

**Министерство образования Российской Федерации**

**НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра "Общая и неорганическая химия"**

16

**СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Методические указания к практическим занятиям  
по курсу общей и неорганической химии  
для химических специальностей**

**Нижний Новгород  
2000**

Составители: О.Н.Ковалева, С.В. Краснодубская,  
А.Д.Самсонова, В.И. Наумов, Л.Н.Четырбок. Ю.В.Батталова

УДК 54 (07)

Свойства некоторых элементов и их соединений: Метод.  
указания к практическим занятиям по курсу общей и  
неорганической химии/ НГТУ; Сост.: О.Н.Ковалева, С.В.  
Краснодубская и др. Н.Новгород, 2000.- 47с.

Научный редактор Ю.М.Тюрин

Редактор И.И.Морозова

Подп. к печ. 30.03.00 Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.  
Печать офсетная. Печ.л. 3. Уч.-изд.л.2,9.Тираж 1000 экз.  
Заказ 274.

---

Нижегородский государственный технический университет.  
Типография НГТУ. 603600, Н.Новгород, ул.Минина, 24.

©Нижегородский государственный  
технический университет, 2000

## ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сравнительная характеристика свойств элементов главной и побочной подгрупп

1. Составьте электронные формулы атомов элементов главной и побочной подгрупп, укажите валентные электроны и распишите их по атомным орбиталям. Что общее и отличное в электронном строении атомов этих элементов?

2. Как изменяются радиусы атомов и величины энергии ионизации элементов главной и побочной подгрупп с увеличением порядкового номера элемента? Чем объясняется неодинаковый характер изменения этих величин в подгруппах?

3. Сравните физические константы (плотность, температуры плавления и кипения, твердость) металлов главной и побочной подгрупп и объясните их различие.

4. Стандартные энтальпии атомизации  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{атом}}$  для меди, серебра и золота соответственно равны 338,1; 285,3 и 369,1 кДж/моль. Напишите термохимические уравнения, соответствующие этим тепловым эффектам. Сравните эти величины с величинами  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{атом}}$  для щелочных металлов. Какое свойство металлов характеризует  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{атом}}$ ? Ответ обоснуйте.

5. Какие степени окисления характерны для элементов главной и побочной подгрупп? Напишите формулы соответствующих оксидов и гидроксидов.

6. Как изменяется восстановительная способность элементов в подгруппах, находящихся: а) в состоянии газообразных атомов; б) в виде металлов в водных растворах? Что является в каждом случае количественной характеристикой восстановительной способности?

7. Объясните, почему натрий, находясь в газообразном состоянии, является более сильным восстановителем, чем литий, тогда как в водных растворах более сильным восстановителем является металл литий.

8. На основании величин  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$   $\text{CuCl}_{(к)}$ ,  $\text{AgCl}_{(к)}$ ,  $\text{AuCl}_{(к)}$  ответьте на следующие вопросы:

а) возможен ли синтез данных хлоридов при стандартных условиях?

б) какой из металлов (Cu, Ag, или Au) обладает большим сродством к хлору?

в) какой из металлов (Cu, Ag или Au) проявляет наиболее сильные восстановительные свойства?

г) какой из хлоридов обладает наибольшей устойчивостью?

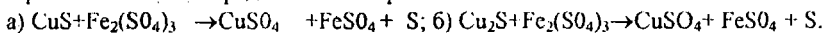
### МЕДЬ

9. Рассмотрите физические свойства меди. Какие свойства меди позволяют широко использовать ее в технике?

10. Опишите процессы, протекающие при электрорафинировании меди. Черновая медь содержит примеси: Fe, Zn, Ni, Co, Au, Ag.

11. Пользуясь значениями стандартных термодинамических величин, рассчитайте температуру, выше которой возможно восстановление меди по реакции  $\text{Cu}_2\text{O}_{(к)} + \text{C}_{(\text{граф.})} = 2\text{Cu}_{(к)} + \text{CO}_{(г)}$ .

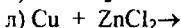
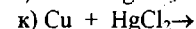
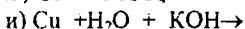
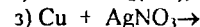
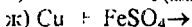
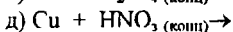
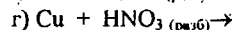
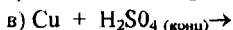
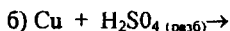
12. Для растворения сульфидных минералов меди был предложен раствор сульфата железа (+3). Предполагаемые реакции:



Подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель в каждом случае. По ионно-молекулярным уравнениям рассчитайте  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{к.р.}}$  и сделайте заключение о возможности растворения.

