РЕНИЙ	**Os** 76 $[Xe]\ 4f^{14} 5d^6 6s^2$ ОСМИЙ	**Ir** 77 $[Xe]\ 4f^{14} 5d^7 6s^2$ ИРИДИЙ	**Pt** 78 $[Xe]\ 4f^{14} 5d^9 6s^1$ ПЛАТИНА
84 **Po** $[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ ПОЛОНИЙ	85 **At** $[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$ АСТАТ			86 **Rn** $[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ РАДОН



Tb 65 $[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$ ТЕРБИЙ	**Dy** 66 $[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$ ДИСПРОЗИЙ	**Ho** 67 $[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$ ГОЛЬМИЙ	**Er** 68 $[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$ ЭРБИЙ	**Tm** 69 $[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$ ТУЛИЙ	**Yb** 70 $[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$ ИТТЕРБИЙ	**Lu** 71 $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ ЛЮТЕЦИЙ

Bk 97 $[Rn]5f^8 6d^0 7s^2$ БЕРКЛИЙ	**Cf** 98 $[Rn]5f^{10} 6d^0 7s^2$ КАЛИФОРНИЙ	**Es** 99 $[Rn]5f^{11} 6d^0 7s^2$ ЭЙНШТЕЙНИЙ	**Fm** 100 $[Rn]5f^{12} 6d^0 7s^2$ ФЕРМИЙ	**Md** 101 $[Rn]5f^{13} 6d^0 7s^2$ МЕНДЕЛЕВИЙ	(**No**) 102 $[Rn]5f^{14} 6d^0 7s^2$ (НОБЕЛИЙ)	(**Lr**) 103 $[Rn]5f^{14} 6d^1 7s$ (ЛОУРЕНСИЙ)

Приложение 4

Средние энергии связей

Связь	E, кДж/моль	Связь	E, кДж/моль
O—O в H_2O_2	137,94	C—Cl	292,6
O—H в H_2O_2	459,8	C—Br	238,26
O—F	183,92	C—I	179,74
N—H в NH_3	388,74	C=S в CS_2	489,06
N—Cl	200,64	C—Si	238,26
N—N	112,86	C=O в CO_2	702,24
N=N	334,4	C=O в кетонах	652,08
C—C в алмазе	355,3	C=O в альдегидах	627
C—C в графите	476,52	C—O в спиртах	313,5
C—C	326,04	P—H	263,34
C=C	585,2	S—H	342,76
C≡C	806,74	S=O	384,56
C—C в бензоле	501,6	S=S	422,18
C—H	413,82	Si—O в SiO_2	468,16
C—F	434,72	S—F	564,3

Приложение 5

Энергии диссоциации двухатомных молекул

Молекула	E, кДж/моль	Молекула	E, кДж/моль
B_2	237,79	HBr	359,86
Br_2	189,9	HI	294,27
BrF	229,82	I_2	148,68
BrCl	220,29	IF	282,15
C_2	602,46	ICl	207,54
CO	936,32	IBr	175,23
Cl_2	238,26	K_2	46,82
ClO	264,76	Li_2	106,59
ClF	246,52	N_2	940,5
Cs_2	43,47	Na_2	72,31
Cu_2	200,64	O_2	493,24
F_2	154,66	S_2	411,73
H_2	431,63	Se_2	297,62
HF	561,46	Te_2	213,18
HCl	427,2	NO	678

