

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Институт Химии



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Программа курса
Вопросы и задачи для самостоятельной работы
студентов

Настоящее пособие предназначено для бакалавров 1 курса
Института Химии Санкт-Петербургского Государственного
Университета

Основная образовательная программа: *04.03.01* Химия

Санкт-Петербург
2024

УДК 546
ББК 24.1
Н52

*Рекомендовано Учебно-методической комиссией по УГСН 04.00.00 Химия
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета
(протокол № 05/2.1/04-03-2 от 28.02.2023)*

*Утверждено на заседании кафедры общей и неорганической химии СПбГУ
(протокол № 43/6/5-02-1 от 31.01.2023)*

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. (С.-Петербург. политехн. ун-т Петра Великого)

И. А. Соколов

д-р хим. наук, доц. (С.-Петербург. гос. ун-т)

Н. Г. Суходолов

Составители: доц. Е. И. Давыдова, доц. Т. Н. Севастьянова,
доц. А. А. Селютин, доц. М. Ю. Скрипкин,
проф. А. Ю. Тимошкин, доц. В. Д. Хрипун (отв. редактор),
проф. Н. В. Чежина, доц. С. М. Шугуров,
доц. О. Н. Пестова, доц. А. В. Федорова

**Н52 Неорганическая химия. Программа курса. Вопросы и задачи
для самостоятельной работы студентов.** / Сост. Е. И. Давыдова,
Т. Н. Севастьянова, А. А. Селютин, М. Ю. Скрипкин, А. Ю. Тимошкин,
В. Д. Хрипун (отв. редактор), Н. В. Чежина, С. М. Шугуров, О. Н. Пе-
стова, А. В. Федорова. — СПб.: издательство ВВМ, 2024. — 54 с.

ISBN 978-5-9651-1542-6

Настоящее пособие предназначено для бакалавров 1 курса Института Хи-
мии Санкт-Петербургского Государственного Университета. Основная обра-
зовательная программа: **04.03.01** Химия.

При составлении настоящего пособия было использовано методическое пособие:
Неорганическая химия для студентов 1 курса химического факультета СПбГУ. Про-
грамма семинарских занятий, контрольные вопросы, домашние задания.; Отв. ред.
Суворов А. В. СПб. 1999 г. 30 с.

ISBN 978-5-9651-1542-6

© Составители, 2024

Введение

Дорогой первокурсник!

В курсе «Неорганическая Химия» Вы:

- теоретически и практически ознакомитесь с химическими свойствами простых веществ и соединений, с условиями проведения химических реакций;
- на основании Периодического закона Д. И. Менделеева поймете взаимосвязь состава, структуры и реакционной способности простых тел и химических соединений от электронного строения атомов химических элементов.

Для организации Вашей самостоятельной работы в курсе «Неорганическая Химия» предназначено настоящее пособие. Оно состоит из двух разделов:

I. Программа курса.

II. Вопросы и задачи для самостоятельной работы.

Справочные материалы. Обратите внимание, что при обсуждении химических свойств Вам понадобится воспользоваться справочными данными. Известные Вам по курсу Общей химии «Справочные таблицы для самостоятельной работы студентов» содержат минимум сведений, поэтому советуем Вам использовать дополнительные справочные материалы:

- Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Справочник «Константы неорганических веществ» 2-е издание, М., «Дрофа», 2006. 685 с.
- А. И. Волков, И. М. Жарский. Большой химический справочник. Минск, «Современная школа», 2005. 607 с.
- Химическая энциклопедия (в пяти томах). Под ред. Н. С. Зефирова, М., «Большая российская энциклопедия», 1993–1998.
- А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. Свойства неорганических соединений. Л., «Химия», 1983. 392 с.
- Справочник химика (в пяти томах). Том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. / Под ред. Б. П. Никольского. Л., «Химия», 1963. 1073 с.
- Дж. Эмсли. Элементы. М., «Мир», 1993. 256 с.

Помните, что термодинамические характеристики индивидуальных веществ можно найти on-line:

- База данных «Термические константы веществ» (ТКВ) на сайте химфака МГУ. Интернет: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>
- База данных национального института стандартов США (NIST Thermochemical data base). Интернет: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Последний ресурс кроме термодинамических данных также содержит спектральные характеристики соединений (ИК-спектры, масс-спектры).

Рекомендуемая литература по курсу «Неорганическая химия».

Идеология подхода к изучению неорганической химии в СПбГУ изложена в учебнике профессоров СПбГУ А. В. Суворова и А. Б. Никольского «Общая и неорганическая химия». Для более детального ознакомления с фактическим материалом по химии элементов рекомендуется трехтомник «Неорганическая химия» под редакцией Ю. Д. Третьякова и двухтомник Гринвуда и Эрншо «Химия элементов».

Для начального ознакомления с химией элементов рекомендуем Вам пройти онлайн курс «Неорганическая химия: введение в химию элементов», разработанный коллективом преподавателей СПбГУ под руководством А. Ю. Тимошкина. Курс доступен на платформах НПОО, Stepik, Coursera.

Список рекомендуемой литературы по курсу «Неорганическая химия»:

Учебники и учебные пособия:

- А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая и неорганическая химия в 2 Т. М.: Издательство Юрайт, Том 1, 6-е изд., испр. и доп. 2018. 292 с.; Том 2, 6-е изд., испр. и доп. 2019. 378 с.
- Неорганическая химия (в 3х томах). Под ред. Ю. Д. Третьякова. М., «Академия», 2004–2007. Т. 1. 238 с. Т. 2. 366 с. Т. 3. книга 1 348 с, Т. 3 книга 2 400 с.
- Н. Гринвуд, А. Эрншо. Химия элементов. М., БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. Т. 1, 607 с. Т. 2, 670 с.

- Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. Растворы как химические системы. СПб, изд-во СПбГУ, 2010. 252 с.

Задачники:

- А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2019. 309 с.
- Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. Сборник задач по неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: «Академия», 2008. 207 с.
- Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. Учебное пособие. СПб. Изд-во «Лань». 2014. 368 с.

Дополнительная литература

- Д. В. Корольков. Принцип периодичности в химии непериодических элементов. Изд. СПбГУ, 1992. 104 с.
- Т. П. Кораблева, Д. В. Корольков. Теория периодической системы. Изд. СПбГУ, 2005. 173 с.
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1. 224 с. Ч. 2. 496 с. Ч. 3. 594 с.
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 679 с.
- Ю. Н. Кукушкин. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 457 с.
- Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия. М.: Мир. 2004. Т. 1. 678 с. Т. 2. 486 с.
- Е. А. Воеводина, И. И. Кожина, А. О. Козин, Т. Н. Севастьянова, М. Ю. Скрипкин Основы химического эксперимента. Синтез неорганических веществ. СПб, изд-во ВВМ, 2015. 96 с.
- Практикум по неорганической химии. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Академия, 2004. 384 с.
- Е. А. Воеводина, Г. П. Костикова, А. О. Козин, А. В. Суворов. Неорганическая химия: описание лабораторных работ. СПб, 2000. 28 с.
- Физические методы исследования неорганических соединений. / Под ред. А. Б. Никольского. СПб: СПбГУ, 2005. 192 с.

- Физические методы исследования неорганических веществ. / Под ред. А. Б. Никольского. М.: Академия, 2006. 443 с.
- П. И. Воскресенский Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1969. 720 с.
- П. П. Коростелев Лабораторная техника химического анализа. М.: Химия, 1981. 312 с.

I. Программа курса

Предмет неорганической химии. Основные этапы развития неорганической химии и ее место среди других разделов химии. Роль неорганической химии в природных процессах, процессах жизнедеятельности, в народном хозяйстве. Периодический закон как основа химической систематики.

Химия элементов главных подгрупп

Водород. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Молекула H_2 . Получение водорода. Физические и химические свойства простого вещества. Атомарный водород, его получение и устойчивость. Ковалентные соединения водорода. Ионы H^+ и H^- , их взаимодействие с водой. Водородная связь, причины ее образования, способ описания.

Свойства соединений элементов 17^{ой} группы. Галогены. Общая характеристика. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Простые вещества, характеристики молекул X_2 . Соединения с водородом. Особенности HF. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства, реакционная способность. Галогениды металлов. Оксиды и оксокислоты. Строение молекул, характер связи, энергетика. Получение и химические свойства оксидов. Реакции оксидов с водой. Оксокислоты галогенов: строение молекул, химические свойства, методы получения. Соединения галогенов друг с другом. Полигалогенидные ионы. Трехцентровые связи в молекулах интергалогенидов. Химические свойства и методы получения. Окислительно-восстановительные реакции галогенов и их соединений в водных растворах. Взаимодействие простых веществ с водой, кислыми и щелочными растворами. Окислительно-восстановительные свойства соединений.

Свойства соединений элементов 16^{ой} группы. Общая характеристика халькогенов. Строение атомов. Степени окисления. Аллотропия.

Кислород. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Молекула O_2 . Получение кислорода. Физические и химические свойства простого вещества. Озон в атмосфере. Соединения кислорода с водородом. Вода. Пероксид водорода: получение и свой-

ства. Состояния кислорода в его соединениях. Оксиды и их классификация. Пероксиды, супероксиды, озониды, их взаимодействие с водой.

Простые вещества. Характер связи и строение простых веществ, их получение.

Кислород. Общая характеристика. Степени окисления, окислительно-восстановительные свойства. Вода. Пероксид водорода. Пероксидная группировка.

Химия элементов подгруппы серы. Простые вещества. Халькогеноводороды. Электронное строение молекул. Кислотные и восстановительные свойства H_2E .

Оксиды EO_2 и EO_3 , их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Взаимодействие с водой и щелочами, с кислотами. Получение SO_3 , SeO_3 и TeO_3 .

Кислоты H_2EO_3 и H_2EO_4 . Общая характеристика, электронное и пространственное строение. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Серная кислота, её получение. Взаимодействие серной кислоты с простым и сложными веществами.

Многообразие кислот серы. Устойчивость кратных связей. Катенация.

Отличие селеновой и теллуровой кислот от серной. Проявление вторичной периодичности в группе халькогенов. Изменение координационного числа халькогена при движении вниз по группе.

Галогениды и оксогалогениды халькогенов, способы их получения и взаимодействие с водой и щелочами.

Закономерности изменения химических свойств халькогенов и их соединений при движении вниз по группе.