13. Для извлечения меди из растворов сульфата меди применяется метод цементации, который основан на реакции восстановления меди железом  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ . Сколько растворится железа при взаимодействии со 100 л раствора, содержащего 10 г/л меди? Какова молярность и нормальность раствора  $\text{FeSO}_4$ ? Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, ответьте на вопросы: а) можно ли медь растворить в растворе сульфата железа (+2); б) будет ли медь растворяться в растворе сульфата железа (+3)? Напишите уравнения возможных реакций.

14. Отношение меди к водным растворам кислот, щелочей и солей. Закончите уравнения возможных реакций, укажите окислитель и восстановитель:



15. Сколько  $\text{HNO}_3$  потребуется для растворения 100 г меди, если в одном случае брать разбавленную, а в другом — концентрированную кислоту?

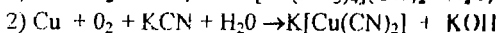
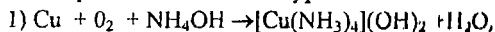
16. В раствор дихлорида ртути опущена медная пластинка массой 5 г. По окончании реакции масса пластинки оказалась равной 5,27 г. Сколько дихлорида ртути было в растворе? Составьте уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель.

17. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов, определите направление реакции:  $2\text{Cu}^+_{(р)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(р)} + \text{Cu}_{(к)}$ . Какой ион,  $\text{Cu}^+$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , более устойчив в растворе?

18. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции растворения меди в 1 М растворе азотной кислоты. Пользуясь величинами  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$  реагентов, рассчитайте  $(\Delta G_{298}^0)$  и  $E^0$  химической реакции. Зная  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$ , рассчитайте  $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$ . Не производя расчета, определите знак  $(\Delta S_{298}^0)$  этой реакции. Нагревание или охлаждение системы будет благоприятствовать процессу?

19. Сплав содержит медь, серебро и золото. Как можно разделить эти металлы? Напишите уравнения соответствующих реакций.

20. Учитывая склонность меди к комплексообразованию, объясните значительную коррозию ее в азотированных аммиачных и цианистых растворах. Растворение идет согласно уравнениям:



Подберите коэффициенты в уравнениях реакций, укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте ЭДС и сделайте заключение, в каком растворе медь менее устойчива.

21. В каком из растворов,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  или  $\text{CuSO}_4$ , при одинаковой концентрации металлическая медь проявляет более сильные восстановительные свойства? В каком из этих растворов  $\text{Cu}^{2+}$  является более сильным окислителем? Ответ дайте на основании величин стандартных электродных потенциалов.

22. Стальная конструкция находится в контакте с бронзовым подшипником. Какие реакции будут протекать в этой коррозионной паре в условиях морской воды? Что будет являться анодом и катодом?

23. Какие металлы могут быть использованы в качестве протектора при защите медных изделий в морской воде? Напишите уравнения реакций, протекающих на протекторе и на защищаемом изделии.

24. Какие превращения возможны: а)  $\text{Fe}^{3+}_{(р)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(р)}$ ; б)  $\text{Fe}^{2+}_{(р)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(р)}$ ;

в)  $\text{Fe}_{(к)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(р)}$ ; г)  $\text{Fe}^{2+}_{(р)} \rightarrow \text{Fe}_{(к)}$ ; д)  $\text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{Cl}_{(р)}$ ; е)  $\text{NO}_3^-_{(р)} \rightarrow \text{NO}_{(г)}$

1) в присутствии металлической меди; 2) в растворе сульфата меди?

Ответ дайте, рассчитав стандартные ЭДС реакций. Составьте уравнения возможных реакций.

25. Чем объяснить, что во влажном воздухе на поверхности медных изделий со временем появляется зеленоватый налет? Напишите уравнение реакции, протекающей в этом случае. Объясните образование черного налета на меди при нагревании ее на воздухе.

26. Как будет вести себя медное покрытие по железу в случае нарушения его целостности в кислой среде? В атмосферных условиях? Анодное или катодное это покрытие? Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

27. Можно ли готовить раствор медного купороса в железной посуде? Дайте обоснованный ответ.