Приложение 6

Константы диссоциации кислот

Кислота	Анион	$K_{дис}$	Кислота	Анион	$K_{дис}$
$HAsO_2$	AsO_2^-	$9 \cdot 10^{-10}$	H_5IO_6	$H_4IO_6^-$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$	$H_4IO_6^-$	$H_3IO_6^{2-}$	$5{,}4 \cdot 10^{-9}$
H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$H_3IO_6^{2-}$	$H_2IO_6^{3-}$	$1{,}05 \cdot 10^{-15}$
$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$	HNO_2	NO_2^-	$4 \cdot 10^{-4}$
$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	$3 \cdot 10^{-12}$	HN_3	N_3^-	$2 \cdot 10^{-5}$
$HBrO$	BrO^-	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	H_3PO_2	$H_2PO_2^-$	$1 \cdot 10^{-1}$
H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	H_3PO_3	$H_2PO_3^-$	$5 \cdot 10^{-2}$
$H_2B_4O_7$	$HB_4O_7^-$	$1 \cdot 10^{-4}$	$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	$2 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}45 \cdot 10^{-7}$	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4{,}69 \cdot 10^{-11}$	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6{,}31 \cdot 10^{-8}$
$HCOOH$	$HCOO^-$	$2 \cdot 10^{-4}$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$1{,}26 \cdot 10^{-12}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	H_2S	HS^-	$9 \cdot 10^{-8}$
$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	HS^-	S^{2-}	$1 \cdot 10^{-14}$
$HClO$	ClO^-	$1 \cdot 10^{-7}$	H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$
$HClO_2$	ClO_2^-	$5 \cdot 10^{-3}$	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$6{,}31 \cdot 10^{-8}$
HCN	CN^-	$7{,}9 \cdot 10^{-10}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-2}$
$HCNS$	CNS^-	$1 \cdot 10^{-4}$	H_2Se	HSe^-	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	$HSeO_4^-$	SeO_4^{2-}	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$
$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	H_2SeO_3	$HSeO_3^-$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
HF	F^-	$6{,}61 \cdot 10^{-4}$	$HSeO_3^-$	SeO_3^{2-}	$5 \cdot 10^{-8}$
H_2O_2	HO_2^-	$2 \cdot 10^{-12}$	H_2Te	HTe^-	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
HIO	IO^-	$2 \cdot 10^{-11}$	H_2TeO_3	$HTeO_3^-$	$3 \cdot 10^{-3}$
HIO_3	IO_3^-	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	$HTeO_3^-$	TeO_3^{2-}	$2 \cdot 10^{-8}$
HIO_4	IO_4^-	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	H_4SiO_4	$H_3SiO_4^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$

Приложение 7

Константы диссоциации оснований

Формула	Уравнение диссоциации	$K_{дис}$
NH_3	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
N_2H_4	$N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^-$	$2 \cdot 10^{-6}$
NH_2OH	$NH_2OH + H_2O = NH_3OH^+ + OH^-$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$

Произведения растворимости веществ

Формула	ПР	Формула	ПР
Ag_3AsO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-21}$	CuCl	$1 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$	Cu_2S	$3{,}6 \cdot 10^{-50}$
$AgBrO_3$	$3{,}97 \cdot 10^{-5}$	$Cu(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-19}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	CuS	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$
AgCNS	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$	$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
$AgCH_3COO$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}65 \cdot 10^{-15}$
Ag_2CO_3	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag_2CrO_4	$4{,}05 \cdot 10^{-12}$	Hg_2CO_3	$9 \cdot 10^{-17}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	Hg_2Cl_2	$3{,}5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	Hg_2I_2	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
$AgIO_3$	$3{,}49 \cdot 10^{-8}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
$AgNO_2$	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$MgCO_3$	$2 \cdot 10^{-4}$
$Ag_2O(Ag^+, OH^-)$	$1{,}93 \cdot 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
Ag_3PO_4	$1{,}46 \cdot 10^{-21}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$
Ag_2S	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$	$MnCO_3$	$8{,}8 \cdot 10^{-10}$
Ag_2SO_4	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	$Mn(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-14}$
$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$	MnS	$7 \cdot 10^{-17}$
$BaCO_3$	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	$NiCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
BaC_2O_4	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$Ni(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-15}$
$BaCrO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$
BaF_2	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$PbBr_2$	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$PbCO_3$	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$
$BaSO_3$	$8 \cdot 10^{-7}$	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$Be(OH)_2$	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$	$PbCl_2$	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$
Bi_2S_3	$7{,}1 \cdot 10^{-61}$	PbI_2	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	$Pb(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
CaC_2O_4	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	PbS	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$
CaF_2	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	$PbSO_4$	$1 \cdot 10^{-8}$
$Ca(OH)_2$	$5{,}47 \cdot 10^{-6}$	$Sb(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-42}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-25}$	Sb_2S_3	$2{,}9 \cdot 10^{-59}$
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-26}$
$CdCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$	SnS	$1 \cdot 10^{-27}$
$Cd(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-15}$	$SrCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
CdS	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$	$SrSO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
$Co(OH)_2$	$6{,}3 \cdot 10^{-15}$	Tl_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
CoS	$3{,}1 \cdot 10^{-28}$	TlCl	$2 \cdot 10^{-4}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$	$ZnCO_3$	$6 \cdot 10^{-11}$
CuBr	$4{,}15 \cdot 10^{-8}$	$Zn(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-17}$