Свойства соединений элементов $15^{ой}$ группы. Общая характеристика. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества, аллотропия. Особенности азота. Соединения с водородом. Характер связи, энергетические характеристики и строение молекул HN_3 . Методы получения и основные свойства соединений XN_3 . Соли аммония. Аммиакаты. Амиды, имида, нитриды. Азотистоводородная кислота и азиды. Фосфин, дифосфин. Фосфиды. Оксиды и оксокислоты элементов V группы. Общая характеристика оксидов. Оксиды азота. Формы существования, строение и энергетика молекул. Методы получения оксидов

азота. Оксиды фосфора и других элементов группы: X_4O_6 и X_4O_{10} , их получение, строение и свойства. Оксокислоты азота. Азотистая и азотная кислоты, их строение, свойства и методы получения, нитриты и нитраты. Оксокислоты фосфора и его аналогов. Строение и свойства кислот фосфора. Конденсированные фосфаты. Галогениды. Общая характеристика, формы и строение молекул. Галогениды азота. Галогеназиды. Три- и пентагалогениды фосфора и его аналогов. Оксогалогениды. Сульфиды. Формы и строение молекул. Получение и химические свойства. Тиокислоты. Окислительно-восстановительные реакции в растворах. Взаимодействие простых веществ с водой, кислыми и щелочными растворами. Восстановление нитратного иона в различных средах. Окислительные и восстановительные свойства соединений фосфора и его аналогов.

Свойства соединений элементов 14^{ой} группы. Общая характеристика. Особенности строения электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества, аллотропия. Полупроводниковые свойства кремния с позиций зонной теории проводимости. Неорганическая химия углерода. Алмаз, графит, карбины, фуллерены. Метан и углеводороды. Соединения графита, гетерофуллерены, экзо- и эндодральные соединения фуллеренов. Карбиды металлов. Оксиды углерода, энергетика, строение молекул и свойства. Угольная кислота. Карбонаты. Галогениды углерода. Сероуглерод. Соединения с азотом: циан, дициан, синильная кислота. Понятие о псевдогалогенах. Циановая, изоциановая, гремучая кислоты. Соединения элементов подгруппы кремния с водородом. Характер связи, энергетика и строение молекул XH_4 . Методы получения и химические свойства. Причины и проявление различий между алканами и силанами. Силициды. Кремний-органические соединения. Оксиды и гидроксопроизводные элементов 14 группы. Общая характеристика оксидов XO и XO_2 . Кремниевые кислоты и силикаты. Оксо- и гидроксоионы аналогов кремния. Соли олова и свинца, их растворимость и гидролиз. Галогениды. Общая характеристика, форма и строение молекул. Ди- и тетрагалогениды, их устойчивость, методы получения и химические свойства. Взаимодействие с водой. Оксогалогениды. Халькогениды. Формы и строение. Получение и химические свойства. Тиокислоты германия и олова. Окислительно-восстановительные реакции в растворах. Взаимодействие про-

стых веществ с водой. Окислительно-восстановительные свойства соединений.

Свойства соединений элементов 13^{ой} группы. Общая характеристика. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества. Соединения с водородом. Боран и диборан. Формы и строение молекул. Трехцентровые электроннодефицитные связи в молекулах боранов. Гидриды алюминия и его аналогов. Взаимодействие с водой. Боронаты и аланаты, их строение и свойства. Оксиды и гидроксопроизводные элементов 13 группы. Общая характеристика оксидов. Формы существования и свойства. Корунд. Кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки ионов. Сложные оксиды, важнейшие типы структуры сложных оксидов. Стеклование B_2O_3 . Кислоты бора. Мета-, тетра-, ортобораты. Пербораты. Гидратные формы оксидов алюминия и его аналогов. Амфотерность гидроксоформ. Аллюминаты. Оксиды и гидроксиды таллия. Устойчивость TI (I). Галогениды. Общая характеристика, формы существования и строение молекул. Димеризация тригалогенидов. Гидролиз галогенидов. Халькогениды. Формы существования и строение. Гидролиз халькогенидов. Соединения АПВV. Полупроводниковые свойства. Особенности строения. Химические свойства. Карбораны. Получение, строение, свойства. Клозо-, нидо- и арахно-карбораны.

Свойства соединений элементов 1^{ой} и 2^{ой} групп. Общая характеристика s-элементов. Природные соединения. Миграция натрия и калия в природе. Щелочные и щелочноземельные металлы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества. Взаимодействие с водой. Водородные соединения элементов I-ой и II-ой групп. Ионные гидриды. Взаимодействие ионных гидридов с водой. Оксиды щелочных металлов, формы, устойчивость, химические свойства оксидов. Пероксиды, супероксиды, озониды щелочных металлов. Оксиды и пероксиды щелочноземельных металлов. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Щелочи. Особенности гидроксида бериллия. Диагональное сходство бериллия и алюминия, лития и магния. Соли щелочных и щелочноземельных металлов, их растворимость и гидролиз. Природа растворов щелочных металлов в жидком аммиаке. Электриды. Соединения “гость-хозяин” на примере взаимодействия

щелочных катионов с краун-эфирами. Антибиотики как природный аналог краун-эфиров.

Химия соединений элементов 18^{ой} группы.

Общая характеристика атомов благородных газов — потенциалы ионизации, электроотрицательность. История открытия благородных газов и их положение в Периодической системе элементов. Распространение в природе. Ксенон. Открытие химических свойств ксенона. Соединения ксенона — фториды, оксиды, хлориды. Особенности образования химических связей с участием ксенона. Кислоты ксенона. Окислительные свойства соединений ксенона. Введение в химию криптона. Отличие в стабильности соединений криптона и ксенона.

Особенности химии элементов главных подгрупп. Типические элементы II периода. Строение электронных оболочек атомов, валентные и координационные возможности. σ - и π -связи. Диагональное сходство кислорода и хлора, бора и кремния, бериллия и алюминия. Вторичная периодичность. Основные проявления и причины возникновения. Особенности химии элементов IV периода. Эффект инертной пары. Основные проявления эффекта и его влияние на свойства элементов VI периода.

Введение в координационную химию

Основы координационной теории Вернера и современные представления о строении комплексных соединений. Экспериментальные основы координационной теории. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Координационное число. Типы лигандов, дентатность. Хелаты. Изомерия комплексных соединений. Номенклатура комплексных соединений. Описание электронного строения комплексных соединений. Метод валентных связей. Понятие о теории кристаллического поля, приближения, лежащие в ее основе. Расщепление энергетических уровней d-орбиталей полях различной симметрии: октаэдрическом, тетраэдрическом, тетрагональном, квадратном. Энергия стабилизации полем лигандов. Спектрохимический ряд лигандов. Комплексы слабого и сильного полей, их электронные конфигурации и магнитные свойства. Природа связей металл — лиганд. Необходимость учета особенностей электронного строения лигандов. Теория поля лигандов. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей комплексных соединений.

Комплексы переходных металлов с π -донорными и π -акцепторными лигандами. Карбонилы. Структура и электронное строение карбониллов. Правило 18 электронов. Получение, физические и химические свойства. Моно- и полиядерные карбонилы. π -Циклопентадиенилы. Ферроцен и его аналоги. Сэндвичевы соединения, их электронное строение. Комплексы с олефинами. Получение и свойства π -комплексов.

Устойчивость комплексных соединений в растворе. Равновесия в растворах комплексных соединений. Общие и ступенчатые константы устойчивости и нестойкости. Основные факторы, определяющие устойчивость комплексных соединений, энтальпию и энтропию комплексообразования. Хелатный эффект. Правило циклов Чугаева.

Реакции комплексных соединений. Реакции замещения лигандов, их механизмы. Инертные и лабильные комплексы. Влияние энергии стабилизации полем лигандов на кинетику реакций замещения лигандов. Взаимное влияние лигандов. Эффект транс-влияния. Статическая и динамическая теории транс-влияния. Цис-эффект в октаэдрических комплексах. Кислотно-основные свойства комплексных соединений: роль заряда комплекса, степени окисления центрального иона и других факторов. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений. Связь между устойчивостью комплексов в растворах и их восстановительными потенциалами. Стабилизация высших и низших состояний окисления переходных металлов лигандами различных типов. Металлокомплексный катализ. Ключевые реакции: окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, бета-перенос атомов водорода. Реакции внедрения. Использование комплексообразования в органическом синтезе. Темплатный синтез. Координационные соединения в биологических системах. Порфириновые комплексы металлов. Хлорофилл, гемоглобин. Ферменты.

Химия переходных элементов

Общая характеристика переходных элементов. Особенности строения атомов d- и f-элементов. Многообразие состояний окисления. Отличия от элементов главных подгрупп. Высокие степени окисления и молекулярные соединения. Низкие степени окисления и соединения переменного состава. Металлическое состояние про-

стых веществ. Соединения со связью “металл-металл”. Стратегия синтеза. Реакции присоединения и реакции, сопровождающиеся разрывом интерметаллической связи.

Элементы первого переходного ряда. Характеристики атомов: орбитальные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону. Закономерности изменения свойств в ряду. Физические и химические свойства простых веществ. Химические основы металлургии. Черные и цветные металлы. Оксиды. Состояния окисления элементов в оксидах. Способы получения, физические свойства, реакционная способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов. Характеристики твердых фаз. Химия водных растворов. Характерные состояния окисления 3d-элементов в водных растворах. Катионные и анионные формы. Окислительные и восстановительные свойства катионов и анионов элементов в различных состояниях окисления. Гидролиз солей. Полиядерные гидроксокатионы. Гидриды элементов 1-го переходного ряда. Фазы внедрения. Галогениды и другие бинарные соединения. Комплексные соединения.

Элементы второго и третьего переходных рядов. Характеристики атомов: орбитальные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону. Лантаноидное сжатие. Повышенное сходство элементов—электронных аналогов. Физические и химические свойства простых веществ, сравнение с первым переходным рядом. Особенности платиновых металлов. Характерные степени окисления элементов и причины устойчивости высших форм. Оксиды элементов разных состояний окисления. Способы получения, физические свойства, реакционная способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Сравнение с оксидами элементов первого переходного ряда. Химия водных растворов. Характерные состояния окисления элементов. Катионные и анионные формы. Сравнение с катионами элементов первого переходного ряда. Сравнение окислительных и восстановительных свойств катионов и анионов элементов 1-го, 2-го и 3-го рядов в одинаковых состояниях окисления. Гидролиз солей. Изо- и гетерополисоединения молибдена, вольфрама и других элементов. Галогениды и оксогалогениды. Другие бинарные соединения. Металл-кластеры, устойчивость и строение в зависимости от природы металлов и лигандов. Комплексные соединения.

Лантаноиды. Особенности строения атомов, причины сходства элементов, возможные состояния окисления. Содержание в природе. Разделение элементов. Физические и химические свойства простых веществ. Химические свойства соединений лантаноидов. Оксиды и гидроксопроизводные. Галогениды и другие бинарные соединения. Химия водных растворов. Особенности церия и европия.

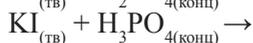
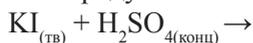
Актиниды. Особенности строения атомов, сравнение с лантаноидами. Разнообразие состояний окисления. Содержание в природе. Ядерные реакции и синтез элементов. Трансамерициевые элементы. Важнейшие практические применения. Проблема разделения изотопов. Физические и химические свойства простых веществ. Периодичность в изменении химических свойств, сходство с другими элементами, деление на подсемейства. Состояния соединений в водных растворах. Соединения высших степеней окисления урана, нептуния, плутония. Комплексные соединения актиноидов.