28. Почему медь не корродирует в деаэрированном 1 М растворе соляной кислоты при 25° С, но корродирует в том же растворе при доступе воздуха? Составьте уравнение возможной реакции.

29. Что получится при взаимодействии сульфата меди и гидроксида натрия? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций растворения дигидроксида меди в растворах кислот и щелочей. Какими свойствами обладает дигидроксид меди?

30. Монооксид меди можно получить:

1) нагреванием тонких медных листов на воздухе;

2) нагреванием дигидроксида меди;

3) прокаливанием динитрата меди.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Какие из этих реакций окислительно-восстановительные? Укажите окислитель и восстановитель.

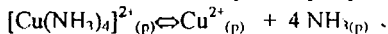
31. Промышленное получение сульфата меди (+2) осуществляется растворением металлической меди в теплой разбавленной серной кислоте при одновременном продувании через раствор большого количества воздуха. Металлическую медь можно растворить и в концентрированной серной кислоте. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите окислитель и восстановитель в каждом случае. В каком случае на образование сульфата расходуется больше кислоты?

32. Как реагируют соли меди (+2) с водным раствором аммиака: а) в избытке  $\text{Cu}^{2+}$ , б) в избытке аммиака?

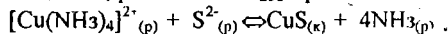
33. Монохлорид меди хорошо растворяется в водных растворах аммиака и цианида калия. Напишите уравнения предполагаемых реакций, имея в виду, что в обоих случаях образуются комплексные соединения меди (+1) с координационным числом, равным двум.

34. Какой из сульфидов, CuS или MnS, можно растворить в 1 М растворе соляной кислоты? Ответ дайте на основании термодинамических данных.

35. В растворе аммиачного комплекса меди существует равновесие

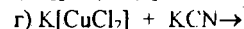
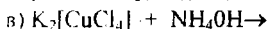
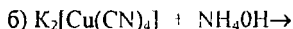
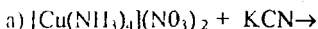


Пользуясь термодинамическими данными, рассчитайте константу нестойкости комплексного иона. Напишите выражение константы нестойкости через концентрации. Произойдет ли разрушение комплекса при добавлении в раствор сульфида натрия? Ответ дайте, рассчитав  $\Delta G_{298}^0$  реакции

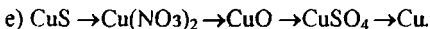
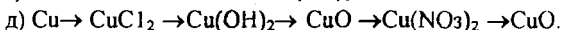
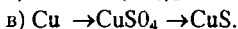
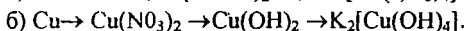
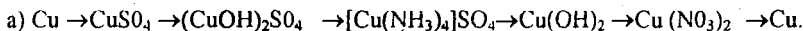


Вывод подтвердите сравнением величин  $K_{н}$  комплекса и  $\text{IP}_{\text{CuS}}$ .

36. Пользуясь значениями констант нестойкости комплексов, определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Написать для этих случаев молекулярные и ионно-молекулярные уравнения:



37. Напишите уравнения реакций для следующих превращений:



Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными?

38. Составьте гальванический элемент из магниевого и медного электродов, опущенных в 1 л растворы их нитратов. Рассчитайте потенциалы анода и катода и ЭДС. Чему равна  $A'_{\text{max}}$ , отнесенная к 1 экв магния? Напишите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций. Сколько магния перейдет в раствор за 1 час работы элемента при разряде током 0,1 А? Изменится ли ЭДС, если в стакан с раствором нитрата меди добавить раствор сульфида натрия или гидроксида аммония? Скажется ли на величине ЭДС разбавление электролита водой?

39. Резервный гальванический элемент  $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{CuCl}_2, \text{Cu}$  работает на реакции:  $\text{Mg}_{(к)} + 2 \text{CuCl}_{(к)} = \text{Mg}^{2+}_{(p)} + 2\text{Cl}^{-}_{(p)} + 2\text{Cu}_{(к)}$ . Рассчитать ЭДС элемента по термодинамическим данным. Написать уравнение анодной и катодной реакций. Сколько монохлорида меди необходимо для разряда элемента током 0,1 А в течение 1 часа, если коэффициент использования  $\text{CuCl}$  60%?