Константы нестойкости комплексных ионов

Формула	$K_{нест}$	Формула	$K_{нест}$
$Ag(NH_3)_2^+$	$9{,}31 \cdot 10^{-8}$	AlF_4^-	$1{,}8 \cdot 10^{-18}$
$Ag(CN)_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	$Au(CN)_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$
$Ag(CN)_3^{2-}$	$1{,}6 \cdot 10^{-22}$	$Au(SCN)_2^-$	$1 \cdot 10^{-23}$
$Ag(CN)_4^{3-}$	$2{,}1 \cdot 10^{-21}$	$Au(SCN)_4^-$	$1 \cdot 10^{-42}$
$Ag(SCN)_2^-$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	$AuCl_4^-$	$5 \cdot 10^{-22}$
$Ag(SCN)_3^{2-}$	$8{,}3 \cdot 10^{-10}$	$AuBr_2^-$	$4 \cdot 10^{-13}$
$Ag(SCN)_4^{3-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-11}$	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$7{,}56 \cdot 10^{-8}$
$Ag(SO_4)_2^{3-}$	0,59	$Cd(NH_3)_6^{2+}$	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$
$AgCl_2^-$	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	$Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}41 \cdot 10^{-19}$
$AgBr_2^-$	$7{,}8 \cdot 10^{-8}$	$Cd(SCN)_6^{4-}$	1,033
AgI_3^{2-}	$1{,}4 \cdot 10^{-14}$	$CdCl_4^{2-}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$
AgI_4^{3-}	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	$CdCl_6^{4-}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$CdBr_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$Ag(SO_3)_2^{3-}$	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	CdI_4^{2-}	$8 \cdot 10^{-7}$
$Ag(CH_3COO)_2^-$	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	CdI_6^{4-}	$1 \cdot 10^{-6}$
AlF_6^{3-}	$1{,}44 \cdot 10^{-20}$	$Co(NH_3)_6^{2+}$	$7{,}75 \cdot 10^{-6}$
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$Co(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$HgCl_4^{2-}$	$8{,}5 \cdot 10^{-16}$
$Co(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-64}$	$HgBr_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$Co(SCN)_4^{2-}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	HgI_4^{2-}	$1{,}48 \cdot 10^{-30}$
$Cu(NH_3)_2^+$	$2{,}24 \cdot 10^{-8}$	$Hg(SCN)_4^{2-}$	$5{,}9 \cdot 10^{-22}$
$Cu(NH_3)_3^+$	$2{,}89 \cdot 10^{-11}$	$Hg(S_2O_3)_2^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-30}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$2{,}14 \cdot 10^{-13}$	$Mg(NH_3)_4^{2+}$	10,9
$Cu(CN)_2^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$Mg(NH_3)_6^{2+}$	$2 \cdot 10^3$
$Cu(CN)_3^{2-}$	$2{,}6 \cdot 10^{-29}$	$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$1{,}12 \cdot 10^{-8}$
$Cu(CN)_4^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$
$Cu(CN)_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$Ni(CN)_4^{2-}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$CuCl_4^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$3{,}46 \cdot 10^{-10}$
CuI_2^-	$1{,}75 \cdot 10^{-9}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
$Cu(OH)_4^{2-}$	$7{,}6 \cdot 10^{-17}$	$Zn(SCN)_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$Cu(SO_3)_2^{3-}$	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	$Zn(OH)_4^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$	$ZnCl_4^{2-}$	1
$Fe(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$	$ZnBr_3^-$	50
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-21}$	ZnI_4^{2-}	220
$Fe(SO_4)_2^-$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$		