II. Вопросы и задачи для самостоятельной работы.

Свойства соединений элементов 17^{ой} группы

1. Какое положение занимают галогены в Периодической системе элементов? Напишите электронные конфигурации атомов этих элементов и разберите их особенности. Как меняются величины первой энергии ионизации в ряду галогенов? Постройте схемы МО для молекул F_2 и Cl_2 .
2. Как меняется температура плавления и кипения галогенов и почему?
3. Как меняется энергия связи в молекулах $Г_2$ и какие выводы можно сделать из этого о химической активности галогенов?
4. Каковы особенности изменения величин сродства к электрону и электроотрицательности в ряду атомов галогенов и почему?
5. Какие степени окисления проявляют галогены?
6. Каковы способы получения свободных галогенов?
7. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные способности галогенов.
8. Охарактеризуйте взаимодействие галогенов с водой, кислотами и щелочами.
9. Как меняется $\Delta_f H^\circ$ (или $\Delta_f G^\circ$) для галогеноводородов в ряду $HF - HI$? Почему связь в молекуле фтороводорода прочнее, чем в молекулах остальных галогеноводородов? Сопоставьте эти закономерности со схемами МО для молекул галогеноводородов.
10. Каковы лабораторные и промышленные способы получения галогеноводородов?
11. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства галогеноводородов.
12. Какие типы бинарных соединений галогенов с другими элементами Периодической системы Вы знаете? Опишите их свойства и способы получения.
13. Какие формы оксокислот хлора, брома и иода Вам известны? Как изменяется сила кислот в ряду $HOCl - HOBr - HOI$? Существуют ли эти кислоты в свободном состоянии?
14. Как меняются окислительно-восстановительные свойства оксосоединений галогенов в кислой и щелочной среде? В чем и почему проявляется вторичная периодичность, наблюдаемая у галогенов?

15. Какие электроны атомов галогенов принимают участие в образовании химической связи в следующих соединениях: BrCl , KCl , NaClO_4 , K_2BeF_4 , KI_3 , IF_5 , IF_7 , Cl_2O ? Какие типы гибридизации имеет атом галогена в этих соединениях? Каковы геометрические формы молекул и ионов этих соединений?
16. Почему растворы I_2 в воде, CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеют разную окраску?
17. Почему следующие реакции протекают с образованием различных продуктов?



Домашнее задание

1. Закончить уравнения реакций и расставить коэффициенты:

$\text{Cl}_2 + \text{I}_2_{(\text{водный раствор})} \rightarrow$	$\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{раствор})} \rightarrow$
$\text{Cl}_{2(\text{газ})} + \text{I}_{2(\text{тв})} \rightarrow$	$\text{KCl} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{раствор})} \rightarrow$
$\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{KClO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{раствор})} \rightarrow$
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{KClO}_{3(\text{тв})} + \text{HCl}_{(\text{конц})} \rightarrow$
$\text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{KClO}_{3(\text{тв})} + \text{H}_2\text{SO}_4_{4(\text{конц})} \rightarrow$
$\text{HCl}_{(\text{конц})} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$	$\text{NH}_{3(\text{газ})} + \text{Cl}_{2(\text{газ})} \rightarrow$
$\text{KI}_{(\text{тв})} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$	$\text{PH}_{3(\text{газ})} + \text{Cl}_{2(\text{газ})} \rightarrow$
$\text{CaOCl}_{2(\text{тв})} + \text{HI}_{(\text{газ})} \rightarrow$	$\text{KHal}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{SO}_4_{4(\text{конц})} \rightarrow (\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
$\text{HgO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$	$\text{ICl}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
$\text{NaI}_{(\text{тв})} + \text{Na}_2\text{O}_{2(\text{тв})} \rightarrow$	$\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

2. Как зависят величины восстановительных потенциалов систем $\text{Hal}_2/\text{Hal}^-$ и $\text{HalO}_3^-/\text{Hal}_2$ от pH среды? При каком pH в каждом случае эти потенциалы равны ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?
3. Сравните стандартные энтальпии реакций горения одного моля фосфора до высших производных в кислороде, фторе, хлоре, парах брома. Изменится ли последовательность этих величин при замене фосфора на алюминий?
4. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) свободных галогенов; б) KClO_3 из KCl ; в) ClO_2 ; г) HIO_3 из I_2 ; д) HBr из KBr .

5. Рассмотрите возможность взаимодействия иодида калия с хлором в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температуре, в отсутствие растворителя и в растворах с различным рН, в условиях строгой стехиометрии и при большом избытке одного из реагентов и т.д.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения реакций.
6. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия хлора с водой.

Химия элементов 16^{ой} группы

1. Какое положение занимает химический элемент сера в Периодической системе элементов? Изменение основных свойств атомов халькогенов в ПС. Какова электронная конфигурация атома серы, какие степени окисления характерны для неё?
2. Какое явление называется аллотропией? Полиморфизмом? Сравните различные аллотропные модификации кислорода, серы, селена и теллура, в чём их различие? Как осуществляются переходы между различными аллотропными модификациями в простых веществах халькогенов?
3. Приведите примеры реакций, в которых сера проявляет окислительные и восстановительные свойства.
4. Дайте характеристику водородным соединениям халькогенов. Вычислите изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса для реакции образования H_2E . Сравните формы существования и устойчивость данных соединений.
5. Катенация. Полисульфиды.
6. Дайте характеристику кислотно-основных свойств халькогеноводородов. Каковы формы существования H_2E в водном растворе при различных pH?
7. Дайте характеристику окислительно-восстановительных свойств халькогеноводородов. Каковы границы устойчивости существования H_2E в водном растворе при различных pH?
8. Напишите реакции взаимодействия H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te с типичными окислителями.
9. Перечислите все известные вам кислородные соединения серы, селена и теллура. Какое строение имеют данные соединения?
10. Какие равновесия устанавливаются при взаимодействии различных кислородсодержащих соединений серы, селена и теллура с водой?
11. Получение серной кислоты. Опишите химические процессы, лежащие в основе данного процесса. Что такое олеум?
12. Многообразие кислот серы. Перечислите известные вам кислоты серы и их соли. Предложите их возможные графические формулы. Охарактеризуйте термическую устойчивость этих соединений и продукты, образующиеся при их нагревании.
13. Тиосульфат натрия и его получение. Приведите реакции, с уча-

ствием тиосульфата, происходящие при фотографическом процессе. Укажите основное отличие при взаимодействии тиосульфата с хлором и иодом.

14. Галогениды и оксогоалогениды халькогенов, их термическая устойчивость, устойчивость по отношению к водным растворам кислот и щелочей.

Домашнее задание

1. Закончите уравнения реакций и расставьте стехиометрические коэффициенты:

$\text{KClO}_3(\text{т}, \text{MnO}_2) \rightarrow$	$\text{O}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow$	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{ж}) \rightarrow$
$\text{SF}_6(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$	$\text{Se}(\text{тв}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow$
$\text{Te}(\text{тв}) + \text{Na}(\text{тв}) \rightarrow$	$\text{SF}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
$\text{S}_8 + 8\text{O}_2 \rightarrow$	$\text{S}_8(\text{тв}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$
$\text{S}_8(\text{тв}) + 24\text{F}_2(\text{г}) \rightarrow$	$\text{S}_8(\text{тв}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow$
$\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow$	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
$\text{Se}_8 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow$	$\text{Cu}_2\text{Te} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$
$\text{TeO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow$	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
$\text{SOCl}_2 + \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow$	$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{SO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow$
$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 \rightarrow$
$\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Zn} \rightarrow$	$\text{SO}_3 + \text{F}_2 \rightarrow$
$\text{SeO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
$\text{TeO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{Te} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

2. Рассчитайте молярную и нормальную концентрацию солей в растворе над осадками сульфидов цинка, свинца, сурьмы и селена при $\text{pH} = 0; 7; 14$.
3. В какой среде окисление иона SO_3^{2-} хлором будет протекать легче?
4. Температура пламени горячей серы около 1550 К. Оцените константу диссоциации серного ангидрида на диоксид серы и кис-

лород при этой температуре.

5. Рассмотрите возможность взаимодействия дисульфида натрия с селенатом натрия при различных условиях.
6. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия серы с хлоратом калия.

Химия элементов 15^{ой} группы

1. Охарактеризуйте положение химического элемента азота в Периодической системе элементов. Запишите электронную конфигурацию атома азота. Изобразите схему МО для молекулы азота. Какова кратность связи в молекуле азота? Чем объясняется химическая инертность молекулярного азота, и какими способами можно перевести его в активное состояние? Каковы магнитные свойства азота?
2. Спектрально чистый азот можно получить разложением азидов натрия при нагревании. Менее чистый азот получают реакцией термического разложения нитрита аммония. Запишите уравнения указанных реакций. Используя табличные термодинамические данные, рассчитайте ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° этих процессов. Какие примеси присутствуют во втором случае?
3. Обсудите величины энергии ионизации и сродства к электрону атома азота. Какие степени окисления проявляет азот? Приведите примеры соответствующих соединений.
4. Какие типы гибридизации имеет атом азота в следующих соединениях и ионах: NH_3 , NH_4^+ , NF_3 , N_2O , NO_3^- , N_3^- ?
5. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства водородных соединений азота, кислорода и фтора.
6. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений элементов II периода, содержащих одинарную гомоядерную связь.
7. Одинарные, двойные и тройные связи азота и углерода характеризуются следующими значениями энергии и межатомного расстояния:

	N–N	N=N	N≡N	C–C	C=C	C≡C
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	160	415	946	348	614	839
$r_{\text{св}}$, Å	1,47	1,25	1,10	1,54	1,34	1,20

- а) Чем объясняется столь существенное различие в устойчивости гомоцепей азота и углерода?
- б) Приведите примеры соединений со связями N=N и N–N. Что можно сказать об их устойчивости?
- в) В чём причина большей прочности тройной связи в случае азота?

6. Перечислите соединения, которые образует азот с водородом. Приведите их названия, укажите степень окисления азота в каждом из них.
7. Дайте характеристику физических и химических свойств аммиака. Согласно экспериментальным данным, три последовательных энергии ионизации молекулы аммиака имеют значения 10,5; 15,2 и 22,4 эВ. Объясните этот факт с использованием метода МО. С чем связаны донорные свойства аммиака? Объясните различие в частотах валентных колебаний связи N–H аммиаков и в свободной молекуле аммиака:

	NH_3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\nu(\text{N-H}), \text{cm}^{-1}$	3414	3320	3320	3327

Каковы условия синтеза аммиака из простых веществ? Будет ли изменяться выход аммиака при увеличении давления, температуры, при наличии катализатора? Какой из реагентов нужно взять в избытке? Как выделить аммиак из полученной смеси газов?