40. Для регенерации отработанного травильного раствора применяется электролиз. Суммарный процесс при регенерации:  $\text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 = \text{Cu} + 2\text{FeCl}_3$ .

Сколько времени следует вести электролиз, чтобы высадить 20 г меди из раствора при силе тока 1000 А?  $\text{VT}=60\%$ . Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

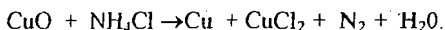
41. Анодный процесс при электрохимическом оксидировании медных изделий в щелочном электролите идет согласно уравнению  $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ .

За 20 минут на изделии площадью  $100 \text{ см}^2$  образовалась оксидная пленка толщиной  $6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$  при силе тока 1 А. Рассчитать выход по току для оксидной пленки, если ее плотность  $6,4 \text{ г/см}^3$ .

42. При электролитическом меднении деталей в качестве электролита используется раствор сульфата меди, подкисленный серной кислотой. Рассчитайте, сколько времени нужно вести процесс для получения покрытия толщиной 20 мкм на площади  $2 \text{ дм}^2$  при силе тока 8 А. Выход по току меди принять равным 100%. Плотность меди равна  $8,9 \text{ г/см}^3$ . Напишите уравнения реакций на покрываемом изделии и медном аноде. Рассчитайте скорость получения медного осадка в этой ванне в  $\text{г/дм}^2 \cdot \text{ч}$ . Как можно интенсифицировать процесс нанесения покрытия?

43. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения раствора дихлорида меди двумя способами: 1) по  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$  реагентов; 2) по стандартным электродным потенциалам. Чем отличается практическое напряжение разложения от теоретического?

44. При паянии медных изделий применяется хлорид аммония. При соприкосновении сильно нагретого металла с хлоридом аммония происходит реакция



Подберите коэффициенты в уравнении реакции, укажите восстановитель и окислитель. Какую роль играет хлорид аммония при паянии?

## ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сравнительная характеристика свойств элементов главной и побочной подгрупп

45. Составьте электронные формулы атомов элементов главной и побочной подгрупп, укажите валентные электроны и распишите их по атомным орбиталям. Что общее и отличное в электронном строении этих элементов?

46. Как изменяются радиусы атомов и величины энергий ионизации элементов главной и побочной подгрупп с увеличением порядкового номера элемента? Чем объяснить неодинаковый характер изменения этих величин в подгруппах?

47. Сравните физические константы (плотность; температуры плавления и кипения) металлов главной и побочной подгрупп и объясните их различие.

48. Какие степени окисления характерны для элементов главной и побочной подгрупп?

49. Как изменяется восстановительная способность элементов в подгруппах, находящихся: а) в состоянии газообразных атомов, б) в виде металлов в водных растворах?

50. Какими свойствами обладают гидроксиды элементов главной подгруппы? Напишите уравнения электролитической диссоциации данных гидроксидов.

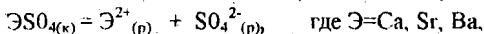
51. Объясните пониженную электропроводность галидов бериллия по сравнению с галидами остальных элементов данной подгруппы.

52. Взаимодействие оксидов s-элементов 2-й группы с триоксидом серы протекает по уравнению  $\text{ЭO}_{(к)} + \text{SO}_{3(г)} = \text{ЭSO}_{4(к)}$ , где Э = Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Рассчитайте  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{э.р.}}$  и ответьте на вопросы.

- 1) Какие свойства (основные, кислотные) проявляют в этих реакциях оксиды металлов?
- 2) Как изменяются эти свойства с увеличением порядкового номера элемента?
- 3) Как изменяется в этом направлении устойчивость сульфатов?

53. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций растворения в воде сульфатов



и решите вопросы: какой из данных сульфатов наименее растворим? Согласуется ли ваш вывод с величинами ПР сульфатов? Как повлияет на растворимость этих солей введение в их насыщенные растворы сульфата натрия? Добавление каких ионов в каждом конкретном случае может уменьшить растворимость этих солей?

54. На основании величин  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{э.р.}}$  ZnO, CdO и HgO ответьте на вопросы:

- 1) Какой из оксидов обладает наибольшей устойчивостью к разложению?
- 2) Какой из металлов, Zn, Cd или Hg, обладает наибольшей восстановительной активностью?