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах по отношению к нормальному водородному электроду

Элемент	Реакция	$E°$, В
Ag	$Ag^+ + e = Ag$	0,80
	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,55
	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,22
	$Ag_2CrO_4 + 2e = 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,45
	$AgI + e = Ag + I^-$	−0,15
	$AgCH_3COO + e = Ag + CH_3COO^-$	0,64
	$Ag_2SO_4 + 2e = 2Ag + SO_4^{2-}$	0,65
	$Ag_2CO_3 + 2e = 2Ag + CO_3^{2-}$	0,45
	$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	−0,31
	$AgCN + e = Ag + CN^-$	−0,02
	$Ag_2S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	−0,70
Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	−1,66
	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	−2,35
	$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	−2,31
	$AlF_6^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	−2,07
As	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$	0,25
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	−0,68
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	−0,71
	$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	−0,60
	$As + 3H_2O + 3e = AsH_3 + 3OH^-$	−1,37
Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50
	$Au^{3+} + 2e = Au^+$	1,41
	$Au^+ + e = Au$	1,50
	$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1,00
	$AuBr_4^- + 3e = Au + 4Br^-$	0,87
B	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$	−0,87
	$H_2BO_3^- + H_2O + 3e = B + 4OH^-$	−1,79
Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−2,9
Be	$Be^{2+} + 2e = Be$	−1,85
	$Be(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	−1,82
	$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	−0,91
Bi	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,21
Br	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,09
	$Br_3^- + 2e = 3Br^-$	1,05
	$2HBrO + 2H^+ + 2e = Br_2 + 2H_2O$	1,60
	$2BrO^- + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$	0,45
	$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1,34
	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0,76
	$BrO_3^- + 5H^+ + 4e = HBrO + 2H_2O$	1,45
	$BrO_3^- + 2H_2O + 4e = BrO^- + 4OH^-$	0,54
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1,52
	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^-$	0,50
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,45
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,61
C	$HCHO + 2H^+ + 2e = CH_3OH$	0,19
	$HCOOH + 2H^+ + 2e = HCHO$	−0,01

Элемент	Реакция	$E°$, В
C	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e = C_2H_5OH$	0,19
	$CH_3COOH + 2H^+ + 2e = CH_3CHO$	−0,12
	$CO_2 + 2H^+ + 2e = CO + H_2O$	−0,12
	$CO_2 + 2H^+ + 2e = HCOOH$	−0 20
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e = H_2C_2O_4$	−0,49
Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	−0,40
	$CdS + 2e = Cd + S^{2-}$	−1,17
Ce	$Ce^{3+} + 3e = Ce$	−2,40
Cl	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,36
	$2HOCl + 2H^+ + 2e = Cl_2 + H_2O$	+ 1,63
	$2ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
	$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1,50
	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0,88
	$HClO_2 + 6H^+ + 6e = Cl_2 + 4H_2O$	+ 1,63
	$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$	1,56
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1,45
	$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0,66
	$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e = Cl_2 + 6H_2O$	+ 1,47
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$	0,63
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + 2H_2O$	1,19
	$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e = Cl_2 + 8H_2O$	1,39
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$	1,38
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e = Cl^- + 8OH^-$	0,56
Co	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1,84
	$Co^{3+} + 3e = Co$	0,33
	$Co^{2+} + 2e = Co$	−0,28
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e = Co(NH_3)_6^{2+}$	0,10
	$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	0,17
	$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	−0,73
Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	−0,74
	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−0,41
	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	−0,91
	$Cr(OH)_2 + 2e = Cr + 2OH^-$	−1,40
	$Cr(OH)_3 + 3e = Cr + 3OH^-$	−1,30
	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$	0,94
	$CrO_2^- + 2H_2O + 3e = Cr + 4OH^-$	−1,20
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,13
	$CrO_2^- + 4H^+ + e = Cr^{2+} + 2H_2O$	1,19
Cs	$Cs^+ + e = Cs$	−2,91
Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
	$Cu^+ + e = Cu$	0,52