9. Вычислите энергию Гиббса ΔG°_{298} для реакции синтеза аммиака и константу равновесия (K_p) при стандартной температуре и при 600 К.
10. Обсудите, что происходит при растворении аммиака в воде. Какие молекулы и ионы существуют в водном растворе аммиака? Какой это электролит: сильный или слабый? Значение сродства к протону для молекулы аммиака 9,1 эВ, а для воды 7,9 эВ. Известно, что столь неодинаковые по силе в воде уксусная и хлорная кислоты в жидком аммиаке полностью ионизированы. Почему в жидком аммиаке различия в силе кислот нивелируются? Запишите уравнение автоионизации аммиака. Чему равна константа равновесия этого процесса при 298 К? Сравните ее с константой автоионизации воды.
11. Каково строение иона аммония? Используя термодинамические данные, оцените температуру, при которой общее давление продуктов разложения хлорида аммония равно 1 атм. Как Вы полагаете, карбонат аммония разлагается легче или труднее, чем хлорид? Дайте объяснения. Составьте уравнения реакций термического разложения солей аммония: хлорида, карбоната,

дигидрофосфата, дихромата, нитрита и нитрата. Как влияет природа аниона на характер разложения солей аммония?

12. Приведите примеры нитридов. Охарактеризуйте, какие из них являются ковалентными, ионными, металлоподобными?

а) Как ведут они себя по их отношению к воде?

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

в) Какие применения нитридов Вам известны?

13. Приведите формулу гидразина на основании приведенных ниже некоторых его характеристик: $T_{пл} = 2\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{кип} = 114\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta_{гор} H^\circ = -622\text{ кДж/моль}$.

а) Опишите строение молекулы гидразина, объясните его агрегатное состояние, автоионизацию в жидком состоянии, способность к образованию солей гидразония, окислительные и восстановительные свойства, реакции его получения;

б) вычислите тепловой эффект сгорания 0,1 кг гидразина;

в) Какие свойства обуславливают применение гидразина как ракетного топлива? Какое производное гидразина используется в качестве топлива на самом деле? В чем отличие физических свойств гептила от гидразина?

14. Вычислите термодинамические характеристики процессов окисления аммиака и свободного азота кислородом. Сопоставьте их и обсудите возможности практического осуществления этих процессов.

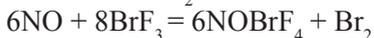
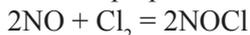
15. Напишите формулы оксидов азота. Рассмотрите строение молекул оксидов, гибридизацию атома азота; в чем причина полимеризации некоторых из них? Почему при взаимодействии простых тел образуется только монооксид? Какие оксиды азота являются кислотными?

16. Приведите схему молекулярных орбиталей для молекулы NO и ионов NO^+ и NO^- . Найдите в справочной литературе значения межъядерного расстояния и энергии связи этих соединений.

а) Какая тенденция—потеря или присоединение электрона—более предпочтительна при химических превращениях молекулы NO? Почему?

б) Объясните различие межъядерных расстояний, энергий связи и частот валентных колебаний молекулы NO (1909 см⁻¹) и ионов NO⁺ (2277 см⁻¹) и NO⁻ (1284 см⁻¹).

в) Продукты, образующиеся при реакциях



характеризуются следующими свойствами: NOCl—газ ($T_{\text{пл}} = -62$ °C; $T_{\text{кип}} = -7$ °C; $\nu(\text{N-O}) = 1800$ см⁻¹), NOBrF₄—кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 255$ °C; $\nu(\text{N-O}) = 2300$ см⁻¹). Объясните физические и спектральные характеристики данных соединений.

г) Рассчитайте энтальпию образования NO, исходя из энергий диссоциации N₂, O₂ и NO. Объясните, почему энтальпия образования NO эндотермична.

д) Почему подоженные фосфор, углерод и сера продолжают энергично гореть в NO? Запишите уравнения протекающих реакций и вычислите изменение свободной энергии Гиббса в этих процессах.

е) Приведите уравнения реакций и обоснуйте условия получения NO в промышленности и в лаборатории.

17. Опишите структуру фторида, оксогалогенидов, оксида азота (III) и объясните их агрегатное состояние в обычных условиях. Приведите реакции, иллюстрирующие кислотно-основные свойства этих соединений.

18. Приведите примеры реакций, демонстрирующих окислительные, восстановительные свойства иона NO₂⁻, а также примеры реакций диспропорционирования.

19. Молекула NO₂ характеризуется следующими константами: $\angle\text{ONO} = 132^\circ$, $r(\text{NO}) = 1,20$ Å, $E(\text{NO}) = 468,8$ кДж/моль.

а) Составьте электронную конфигурацию молекулы NO₂ (см. рис. 1) и её структурную формулу.

б) Почему в ИК спектре молекулы NO₂ наблюдается три полосы поглощения, тогда как у молекулы NO—одна (рис. 2)

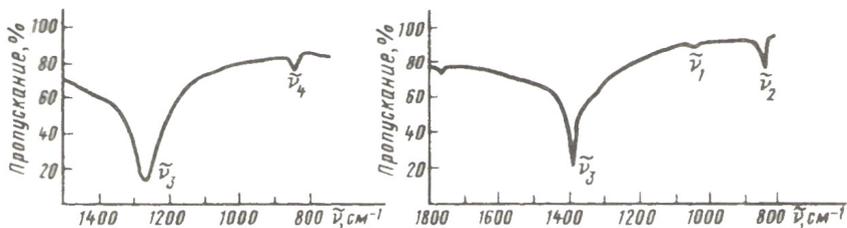


Рис. 3. ИК-спектры соединений азота.

- а) Пользуясь рис. 2, определите, к каким соединениям относятся эти спектры.
- б) Напишите уравнения реакций взаимодействия NO_2 с гидроксидами щелочных металлов. Для каких целей используются эти реакции в промышленности?
22. Самоионизация жидкого N_2O_4 представлена процессом: $\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$, что позволяет использовать N_2O_4 в качестве ионизирующего растворителя для получения безводных нитратов металлов.
- а) Напишите уравнения взаимодействия с жидким N_2O_4 1) цинка; 2) калия.
- б) Охарактеризуйте, какие свойства — кислотные или основные — проявляют NOCl и AgNO_3 в жидком N_2O_4 ? Напишите уравнение взаимодействия NOCl и AgNO_3 , растворенных в жидком N_2O_4 .
- в) Каким образом можно получить жидкий N_2O_4 ?
23. В ИК-спектрах твердого оксида азота (V) проявляются следующие частоты колебаний: 1400 , 538 , 2375 cm^{-1} и 1050 , 824 , 1413 , 722 cm^{-1} . Каким ионам отвечают эти частоты? Как построены кристаллы N_2O_5 ?
24. Чем можно объяснить, что азотная кислота более сильная и термически более устойчивая, чем азотистая?
25. Рассмотрите восстановительные потенциалы нитрат-иона в кислом растворе. В чем причина многообразия продуктов при взаимодействии азотной кислоты с металлами и неметаллами различной природы? Каковы тенденции в изменении количественного состава продуктов при: а) увеличении восстановительной способности металла. б) увеличении pH в) увеличении

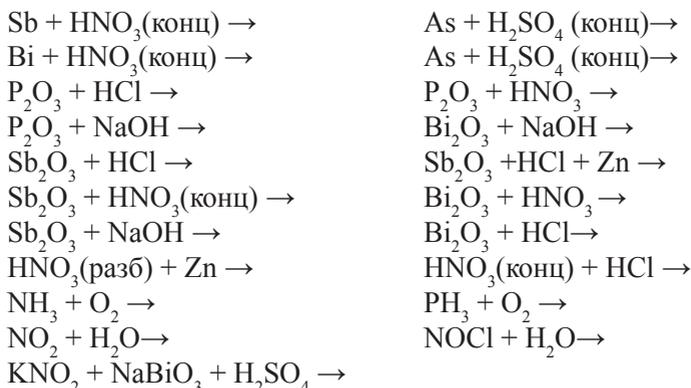
- концентрации кислоты? Может ли при взаимодействии азотной кислоты с металлами выделяться водород?
26. Рассмотрите процессы термического разложения следующих веществ: HNO_2 , HNO_3 , KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 . Почему соли тяжелых металлов менее устойчивы, чем соли щелочных металлов?
26. В ионе N_3^- межъядерные расстояния равны и составляют 1,15 Å, а в молекуле HN_3 межъядерные расстояния азот-азот составляют 1,13 и 1,24 Å.
- а) Чем объяснить указанное различие?
 - б) Почему ионные азиды термически значительно устойчивее ковалентных?
27. Какое положение занимает химический элемент фосфор в Периодической системе? Напишите электронную конфигурацию атома фосфора. В чем состоит и чем объясняется отличие свойств азота и фосфора?
28. Какие орбитали фосфора принимают участие в образовании химических связей с другими элементами в таких соединениях и ионах, как: PH_3 , PH_4^+ , P_4 , PCl_3 , PF_6^- , PCl_5 , PO_4^{3-} , HPO_3^{2-} ?
29. Как получают фосфор в свободном состоянии из природных соединений?
30. Какие соединения образует фосфор с водородом? Как построены фосфористые водороды? Чем можно объяснить особую растворимость фосфина в воде?
31. а) Приведите, сопоставьте и объясните различия следующих характеристик фосфина и аммиака: длина связи, энергия связи, валентный угол, дипольный момент.
- б) Исходя из строения молекул фосфина и аммиака, сравните их устойчивость, электронодонорные, восстановительные свойства, температуры плавления и кипения.
 - в) Возможно ли образование фосфина из простых веществ? Приведите реакции получения фосфина.
 - г) Как можно объяснить меньшее сродство к протону молекулы PH_3 (8,2 эВ) по сравнению с NH_3 (9,1 эВ)? Как это сказывается на свойствах?
32. Запишите формулы оксидов фосфора. Чем они отличаются по составу и термической устойчивости от оксидов азота?

33. Каков состав и каковы структуры фосфористого и фосфорного ангидридов? Существует ли разница в продуктах взаимодействия фосфористого ангидрида с холодной и горячей водой?
34. Каковы состав и основность фосфорноватистой, фосфорноватой и фосфористой кислот?
35. Какие процессы происходят при гидратации фосфорного ангидрида? Какими качественными реакциями можно различить мета- поли-, орто- и пиррофосфорные кислоты и их соли?
36. Объясните различную величину рН водных растворов одно-, двух- и трехзамещенных фосфатов натрия.
37. Какие вещества получаются при взаимодействии три- и пентахлорида фосфора с водой? К какому классу соединений относятся эти соединения фосфора?
38. Дайте общую характеристику мышьяка, сурьмы и висмута. Как можно получить соединения мышьяка, сурьмы и висмута в высшей степени окисления? Проследите, как меняются устойчивые формы существования элементов 15 группы в высшей степени окисления и какова тенденция в изменении их окислительных свойств.
39. Проиллюстрируйте изменение химической природы простых веществ в ряду P–As–Sb–Bi на примере их взаимодействия с азотной кислотой.
40. Как получают гидроксиды сурьмы и висмута и какими свойствами они обладают? Сохраняются ли тенденции к увеличению КЧ в высших гидроксидах, которые были ранее показаны на примере теллура и иода, у сурьмы?
41. Хлориды элементов мышьяка, сурьмы и висмута сильно гидролизуются в растворе. Как изменяется состав продуктов и степень гидролиза при переходе от трихлорида мышьяка к трихлориду висмута?
42. Приведите примеры соединений висмута (V) и охарактеризуйте их химическое поведение.