Не производя расчета, определите знак  $\Delta S_{298}^0$  реакций разложения этих оксидов. Как влияет температура на устойчивость данных оксидов?

55. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  химических реакций  $\text{Э}_{(к)} + 2\text{H}^+_{(р)} = \text{Э}^{2+}_{(р)} + \text{H}_{2(г)}$ , где Э = Zn, Cd, Hg, и сделайте вывод о способности данных металлов растворяться в разбавленной соляной кислоте. Какой из этих металлов обладает наибольшей восстановительной активностью? Соответствует ли ваше заключение положению данных металлов в ряду стандартных электродных потенциалов?

## БЕРИЛЛИЙ

56. Опишите процессы, протекающие при электролитическом получении бериллия. С какой целью к хлориду бериллия добавляют хлорид натрия? Можно ли бериллий получить электролизом водного раствора его соли?

57. Взаимодействие бериллия с водой, растворами кислот и щелочей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

58. Чем объяснить, что бериллий, имея высокий отрицательный электродный потенциал, практически не растворяется в воде?

59. Составьте уравнения реакций взаимодействия бериллия с кислородом, серой и азотом. В каком случае выделится наибольшее количество тепла при окислении одного и того же количества бериллия?

60. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции получения дигидроксида бериллия. Напишите уравнения реакций, подтверждающих его амфотерные свойства.

61. Напишите уравнение реакции получения тетрафторобериллата калия, уравнения первичной и вторичной диссоциации этого соединения в водном растворе. Какого типа связи имеются в данном комплексном соединении?



62. Перечислите области применения бериллия в технике.

## МАГНИЙ

63. Какие продукты и в каких количествах образуются при электролизе расплава дихлорида магния при силе тока 10 А за 2 часа? Изменятся ли продукты реакции, если электролизу подвергать водные растворы: 1) дихлорида магния; 2) сульфата магния?

Напишите для всех случаев уравнения катодных и анодных реакций и суммарное уравнение электролиза.

64. Углетермический способ получения магния основан на следующей обратимой реакции:  $MgO_{(к)} + C_{(граф)} = Mg_{(к)} + CO_{(г)}$ . Пользуясь термодинамическими данными, рассчитайте температуру, при которой возможен этот процесс.

65. Рассчитайте стандартный потенциал магниевое электрода по термодинамическим данным  $Mg^{2+}_{(р)} + 2e \leftrightarrow Mg_{(к)}$ .

66. Взаимодействие магния с кислородом воздуха, водой, водными растворами кислот и щелочей. В чем причина различного поведения магния и бериллия в водном растворе щелочи?

67. Как влияет pH раствора на скорость коррозии магния и бериллия? Покажите графически эту зависимость в координатах; скорость коррозии — pH раствора. Объясните разный ход кривых.

68. Для защиты от коррозии металлов в ряде случаев применяется протекторная защита. В качестве протектора для стальных изделий можно применять сплавы на основе магния. Напишите уравнения реакций на протекторе и изделии при коррозии в морской воде.

69. Напишите формулы бинарных соединений, образующие магний с р-элементами пятой, шестой и седьмой групп 5-го периода. Назовите их по международной номенклатуре. Как изменится характер связи в этих соединениях с увеличением порядкового номера элемента в периодической системе?

70. С помощью какой реакции можно получить дигидроксид магния? Добавлением какого реактива можно растворить гидроксид магния: 1) раствора соляной кислоты; 2) раствора серной кислоты; 3) раствора щелочи; 4) раствора хлорида натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

71. В раствор, содержащий нитраты магния и кальция одинаковой концентрации, постепенно приливали раствор фторида натрия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Осадок какой соли выпадет в первую очередь?

72. Термическое разложение карбоната и сульфата магния протекает по уравнениям:



Пользуясь термодинамическими данными, рассчитайте температуры, при которых возможно разложение солей. Карбонат или сульфат магния более устойчив?

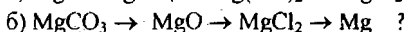
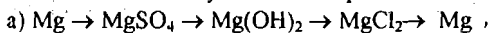
73. Сколько мл 0,1 н раствора щелочи необходимо для осаждения в виде  $Mg(OH)_2$  всего магния, содержащегося в 100 мл 0,2 н раствора дихлорида магния? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

74. В каком объеме воды можно растворить 1 г карбоната магния? Не производя расчета, предскажите, больше или меньше воды потребуется для растворения 1 г карбоната кальция?