Продолжение приложения 10

Элемент	Реакция	$E°$, В
Cu	$Cu^{2+} + e = Cu^{+}$	0,53
	$Cu^{2+} + Br^{-} + e = CuBr$	0,64
	$Cu(OH)_2 + 2e = Cu + 2OH^{-}$	−0,22
	$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^{-}$	−0,36
	$Cu_2S + 2e = 2Cu + S^{2-}$	−0,54
	$CuS + 2e = Cu + S^{2-}$	−0,70
	$Cu(CN)_2 + 2e = Cu + 2CN^{-}$	−0,43
	$Cu^{2+} + Cl^{-} + e = CuCl$	0,54
	$CuCl + e = Cu + Cl^{-}$	0,14
	$Cu^{2+} + I^{-} + e = CuI$	0,86
	$CuBr + e = Cu + Br^{-}$	0,03
	$CuI + e = Cu + I^{-}$	−0,19
	$Cu(NH_3)_4^{2+} + e = Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3$	−0,01
F	$F_2 + 2e = 2F^{-}$	2,87
Fe	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	−0,04
	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−0,44
	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^{-}$	−0,56
	$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	−0,98
	$FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e = FeO_2^{-} + 4OH^{-}$	0,90
	$FeO_4^{2-} + 8H^{+} + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	1,90
Ga	$Ga^{3+} + 3e = Ga$	−0,56
Ge	$Ge^{2+} + 2e = Ge$	0
H	$2H^{+} + 2e = H_2$	0
	$2H^{+}\ (10^{-7}M) + 2e = H_2$	−0,41
	$H^{+} + e = H$	−2,1
	$H_2 + 2e = 2H^{-}$	−2,25
Hg	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,85
	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,79
	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,91
In	$In^{+} + e = In$	−0,139
	$In^{3+} + 3e = In$	−0,34
	$In^{3+} + 2e = In^{+}$	−0,44
Ir	$Ir^{3+} + 3e = Ir$	1,15
I	$I_2 + 2e = 2I^{-}$	0,54
	$I_3^{-} + 2e = 3I^{-}$	0,55
	$2HIO + 2H^{+} + 2e = I_2 + 2H_2O$	1,45
	$2IO^{-} + H_2O + 2e = I_2 + 4OH^{-}$	0,45
	$HIO + H^{+} + 2e = I^{-} + H_2O$	0,99
	$2IO_3^{-} + 12H^{+} + 10e = I_2 + 6H_2O$	1,19
	$2IO^{-} + 6H_2O + 10e = I_2 + 12OH^{-}$	0,21
	$IO_3^{-} + 6H^{+} + 6e = I^{-} + 3H_2O$	1,08
	$IO_3^{-} + 3H_2O + 6e = I^{-} + 6OH^{-}$	0,26
	$IO_4^{-} + 2H_2O + 2e = IO_3^{-} + 2OH^{-}$	−0,68
	$IO^{-} + H_2O + 2e = I^{-} + 2OH^{-}$	0,49
	$IO_3^{-} + 5H^{+} + 4e = HIO + 2H_2O$	1,14
	$IO_3^{-} + 2H_2O + 4e = IO^{-} + 4OH^{-}$	0,14