Домашнее задание

1. Закончить и уравнивать следующие реакции:

$P + HNO_3(\text{конц}) \rightarrow$	$P + NaOH \rightarrow$
$As + HNO_3(\text{конц}) \rightarrow$	$Bi + NaOH \rightarrow$



- Рассчитайте величины восстановительного потенциала системы $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2(\text{газ})$, $E^\circ = +0,77 \text{ В}$:
 - при $\text{pH} = 0, 3, 7$, если $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ моль/л}$, $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ атм}$.
 - при $[\text{NO}_3^-] = 0,01; 0,1; 1 \text{ моль/л}$, если $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ атм}$.
 Постройте график зависимости $E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2(\text{газ})) = f(\lg[\text{NO}_3^-])$
- Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ:
 - HNO_3 из N_2 ; б) H_3PO_3 из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; в) Sb_2O_3 из SbCl_3 ;
 - BiCl_3 из $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; д) AsH_3 из As .
- Запишите реакции взаимодействия с водой следующих соединений: фторид азота; хлорид азота; хлорид фосфора (III); оксохлорид фосфора (V); оксид фосфора (V); оксид фосфора (III); хлорид сурьмы (III), хлорид сурьмы (V); хлорид висмута.
- Рассмотрите возможность взаимодействия фосфора с хлором в различных средах и при различных условиях (при комнатной и при повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различными значениями pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т.п.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.
- Аналогичным образом рассмотрите возможность взаимодействия мышьяка с иодом.

Химия элементов 14^{ой} группы

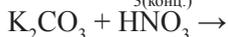
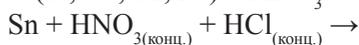
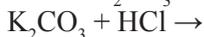
1. Какое положение занимают химические элементы 14 группы в Периодической системе? Какова электронная конфигурация атома каждого элемента? Каковы возможные степени окисления этих элементов?
2. Как изменяются атомные радиусы в ряду C–Si–Ge–Sn–Pb? Как изменяются по группе кислотные свойства высших оксидов?
3. В чём главная особенность химического элемента углерода? Что отличает 14 группу Периодической системы от других групп?
4. При каких условиях будет устойчива молекула C₂?
5. Объясните образование тройной связи в молекуле CO с использованием методов ВС и МО.
6. Какую кристаллическую решётку образуют атомы углерода в алмазе и графите?
7. Какие орбитали атома углерода принимают участие в образовании связей в соединениях CH₄, C₂H₄, CCl₄, CO, CO₂, CO₃²⁻? Какова гибридизация атома углерода в каждом соединении? Какой тип связей (σ, π) реализуется в них? Какова пространственная конфигурация этих молекул?
8. Обсудите равновесие, устанавливающееся при растворении углекислого газа в воде. Как влияет добавление кислот или щелочей на это равновесие?
9. Каковы окислительно-восстановительные свойства оксида углерода(II)?
10. Какие соединения называются карбидами металлов? Почему соединение кальция с углеродом называется ацетиленидом кальция? Чем различается строение соединений кальция и алюминия с углеродом?
11. Объясните, почему нельзя хранить плавиковую кислоту в стеклянной посуде? Предложите несколько способов перевода SiO₂ в растворимые соединения.
12. Как из кварцевого песка получить: кремний, тетрафторид кремния, силикат натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
13. Сравните физико-химические свойства (строение, термическую устойчивость, устойчивость к кислороду воздуха и отношение к воде) и обсудите причины их различия для аналогичных по

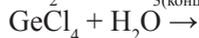
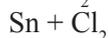
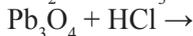
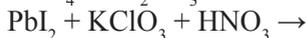
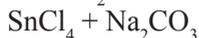
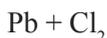
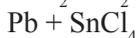
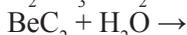
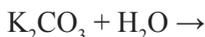
составу соединений углерода и кремния: $\text{CO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{CCl}_4\text{-SiCl}_4$, $\text{CF}_4\text{-SiF}_4$.

14. Какие координационные числа проявляет углерод и кремний в соединениях с кислородом и другими элементами?
15. Дайте общую характеристику германия, олова и свинца.
16. Каково положение олова и свинца в ряду напряжений? Как они реагируют с кислотами и щелочами?
17. Какими реакциями можно перевести олово в α - и β -оловянные кислоты, в станнит натрия, в оксид олова(IV)?
18. При растворении в воде хлорида олова(II) в систему добавляют соляную кислоту и металлическое олово. Какое значение имеет добавление каждого из этих веществ? Напишите уравнения соответствующих реакций.
19. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксидов Sn(II) и Pb(II). В чём их различие?
20. Не прибегая к справочным данным, укажите, какая из солей — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ — подвергаются гидролизу в большей степени при одинаковой концентрации солей в растворе. Ответ аргументируйте.
21. Не прибегая к справочным данным, укажите, какое соединение — SnCl_2 или SnCl_4 — гидролизует сильнее? Ответ аргументируйте.
22. Какой из гидроксидов — Sn(II) или Sn(IV) — обладает более сильными основными свойствами?
23. Как можно получить из свинца оксид и диоксид свинца, а из диоксида — оксид свинца?
24. Объясните, почему для разделения смеси сульфидов PbS и Sb_2S_3 можно использовать растворы сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Напишите уравнения соответствующих реакций.

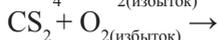
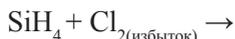
Домашние задания

1. Закончите и уравняйте следующие реакции:





2. Какой элемент окисляется в реакции:



3. Как будут протекать реакции:

а) при добавлении нескольких капель разбавленной серной кислоты в стакан с концентрированным раствором Na_2CO_3 ;

б) при добавлении нескольких капель того же раствора соды в стакан с разбавленной серной кислотой?

4. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) CO ; б) SiCl_4 из SiO_2 ; в) SnSO_4 ; г) PbO_2 ; д) K_2SnCl_6 .
5. Рассмотрите возможность взаимодействия кремния с хлороводородом в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как Вы проведёте опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Аналогично п. 5 рассмотрите возможность взаимодействия оксида олова(II) с дисульфидом натрия.
7. Определите, будет ли соединения олова(II) восстанавливать $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} = 14$ если известно, что $E^\circ([\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}/[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}) = -0,93 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Bi}(\text{OH})_3/\text{Bi}) = -0,45 \text{ В}$. Ответ подтвердите расчетом ΔE° . Напишите уравнение реакции взаимодействия $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ с $\text{Bi}(\text{OH})_3$.
8. Будет ли выпадать осадок SnS при прибавлении к 10 мл 0,002 М раствора дихлорида олова к 20 мл 0,001 М раствора сульфида натрия?

Химия элементов 13^{ой} группы

1. Какое положение занимают бор и алюминий в Периодической системе элементов? Напишите электронные конфигурации атомов этих элементов и укажите, какие степени окисления они проявляют.
2. Постройте схему МО молекулы B_2 . Каков порядок связи и каковы магнитные свойства этой молекулы? В каких условиях она существует?
3. Как получить бор в свободном состоянии? Какие реакции Вы предлагаете для характеристики свойств бора?
4. Как получить борный ангидрид? Как объяснить тот факт, что из раствора буры можно получить борную кислоту?
5. Объясните, что происходит при нейтрализации борной кислоты щелочью.
6. Изобразите графическую формулу и предложите способ получения борнометилового эфира.
7. Напишите уравнение гидролиза тетрабората натрия (две стадии).
8. Какой состав имеет «ювелирная бура» и что такое «перл буры»?
9. Каков состав простейшего борана? К какому классу боранов он относится? Каково его строение? В чем заключаются особенности химической связи в нем? Какие классы боранов Вам известны?
10. Рассмотрите возможные продукты реакции диборана и аммиака. Каким соединениям они изоэлектронны?
11. Какое положение занимает алюминий в ряду напряжений металлов? Как он относится к кислороду воздуха, воде, кислотам и щелочам? Почему алюминий не реагирует с холодной азотной кислотой?
12. Какими свойствами обладает гидроксид алюминия?
13. Можно ли выделить из водного раствора сульфид, сульфит и карбонат алюминия?
14. Какое соединение сильнее гидролизуется в водном растворе: сульфат или сульфид алюминия?
15. В какой форме существует в парах хлорид алюминия? Рассчитайте константу равновесия $2AlCl_3(g) = Al_2Cl_6(g)$ при 100 и 400 °С.
16. Объясните образование молекулы Al_2Cl_6 с точки зрения метода валентных связей.
17. Как можно получить гидрид алюминия? Какова его структура?

Какими свойствами он обладает?

18. Сравните свойства элементов — бора и алюминия. На какой элемент похож бор?
19. Дайте общую характеристику элементов Ga, In, Tl.
20. В чем заключается основное отличие химии таллия от его аналогов по группе? Чем оно обусловлено?
21. Рассмотрите кислотные свойства галогенидов 13 группы с позиций теории Льюиса. Как они меняются по ряду элементов 13 группы? По группе галогенов?

Домашнее задание

1. Закончите и уравняйте химические реакции:
$$\begin{array}{ll} \text{B} + \text{HCl} \rightarrow & \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{S (p-p)} \rightarrow \\ \text{Ga} + \text{HCl} \rightarrow & \text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{S (p-p)} \rightarrow \\ \text{B} + \text{HNO}_3 \rightarrow & \text{KAlH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \\ \text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow & \text{KAlH}_4 + \text{HCl (p-p)} \rightarrow \\ \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} \rightarrow & \text{LiBH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \\ \text{KCl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow & \text{Tl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \\ \text{AsH}_3 + \text{GaCl}_3 \rightarrow & \text{Ga} + \text{GaCl}_3 \rightarrow \end{array}$$
2. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей и укажите реакцию раствора: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, GaCl_3 , Tl_2CO_3 , Na_3BO_3 .
3. Вычислите степень гидролиза по первой ступени в 0.05 М растворах сульфатов алюминия, галлия и индия (K_3 для $\text{M}(\text{OH})_3$ равны 10^{-9} , 10^{-11} , 10^{-10} для гидроксидов алюминия, галлия и индия, соответственно).
4. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) В из $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; б) GaCl_3 (безв) из Ga; в) Al_2S_3 ; г) $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ из Tl.
5. Рассмотрите возможность взаимодействия нитрата алюминия и сульфида натрия в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов, и т.п.). Укажите, как Вы проведете опыт в каждом случае, определите продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Аналогично рассмотрите взаимодействие трихлорида алюминия с аммиаком.

Химия элементов 1^{ой} и 2^{ой} группы

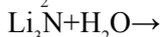
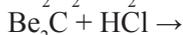
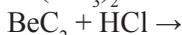
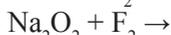
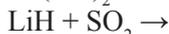
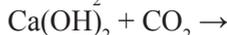
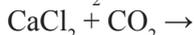
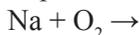
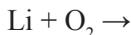
1. Какое положение занимают в Периодической системе элементов щелочные и щелочноземельные металлы? Напишите электронные конфигурации атомов этих элементов и укажите, какие степени окисления они проявляют.
2. Что такое натриды и электриды? Приведите примеры. В каких условиях они существуют? Какие степени окисления проявляет натрий в этих соединениях?
3. Как выделить щелочные и щелочноземельные металлы в свободном состоянии?
4. Какие степени окисления проявляют элементы в следующих соединениях: Na_2O_2 , BaO_2 , KO_2 , KO_3 ? Как можно получить эти соединения?
5. Охарактеризуйте отношение щелочных и щелочноземельных металлов к воде, растворам кислот и щелочей.
6. Сравните химические свойства лития со свойствами натрия и магния. С каким элементом более схож литий? Почему?
7. Рассмотрите изменение восстановительного потенциала в водном растворе для ионов щелочных металлов. Какой из потенциалов наиболее отрицательный? Почему? Сравните с аналогичными величинами для элементов 2^{ой} группы? Наблюдается ли здесь та же зависимость?
8. Сравните структуру фторида бериллия в кристаллическом состоянии с фторидами остальных элементов 2^{ой} группы. Чем объяснить факт, что температуры плавления фторидов бериллия, магния и кальция составляют 554, 1265 и 1403 °С соответственно? На фторид какого элемента похож по свойствам фторид бериллия?
9. Обсудите геометрические характеристики газофазных молекул галогенидов элементов 2 группы MX_2 . Каково значение валентного угла X-M-X ? Чем обусловлена нелинейность молекул некоторых галогенидов?
10. Известно, что гидроксиды щелочноземельных металлов растворяются в воде не очень хорошо. Так растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет ~0.15 г на 100 г. воды при комнатной температуре. При увлечении pH раствора растворимость гидроксидов сначала уменьшается, затем, начиная с pH 11, начинает увеличиваться,

а после рН 13 снова уменьшаться. Чем можно объяснить такое поведение растворимости?

11. В вакуумных системах для удаления остаточных количеств воздуха иногда используют геттеры (вещества, химически реагирующие с остаточными газами с образованием нелетучих продуктов). Какие три металла из элементов 1 и 2 группы могут служить геттерами? Напишите уравнения реакций, протекающих при работе этих геттеров. В чем заключается основной недостаток использования геттеров для создания высокого вакуума?

Домашнее задание

1. Закончите и уравняйте химические реакции:



2. Какой щелочной металл будет наиболее сильным восстановителем в реакции: а) с кислородом; б) водой; в) хлором? Ответ подтвердите расчетом.
3. Обсудите преимущества и недостатки технологии производства соды по Леблану и по Сольве. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе каждого способа.
4. Какой реагент более эффективен при устранении постоянной жесткости воды — сода или ортофосфат натрия? Ответ обоснуйте расчетом.
5. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) К из природного сырья; б) Na_2O_2 ; в) Ca_3P_2 .

Химия 18^{ой} группы (благородные газы).

1. Напишите электронные конфигурации элементов 18 группы в основном электронном состоянии. Какие степени окисления проявляют эти элементы?
2. Опишите природу химической связи в соединениях благородных газов.
3. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов благородных газов и соответствующих им кислот.
4. Опишите особенности комплексных соединений благородных газов. Какие координационные числа характерны для этих элементов?
5. Рассмотрите методы выделения и разделения благородных газов.
6. Приведите примеры соединений
 - а) со связью благородный газ— благородный газ;
 - б) со связью благородный газ— благородный металл.

Домашнее задание

1. Закончите и уравняйте химические реакции:

$\text{Xe} + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{Xe} + \text{F}_2 \xrightarrow{\text{изб}} \rightarrow$
$\text{Xe} + \text{O}_2 \rightarrow$	$\text{Na}_4\text{XeO}_4 \rightarrow$
$\text{Kr} + \text{F}_2 \rightarrow$	$\text{XeF}_6 + \text{NaOH} \rightarrow$
$\text{XeF}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{XeF}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
2. Рассмотрите методику получения высшего оксида ксенона из ксенона.
3. Рассмотрите методику получения перксената натрия из гексафторида ксенона.
4. На столе стоят три стакана: 1) с водой; 2) с 5М раствором щелочи; 3) с 5М раствором соляной кислоты. В каждый стакан внесли небольшое количество безводного тетрафторида ксенона и тщательно перемешали. Опишите происходящие процессы. Решите задачу, заменив XeF_4 на KrF_2 , XeO_3 .

Введение в координационную химию

1. Какие магнитные свойства частицы связаны с ее электронным строением?
2. Может ли быть атом или ион диамагнитным, парамагнитным, ферромагнитным?
3. Основные положения теории Вернера. Понятие внутренней и внешней сферы, координационного числа. Может ли комплексное соединения не иметь в своем составе внешней координационной сферы?
4. Какие типы изомерии есть в комплексных соединениях? Приведите примеры различных изомеров.
5. Сколько различных изомеров можно ожидать для соединений MA_4B_2 и MA_3B_3 , если А и В –монодентантные лиганды? Как называются эти изомеры?
6. Сколько различных изомеров можно ожидать для соединений $MA_4(BB)$ и $MA_2(BB)_2$, если А –монодентантный лиганд, а BB— бидентантный?
7. Назовите каждое из следующих соединений:

$[Co(NH_3)_3(aq)_3]_2(SO_4)_3$	$[Mo_2(CH_3COO)_4]$
$K_4[Ni(CN)_4]$	$Na_2[Ni(edta)]$
$Pt(en)_2Cl_2$	$Na_2[Fe(NO)_2(CN)_4]$
$K_2[Br_4Re-ReBr_4]$	$K_4[(C_2O_4)_2Co(OH)_2Co(C_2O_4)_4]$
$Pt(PPh_3)_2Cl_2$	$H_2[Fe(CO)_4]$

Для какого из этих соединений существуют пространственные изомеры?

8. Напишите формулы для каждого из следующих соединений:
тетраамминдибромрутений (III) сульфат;
аквахлоро-бис-(этилендиамин)родий (III) хлорид;
кальция диамминдиоксалатокобальтат (III);
транс-диглицинатапалладий (II);
окстааммин- μ -гидроксокобальта (III) сульфат.
 μ -дихлор-бис- η -аллил-дипалладий (II)
 μ_4 -Оксо гекса(μ -ацетато-О, О') тетрабериллий
catena-(μ -хлоро)дихлоркупрат (II) цезия

В каких названиях допущены ошибки? Напишите правильные названия соединений.

9. Приведите графические формулы и названия по систематиче-

ской номенклатуре для следующих тривиальных названий комплексных соединений: реактив Швейцера, реактив Несслера, соль Цейзе, нитропруссид натрия, ферроцен.

10. Сформулируйте основные положения методов описания электронного строения комплексных соединений: метода валентных связей, теории кристаллического поля, теории поля лигандов. Какие преимущества и недостатки есть у каждого из этих методов?

11. Изобразите с позиции ТКП характер расщепления d-орбиталей центрального иона в октаэдрическом, тетраэдрическом и плоскоквадратном полях.

12. Дайте определение энергии экстростабилизации полем лигандов (ЭСПЛ).

13. Теорема Яна-Теллера для комплексных соединений. В случае каких конфигураций центрального иона d^n в октаэдрическом поле возникает эффект Яна-Теллера? В каких случаях будет наблюдаться сильный, а в каких слабый эффект Яна-Теллера? Может ли этот эффект наблюдаться в случае другого пространственного строения комплексной частицы?

14. Изобразите энтальпийную диаграмму образования комплексного иона CrCl_6^{3-} по реакции $\text{Cr}_{(\text{крист})} + 3 \text{Cl}_{2(\text{газ})} + 3\bar{e} = \text{CrCl}_6^{3-}$ с учетом ЭСПЛ.

15. Для какой конфигурации d^n и каких состояний комплексов (высоко- и низкоспиновых) ЭСПЛ в тетраэдрическом поле будет больше, чем в октаэдрическом?

16. Для какой конфигурации d^n и каких состояний комплексов (высоко- и низкоспиновых) предпочтительнее образование плоскоквадратных частиц?

17. Какой из изомеров будет предпочтительнее с позиций ТКП: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_4]$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCl}_4]$?

18. Спектрохимический ряд лигандов. Как объяснить положения лигандов в этом ряду с позиций ТКП? С позиций ТПЛ? Постройте схемы МО комплекса, содержащего лиганды разного типа (σ , π — доноры, σ , π — акцепторы).

19. Какие лиганды обладают π -акцепторной способностью? За счет каких особенностей электронного строения лигандов эта способность проявляется? Какие изменения наблюдаются в структуре комплексной частицы, содержащей π -акцепторный лиганд?

20. Рассмотрите правило Сиджвика. Объясните правило с позиций электронного строения комплексов. Приведите примеры комплексов, соответствующих этому правилу. Какие свойства могут проявляться у комплексов, не подчиняющихся данному правилу?

21. Каков должен быть заряд у комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)]$ согласно правилу Сиджвика?

22. Чем в общем случае определяется инертность и лабильность комплексной частицы?

23. В чем различие механизмов обмена лигандов $S_{\text{N}1}$ и $S_{\text{N}2}$?

24. Транс-эффект Черняева. Объясните ряд транс-влияния лигандов с позиций электронного строения комплексов. В чем разница между транс-эффектом и транс-влиянием?

25. Будет ли скорость обмена $\text{ML}_3\text{X} + \text{X} = \text{ML}_2\text{X}_2 + \text{L}$ зависеть от положения лиганда X в ряду транс-влияния?

26. Что такое «хелатный эффект»? В чем он проявляется? Что такое «макроциклический эффект»?

Домашнее задание

1. Какое максимальное количество изомеров может быть у комплекса брутто-состава $\text{CoCl}_2\text{Br}\cdot 4\text{NH}_3$?

2. Определите ЭСПЛ в единицах Δ_0 для комплексов Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении в случае лигандов сильного и слабого поля, считая $\Delta_{\text{T}} = 4/9\Delta_0$. Для какого окружения и для какого иона величина ЭСПЛ максимальна, а в каком случае минимальна?

3. Какова ЭСПЛ для следующих комплексов:

d^5 — низкоспиновый октаэдрический,

d^8 — высокоспиновый октаэдрический,

d^7 — тетраэдрический,

d^5 — высокоспиновый октаэдрический?

4. Предскажите геометрию следующих ионов:

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ — диамагнитный,

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ — диамагнитный,

$[\text{NiF}_6]^{4-}$ — два неспаренных электрона,

$[\text{CrF}_6]^{4-}$ — четыре неспаренных электрона,

$[\text{AuCl}_4]^-$ — диамагнитный,

$[\text{FeCl}_4]^-$ — пять неспаренных электронов.

Оцените величину магнитного момента этих частиц в магнетонах Бора.