Элемент	Реакция	$E°$, В
I	$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1,6
K	$K^+ + e = K$	−2,93
Li	$Li^+ + e = Li$	−3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2,37
Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	−1,19
	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1,51
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$Mn(OH)_3 + e = Mn(OH)_2 + OH^-$	0,1
	$MnO_2 + H^+ + e = Mn^{3+}$	0,948
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	0,58
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
N	$N_2 + 4H_2O + 2e = NH_2OH + 2OH^-$	−3,04
	$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	−1,16
	$N_2 + 8H^+ + 6e = 2NH_4^+$	0,26
	$N_2 + 6H_2O + 6e = 2NH_3 + 6OH^-$	−0,76
	$N_2H_4 + 2H_2O + 2e = 2NH_3 + 2OH^-$	0,10
	$NH_2OH + H_2O + 2e = NH_3 + 2OH^-$	0,42
	$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	0,99
	$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	−0,46
	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,29
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6e = N_2 + 4H_2O$	1,44
	$2NO_2^- + 4H_2O + 6e = N_2 + 8OH^-$	0,41
	$HNO_2 + 7H^+ + 6e = NH_4^+ + 2H_2O$	0,86
	$NO_2^- + 5H_2O + 6e = NH_3 + 7OH^-$	0,15
	$N_2O + 2H^+ + 2e = N_2 + H_2O$	1,77
	$N_2O + H_2O + 2e = N_2 + 2OH^-$	0,94
	$2NO + 4H^+ + 4e = N_2 + 2H_2O$	1,68
	$2NO + 2H_2O + 4e = N_2 + 4OH^-$	0,85
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,10
	$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0,80
	$NO_3^- + H_2O + e = NO_2 + 2OH^-$	−0,86
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	−0,14
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	1,24
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
	$NO_3^- + 6H_2O + 8e = NH_3 + 9OH^-$	−0,12
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = N_2O_4 + 2H_2O$	0,80
Na	$Na^+ + e = Na$	−2,71
Nb	$Nb^{3+} + 3e = Nb$	−1,10
Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	−0,23
	$[Ni(CN)_4]^{2-} + e = [Ni(CN)_4]^{3-}$	−0,82
O	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
	$O_2 + 4H^+ (10^{-7}\ M) + 4e = 2H_2O$	0,81
	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68

Элемент	Реакция	$E°$, В
O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77
	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
	$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
Os	$Os^{2+} + 2e = Os$	0,85
P	$P + 3H_2O + 3e = PH_3 + 3OH^-$	−0,89
	$P + 3H^+ + 3e = PH_3$	0,06
	$H_3PO_2 + H^+ + e = P + 2H_2O$	−0,51
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	−0,28
	$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	−0,50
	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = H_2PO_2^- + 3OH^-$	−1,57
Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	−0,13
	$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	1,80
	$Pb^{4+} + 4e = Pb$	0,84
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1,68
	$PbO_3^{2-} + H_2O + 2e = PbO_2^{2-} + 2OH^-$	0,20
	$PbO_2 + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-$	0,25
	$PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e = HPbO_2^- + H_2O$	1,55
Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0,99
	$PdO + 2H^+ + 2e = Pd + H_2O$	0,90
Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,20
Rb	$Rb^+ + e = Rb$	−2,93
Rh	$Rh^{3+} + 3e = Rh$	0,80
Ru	$Ru^{2+} + 2e = Ru$	0,45
S	$S + 2e = S^{2-}$	−0,48
	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,14
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e = 2S + 3H_2O$	0,50
	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0,09
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	0,29
	$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	−0,76
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = S + 8OH^-$	−0,75
	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,0
	$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	−0,22
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,45
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O$	0,15
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = H_2S + 4H_2O$	0,3
Sc	$Sc^{3+} + 3e = Sc$	−2,1
Se	$Se + 2e = Se^{2-}$	−0,92
	$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$	−0,40
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	0,74
Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	−0,14
	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	−0,15
	$Sn^{4+} + 4e = Sn$	0,01
	$HSnO_2^- + H_2O + 2e = Sn + 3OH^-$	−0,91
	$HSnO_2^- + 3H^+ + 2e = Sn + 2H_2O$	0,33
	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e = HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	−0,92
Sr	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	−2,89

Продолжение приложения 10

Элемент	Реакция	$E°$, В
Te	$Te + 2e = Te^{2-}$	−1,14
	$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	−0,71
Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	−1,63
	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	−0,37
	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti + 4H_2O$	−0,89
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$	0,10
Th	$Th^{4+} + 4e = Th$	1,90
Tl	$Tl^+ + e = Tl$	−0,34
	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,28
U	$U^{3+} + 3e = U$	−1,80
	$U^{4+} + e = U^{3+}$	−0,64
V	$V^{2+} + 2e = V$	−1,20
	$V^{3+} + e = V^{2+}$	−0,26
	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0,34
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e = 2VO^{2+} + 3H_2O$	0,96
Y	$Y^{3+} + 3e = Y$	−2,37
Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0,76
	$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	−1,25
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	−1,22
	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$ (р)	−1,04
Zr	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	−1,53

ЛИТЕРАТУРА

Ахметова Н. С. Общая и неорганическая химия. М., 1988. 640 с.