5. Напишите последовательные и общие константы устойчивости следующих комплексов: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{FeCl}_4]^-$.

Предскажите, какая из последовательных констант будет самой большой, а какая самой маленькой. Сопоставьте Ваш вывод с экспериментальными данными.

6. В 100 мл воды были растворены $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль dien $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ и $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. Вычислите концентрацию $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$, Ni^{2+} и $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$, предположив, что концентрация $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ много меньше, чем Ni^{2+} либо $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$. Константы устойчивости равны: $K_1 = 5,0 \cdot 10^{10}$, $K_2 = 1,6 \cdot 10^8$.

Химия легких переходных металлов

1. Напишите электронные конфигурации атомов 3d-элементов и покажите, чем отличаются конфигурации атомов хрома и меди от остальных элементов ряда. Какие степени окисления проявляет каждый из 3d-элементов?
2. Основываясь на электронном строении атома, предскажите характер изменения температур плавления в ряду титан — хром — кобальт. Сопоставьте предсказанный ход температуры плавления с экспериментальными данными.
3. Проанализируйте сходство и различие в свойствах (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, устойчивости, инертности) монооксидов MO элементов первого переходного ряда.
4. Аналогично проанализируйте сходство и различие в свойствах диоксидов MO₂ элементов первого переходного ряда.
5. Среди каких оксидов: MO или MO₂ — больше соединений переменного состава? Чем это можно объяснить?
6. Есть ли различие в понятиях “фаза переменного состава” и “соединение переменного состава”?
7. Почему соединения переменного состава не встречаются среди высших оксидов, таких как M₂O₅, MO₃ или M₂O₇?
8. Оцените температуры, при которых константы равновесия восстановления монооксидов Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn водородом с образованием металлов равны 1. Определите, какие из приведенных металлов могут, а какие не могут быть получены таким путем в реальных условиях (при T < 1500 K).
9. Одним из методов очистки металлов, в том числе титана и ванадия, является метод иодидного рафинирования, предложенный Ван Аркелем и де Буром. Какие реакции лежат в основе данного метода? Оцените температуру горячей зоны, которую необходимо поддерживать при рафинировании титана.
10. Диоксид титана существует на Земле в виде трех основных полиморфных модификаций — рутил, анатаз и брукит. Какая из них термодинамически наиболее устойчива? Почему за время существования Земли еще не весь диоксид титана перешел в эту модификацию?
11. Предложите 2–3 способа перевода диоксида титана в водорас-

творимое соединение. Какой из них представляется Вам оптимальным?

12. При восстановлении диоксида титана водородом при температуре 900°C получается темно-голубое вещество Ti_3O_5 . Предположите, какие соединения будут образовываться при его взаимодействии с концентрированной соляной кислотой.
13. Оксид ванадия(V), полученный нагреванием ванадата аммония в тигле, накрытом крышкой, имеет более темную окраску, чем полученный при нагревании в открытом тигле. Объясните данный факт.
14. В три стакана, содержащие раствор сульфата меди, добавили (а) небольшое количество разбавленного раствора едкого натра; (б) эквивалентное количество горячего раствора щелочи; (в) эквивалентное количество холодного раствора щелочи. Во всех трех стаканах выпали осадки, но их цвета различны. Приведите уравнения протекающих реакций и укажите цвета образующихся осадков.
15. Для всех элементов первого переходного ряда (кроме цинка) известны соединения, образованные ионами M^{3+} . Проанализируйте сходство и различие свойств таких соединений: их отношение к воде, кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям. Приведите примеры соответствующих реакций и составьте их уравнения.
16. Расположите приведенные ниже ионы в ряд по увеличению степени гидролиза в 0.1 М растворах соответствующих нитратов: 1) Cr^{3+} ; 2) Fe^{3+} ; 3) Ti^{3+} ; 4) Sc^{3+} ; 5) V^{3+} .
17. При растворении фиолетовых кристаллов нонагидрата нитрата железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в воде образуется желто-бурый раствор, при кипячении которого образуется красно-бурый хлопьевидный осадок. Напишите уравнения реакций, объясняющих данные изменения.
18. Какие из приведенных ниже частиц термодинамически неустойчивы в стандартной кислой среде: 1) Cr^{3+} ; 2) MnO_4^{2-} ; 3) Ti^{3+} ; 4) Fe^{2+} ; 5) Mn^{3+}
19. Какие из приведенных ниже частиц термодинамически неустойчивы в стандартной щелочной среде: 1) MnO_2 ; 2) $\text{Cr}(\text{OH})_2$; 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 4) $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 5) NiO_2 .

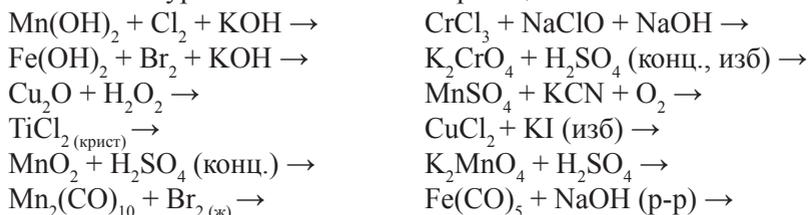
20. Объясните, почему при взаимодействии перманганата калия с соляной кислотой получается хлор, а при замене соляной кислоты на раствор хлорида цезия той же концентрации хлор не выделяется.
21. В водном растворе трихлорид титана уже при обычных условиях легко окисляется кислородом воздуха. Составьте уравнения реакций его окисления в сильно кислом и в нейтральном растворах.
22. Для перехода $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$ восстановительный потенциал $E^\circ = -0,036 \text{ В}$. Почему же при взаимодействии металла с соляной кислотой и другими неокисляющими кислотами всегда получается только Fe^{2+} ?
23. Слиты 0,1 М прозрачные подкисленные растворы хлорида железа(III) — желто-бурый и хлорида титана(III) — фиолетовый. Полученный раствор практически бесцветный, но мутный. Напишите уравнение реакции.
24. Висмутат натрия при небольшом нагревании легко окисляет в кислой среде Mn^{2+} до MnO_4^- . Составьте уравнение этой реакции в ионной и молекулярной формах.
25. Сравните представительность плеяд галогенидов 3d-элементов. Какие факторы ее определяют? В каких плеядах соединений больше: оксидных или галогенидных? Почему? Запишите ряд высших хлоридов 3d-элементов и проанализируйте сходство и различие в их свойствах (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, термической устойчивости, инертности).
26. При нагревании до 500 °С твердый TiCl_3 диспропорционирует на ди- и тетрахлорид. Напишите уравнение реакции, укажите фазовый состав ее участников и объясните, почему реакции такого типа являются удобным способом получения низших галогенидов многих переходных металлов.
27. Парообразный тетрахлорид титана легко восстанавливается водородом до твердого трихлорида. Оцените температуру, при которой константа этого равновесия равна 1.
28. После полного испарения 0,4725 г хлорида железа(III) при температуре 278 °С в ампуле объемом 75,0 мл установилось давление 87,69 кПа. Определите истинную формулу хлорида желе-

- за(III) в газовой фазе.
29. Какие свойства тетрахлорида титана делают его пригодным для создания дымовых завес?
 30. Какие из нижеперечисленных соединений не могут быть получены действием галогеноводородной кислоты на металл:
1) FeBr_3 ; 2) TiCl_3 ; 3) ScF_3 ; 4) CrF_5 ; 5) MnF_4
 31. При хранении оксохлорида ванадия(V) на воздухе в неплотно закрытом бюксе через некоторое время образуется жидкость ярко-синего цвета. Объясните причины этого явления. Как можно регенерировать исходное вещество?
 32. При взаимодействии оксида марганца(II) с хлором при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ наряду с дихлоридом марганца образуются оксиды Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Предложите, какой реагент следует добавить в реакционную смесь, чтобы получить безводный дихлорид марганца с практически количественным выходом.
 33. Невнимательный студент, получая бром, хотел провести реакцию окисления бромида калия дихроматом калия в присутствии концентрированной серной кислоты, но перепутал банки и вместо KBr ввел в реакцию KCl . Отогнав из реакционной смеси «бром», студент пошел показывать его преподавателю, а Вы напишите правильное уравнение произошедшей реакции.
 34. Как меняется ЭСПЛ ионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в ряду $\text{Ti}-\text{Zn}$?
 35. Приготовлен раствор, содержащий хлориды железа (III) и Ni(II) в равных концентрациях. К раствору добавлен избыток раствора аммиака. Напишите уравнения реакций, в результате которых раствор стал ярко-синим и мутным. Объясните, каким будет цвет выпавшего осадка.
 36. Предложите простейший способ, позволяющий различить внешне одинаковые растворы сульфата меди и сульфата ванадила.
 37. В лабораторной практике для контроля пригодности осушителя последний нередко пропитывают раствором хлорида кобальта, а затем высушивают. Объясните, почему изменение окраски такого осушителя может служить критерием его эффективности.
 38. Какие лиганды будут стабилизировать степени окисления меди +1; +2; +3?
 39. Какие лиганды будут стабилизировать степени окисления никеля 0, +2, +3, +4?

40. С позиций теории жестких и мягких кислот и оснований объясните, какой ион— $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ или $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ —образует сульфид с меньшей величиной ПР при насыщении водного раствора сероводородом.
41. Рассмотрите электронное строение дигидратов тетраацетатов хрома(II), хрома(III), меди(II). Укажите, в каком соединении кратность связи максимальна, в каком—минимальна. Как изменится кратность связи при замене воды на пиридин?
42. Какие комплексы будут образовываться при обработке высшего оксида ванадия (а) плавиковой кислотой; (б) концентрированной соляной кислотой?
43. Окисление кобальта(II) перекисью водорода в щелочной среде в насыщенном растворе гидрокарбоната натрия приводит к образованию зеленого трис-карбонатного комплекса. Изобразите структуры возможных изомеров этого соединения. Напишите уравнения реакций, протекающих при обработке этого комплекса (а) соляной кислотой; (б) разбавленной серной кислотой.

Домашнее задание

1. Закончите и уравняйте химические реакции:



2. Рассмотрите взаимодействие

- а) нитрата серебра и аммиака;
- б) хлорида железа и аммиака;
- в) сульфата меди и аммиака;
- г) сулемы и иодида калия;
- д) хлорида никеля и цианистого калия;
- е) гексааквахром (II) иодида и пероксида водорода в различных средах при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как

Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

3. На столе стоят три стакана: 1) с водой, 2) с 5 М раствором щелочи и 3) с 5 М раствором соляной кислоты. В каждый стакан всыпали небольшое количество безводного трихлорида железа и тщательно перемешали. Опишите происходящие при этом процессы. Укажите, какие процессы будут происходить при растворении вещества, если FeCl_3 заменить на CrCl_3 , VOCl_3 , FeCl_2 , CrO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , MnO_2 .
4. Опишите процессы и напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из Cr_2O_3 следующие продукты: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; в) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; г) K_2CrO_4 ; д) CrO_3 ?

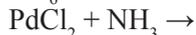
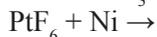
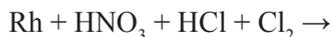
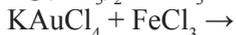
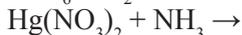
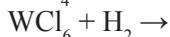
Химия тяжелых переходных металлов

1. Напишите электронные конфигурации 4d и 5d элементов. Объясните особенности в заполнении валентных уровней. Сравните с 3d-металлами.
2. Для легких и тяжелых переходных металлов сравните и объясните различие в следующих характеристиках
 - а) максимальные степени окисления
 - б) атомные и ионные радиусы
 - в) стереохимия комплексных соединений
 - г) магнитные свойства
 - д) образование связей металл-металл
 - е) физико-химические свойства простых веществ
3. Сопоставьте формы и свойства (кислотно-основные, окислительно-восстановительные) аква-форм лёгких и тяжелых переходных металлов.
4. Сравните и объясните различие в галогенидных и оксо-галогенидных соединениях 3d-элементов и тяжелых переходных металлов.
5. Опишите основные аспекты аффинажа платиновых металлов и выделения платиновых металлов из руд.
6. В чем состоят основные принципы металлокомплексного катализа? Опишите механизм работы катализатора Уилкинсона $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ в реакции гидрирования алкенов.
7. В чем состоят особенности кластерных соединений? Какие вы знаете типы кластерных соединений? Что может являться экспериментальными подтверждениями наличия в соединении связь металл-металл?
8. Оцените порядок связи металл-металл в следующих частицах: $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$, Re_3Cl_9 , $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.

Домашнее задание

1. Закончите и уравняйте химические реакции:

$\text{NbCl}_5 + \text{NaOH (p-p)} \rightarrow$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
$\text{TaCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{AgNO}_3 \text{ (p-p)} + \text{NH}_3 \rightarrow$
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	$\text{Au} + \text{O}_2 + \text{KCN} \rightarrow$
$\text{MoO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow$	$\text{Ru} + \text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow$
$\text{RuO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$



2. Рассмотрите взаимодействие диоксида платины с раствором щелочи; с раствором соляной кислоты; с раствором соляной кислоты, содержащей хлорид калия.
3. Рассмотрите взаимодействие гидроксида палладия (II) с раствором щелочи; с раствором аммиака; с раствором хлорной кислоты.
4. Рассмотрите взаимодействие диоксида рения, диоксида технеция и триоксида рения с раствором щелочи; с раствором концентрированной азотной кислоты.
5. Используя эффект транс-влияния, покажите, как можно из тетрахлороплатината (II) калия получить цис-платин; цис-хлородиаминпиридинплатину (II); транс-дихлороамминэтиленплатину (II).
6. Дайте объяснения следующим реакциям и напишите их уравнения:
 - а) взаимодействие между гексафторидом платины и кислородом приводит к образованию соединения, магнитный момент которого свидетельствует о наличии двух незапаренных электронов. При взаимодействии этого соединения с фторидом калия образуется гексафтороплатинат (V), а гидролиз водяным паром приводит к образованию гексафтороплатиновой кислоты (IV), гидратированного диоксида платины (IV) и кислорода;
 - б) при взаимодействии ксенона с гексафторидом платины образуется смесь веществ, возгоняющихся в вакууме. Взаимодействие любого из них с водяным паром приводит к образованию гидратированного диоксида платины (IV) и ксенона.
7. Как легче всего:
 - а) осадить цирконий из водного раствора в присутствии алюминия;
 - б) приготовить MoCl_4 из триоксида молибдена;
 - в) получить хлорид рения (III);

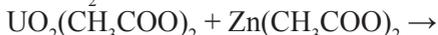
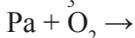
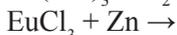
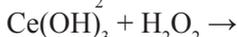
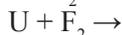
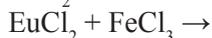
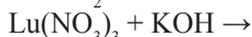
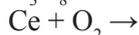
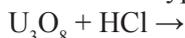
- г) растворить триоксид вольфрама;
 - д) получить триоксид молибдена из оксопентахлоромолибдата (V) калия?
8. На столе стоят три стакана 1) с водой, 2) с 5М раствором щелочи, 3) с 5М раствором соляной кислоты. В каждый стакан высыпали небольшое количество безводного тетрахлорида циркония, тщательно перемешали. Опишите процессы, происходящие при этом, оцените возможность растворения тетрахлорида и форму существования циркония в растворе. Решите задачу, заменив $ZrCl_4$ на высший оксид осмия, высший оксид ниобия, высший хлорид вольфрама, диоксодихлоромолибден (VI), оксид родия (III), нитрат ртути (II).
9. Предложите истинную структуру и опишите методом МО связь металл-металл
- а) в трихлориде рения,
 - б) в дихлориде молибдена,
 - в) в $KReCl_4$.
10. Тетрабромопалладат (II) калия последовательно обработали хлоридом натрия, аммиаком, этиленом, фторидом калия и цианидом натрия. Изобразите структуры образующихся при этом комплексов, считая, что в каждом случае произошло монозамещение во внутренней сфере комплекса.

Химия f-элементов

1. Объясните значение терминов «редкоземельные элементы», «лантаноиды», «актиниды», «ураниды», «кюриды».
2. Напишите электронные конфигурации 4f и 5f элементов в основном электронном состоянии. Объясните особенности в заполнении валентных уровней. Какие лантаноиды проявляют степени окисления, отличные от +3?
3. Сравните степени окисления лантаноидов и актинидов в их соединениях. Какие степени окисления являются наиболее характерными?
4. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства лантаноидов и актинидов в водных растворах. Как меняются основные свойства высших оксидов в рядах La–Lu и Ac–Am?
5. Опишите особенности комплексных соединений лантаноидов (стереохимия, лиганды, магнитные свойства). Какие координационные числа характерны для 4f-элементов?
6. Рассмотрите методы разделения лантаноидов.
7. Опишите электронное строение иона уранила по методу валентных связей. Каков порядок связи металл-кислород? Как меняется устойчивость и окислительно-восстановительные свойства ионов MO_2^{2+} в ряду U–Am?
8. Сопоставьте формы и свойства (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, устойчивость и т. д.) высших хлоридов в рядах La–Gd и Ac–Sm.
9. Какое соединение называют ураноценом? Какова природа химической связи в этом соединении?

Домашнее задание.

1. Закончите и уравняйте химические реакции:



2. Рассмотрите взаимодействие а) трихлорида гадолиния; б) тетрахлорида урана с циклопентадиенилом натрия NaCp. Какова структура образующихся комплексов?
3. Рассмотрите методику получения урана из урановой смолки U_3O_8 .
4. Рассмотрите методику получения тория из монацита (Ln, Th) PO_4 .
5. Стандартный восстановительный потенциал пары Ce^{4+}/Ce^{3+} составляет:
+1.28 В в HCl (2M);
+1.44 В в H_2SO_4 (1M);
+1.61 В в HNO_3 (1M);
+1.70 В в $HClO_4$ (1M).

Объясните зависимость потенциала от pH и природы анионов.

6. На столе стоят три стакана: 1) с водой; 2) с 5M раствором щелочи; 3) с 5M раствором соляной кислоты. В каждый стакан внесли небольшое количество безводного тетрахлорида урана и тщательно перемешали. Опишите происходящие процессы и формы существования урана в растворе. Решите задачу, заменив UCl_4 на $ThCl_4$, $LaCl_3$, EuH_2 , CeO_2 .

III. ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ДОМАШНИХ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ И ВОПРОСОВ К КОЛЛОКВИУМАМ

1. ДОМАШНЯЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1

1. Предложите и обоснуйте метод синтеза трихлорида сурьмы.
2. Используя модель ОЭПВО, предскажите пространственную структуру молекулы трихлорида сурьмы. Сравните свои предсказания с реальной структурой.
3. Исходя из экспериментальной структуры трихлорида сурьмы, оцените характер гибридизации АО сурьмы в этом соединении.
4. Используя табличные данные, вычислите среднюю энергию разрыва связи $Sb-Cl$ в трихлориде сурьмы.
5. Используя табличные данные, вычислите константу равновесия диссоциации трихлорида сурьмы при температуре кипения.
6. Оцените возможность окисления трихлорида сурьмы при кипячении его на воздухе.
7. Вычислите pH раствора, полученного путем растворения 1.00 г трихлорида сурьмы в 100 мл воды.
8. Рассмотрите возможность окисления сурьмы в полученном растворе кислородными кислотами хлора.
9. Обоснуйте возможность восстановления сурьмы в свободном состоянии из полученного раствора и предложите 2–3 пригодных для этого восстановителя.
10. Смесь трихлорида сурьмы с хлоридом калия нагрели в запаянной кварцевой ампуле. Рассмотрите и обоснуйте возможные при этом реакции.

2. ДОМАШНЯЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2

1. Предложите и обоснуйте способ получения металлического рения из природного сырья.
2. Рассмотрите и опишите: а) формы, б) кислотно–основные и в) окислительно–восстановительные свойства оксидов титана.
3. Предложите и обоснуйте реально осуществимую схему синтеза тетрахлоуроурата(III) цезия из простых веществ.
4. Используя спектрохимический ряд, напишите формулу какого-либо низкоспинового комплекса хрома(II), и рассчитайте для него энергию экстрастабилизации в единицах Δ_o .

5. Обоснуйте возможность восстановления V(IV) до V(II) в водном растворе. Предложите восстановители для получения возможно более чистого препарата.
6. Обоснуйте возможность окисления Fe(II) до Fe(VI) в водном растворе. Предложите окислители для получения возможно более чистого препарата.
7. Сравните (качественно) рН 0.2 М растворов трихлоридов алюминия и железа.
8. Какой изомер: цис- или транс- получится при действии аммиака на раствор, содержащий K_2PtCl_4 ?
9. В какой форме: $KAu(SCN)_4$ или $KAuCl_4$ золото будет более сильным окислителем?
10. Рассмотрите возможность восстановления Sm(III) до Sm(II) водородом в кислой среде.

3. ПРИМЕР ВОПРОСОВ К КОЛЛОКВИУМУ № 1

1. Явление вторичной периодичности и его проявление на свойствах элементов и их соединений.
2. Химия лития.
3. Предложите метод синтеза селеновой кислоты из селена.

4. ПРИМЕР ВОПРОСОВ К КОЛЛОКВИУМУ № 2

1. Оксиды d-элементов.
2. Химия урана.
3. Рассмотрите взаимодействие хромата калия и перманганата калия с концентрированной серной и концентрированной соляной кислотой.

ОНЛАЙН КУРС СПбГУ



«Неорганическая химия: введение в химию элементов» на платформе НПОО.

Учебное издание

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Программа курса
Вопросы и задачи для самостоятельной
работы студентов

Подписано к печати 11.02.2024 Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитуры Calibri..
Печ. л. 3,14. Тираж 150 экз. Заказ 2221.

Отпечатано в Издательстве ВВМ
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41