Глинка Н. Л. Общая химия. М., 1988. 728 с.

Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., 1976. 568 с.

Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., 1981. 320 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., 1979. 677 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: В 3 т. М., 1979.

Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2 т. М., 1972—1973.

Новиков Г. И. Основы неорганической химии. М., 1988. 431 с.

Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В 2 т. М., 1971—1972.

Угай Я. А. Общая химия. М., 1984. 438 с.

Угай Я. А Неорганическая химия. М., 1989. 463 с.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т. М., 1987—1988.

Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., 1987. 696 с.

Щукарев С. А. Неорганическая химия: В 2 т. М., 1970—1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов 3

Глава 1. Атомно-молекулярное учение

§ 1. Молекулярное и немолекулярное состояние вещества. Стехиометрические законы 5

Глава 2. Строение атомов и химическая связь

§ 2. Электронная структура атомов 11
§ 3. Периодический закон. Периодическая система. Периодические свойства атомов элементов . 13
§ 4. Химическая связь. Валентность химических элементов 18
§ 5. Межмолекулярное взаимодействие 32

Глава 3. Химические реакции

§ 6. Скорость химических реакций. Химическое равновесие 36
§ 7. Химическая термодинамика 46
§ 8. Реакции в водных растворах 66
§ 9. Окислительно-восстановительные процессы 87

Глава 4. Химия элементов и их соединений

§ 10. Гелий и *p*-элементы VIII группы . . . 97
§ 11. Водород 99
§ 12. *p*-Элементы VII группы 102
§ 13. *p*-Элементы VI группы 115
§ 14. *p*-Элементы V группы 130
§ 15. *p*-Элементы IV группы 149
§ 16. *p*-Элементы III группы 165
§ 17. *s*-Элементы I группы 173

§ 18. *s*-Элементы II группы 177
§ 19. *d*-Элементы III группы 184
§ 20. *d*-Элементы IV группы 186
§ 21. *d*-Элементы V группы 190
§ 22. *d*-Элементы VI группы 192
§ 23. *d*-Элементы VII группы 200
§ 24. *d*-Элементы VIII группы 207
§ 25. *d*-Элементы I группы 219
§ 26. *d*-Элементы II группы 226
§ 27. *f*-Элементы 230
§ 28. Периодический закон как основа химической систематики 233
§ 29. Токсичные и опасные неорганические вещества 243

Ответы 254

Приложения 331

Литература 348

Учебное издание

Свиридов Вадим Васильевич
Попкович Галина Антоновна
Васильева Галина Игнатьевна

ЗАДАЧИ, ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав редакцией Л Г Лепило
Редактор Р В Михновец
Младший редактор А Н Косарева
Художественный редактор В А Макаренко
Технический редактор А Я Максимова
Корректор Л В Милюхина

ИБ № 1315

Сдано в набор 27 12.89 Подписано в печать 20 05 91 Формат 84×108$^{1}/_{32}$ Бумага типографская № 2 Гарнитура литературная Офсетная печать. Усл печ л 18,48 Усл кр-отт 18,48 Уч-изд л 19,95 Тираж 5260 экз Заказ 15 Цена 3 р 20 к

Издательство «Университетское» Государственного комитета БССР по печати 220048, Минск проспект Машерова, 11 Минский ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат им Я Коласа 220005, Минск, Красная, 23

Свиридов В. В. и др.

С24 Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: Учеб. пособие/В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Г. И. Васильева.— 3-е изд., перераб. и доп.— Мн.: Университетское, 1991.— 350 с.

ISBN 5-7855-0414-6.

Пособие включает вопросы, упражнения и задачи по всем разделам общей и неорганической химии Вопросы и упражнения по неорганической химии построены с привлечением представлений структурной химии и химической термодинамики В ответах в ряде случаев приводятся решения задач и пояснения к вопросам

Предназначено для студентов-химиков Представит также интерес для преподавателей и студентов нехимических специальностей вузов

$\frac{1703000000-031}{M\ 317(03)-91}$ 37—91

ББК 24.1я73