75. При каком значении pH начнет осаждаться гидроксид магния из 2 н раствора дихлорида магния?

76. Можно ли растворить в соляной кислоте карбонат магния? Ответ дайте по знаку ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>x.p.</sub> рассчитанному по ионно-молекулярному уравнению реакции.

77. Как можно осуществить переходы



Напишите уравнения соответствующих реакций.

78. Составьте гальванический элемент из магниевого электрода, опущенного в 1 н раствор дихлорида магния, и кислородного электрода в растворе с pH=12 и давлением кислорода 1 атм. Температура 25°C. Рассчитайте потенциалы отдельных электродов и ЭДС элемента. Напишите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций. Укажите направление перемещения электронов по внешней цепи. Можно ли его изменить, изменяя pH раствора в кислородном полуэлементе? Сколько магния перейдет в раствор за 10 часов разряда элемента током 0,1 А?

79. Гальванический элемент  $Mg|MgCl_2|AgCl,Ag$  работает на реакции

$Mg_{(к)} + 2AgCl_{(к)} = Mg^{2+}_{(р)} + 2Cl_{(р)} + 2Ag_{(к)}$ . Напишите уравнения анодной и катодной реакций. Пользуясь термодинамическими данными, рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

80. Какое свойство магния позволяет применять его для изготовления осветительных ракет, зажигательных снарядов, сигнальных огней и т. п.?

81. Для удаления остатков кислорода и азота из радиоламп в них помещают небольшие кусочки магния. Напишите уравнения реакций, в которые вступает при этом магний.

82. Что называется жесткостью воды? Какая жесткость называется временной? Постоянной? Как устраняется жесткость? Почему не рекомендуется заливать в радиаторы жесткую воду?

## ЦИНК

83. Получение металлического цинка из сульфидных руд в промышленности идет по схемам: а)  $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow Zn$ ; б)  $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn$ .

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сколько цинка можно получить из 1 т руды, содержащей 95% сульфида цинка?

84. Одним из методов получения чистого цинка является электроэкстракция из раствора сульфата цинка, подкисленного серной кислотой. Аноды нерастворимые. Напишите уравнения электродных реакций и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения электролита. Сколько катодного цинка можно получить за 10 часов при силе тока 1000 А?  $\eta=90\%$ .

85. Получение металлического цинка из его оксида углем можно представить следующим образом: 1)  $ZnO + C_{(граф.)} = CO + Zn$ ; 2)  $2ZnO + C_{(граф.)} = CO_2 + 2Zn$ .

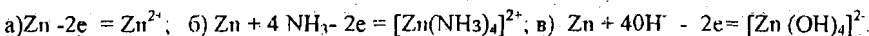
Пользуясь термодинамическими величинами реагентов, рассчитайте температуры, при которых возможно восстановление цинка по обем реакциям. Какой путь термодинамически выгоднее?

86. Рассчитайте стандартный электродный потенциал цинка по следующим данным:  $Zn^{2+}_{(р)} + 2e \rightleftharpoons Zn_{(к)}$ .  $\Delta G_{298}^0 = 147,4$  кДж.

87. Опишите поведение цинка в атмосферных условиях, воде, водных растворах кислот и щелочей. Составьте уравнения протекающих реакций, укажите окислитель и восстановитель.

88. Объясните, почему цинк, имея сравнительно высокий отрицательный потенциал, стоек в атмосфере и не растворяется в воде.

89. В каком из растворов: а) сульфата цинка, б) аммиаком, в) щелочном металлический цинк обладает наиболее сильными восстановительными свойствами?



Ответ дайте на основании сравнения стандартных электродных потенциалов.

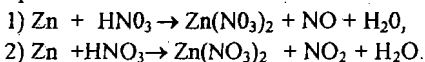
90. Из каких промежуточных стадий можно представить процесс перехода металла из кристаллического состояния в водный раствор? Объясните, почему медь и цинк (два соседа в периодической системе), имея близкие значения энергий ионизации и гидратации, резко различаются по своей активности в водных растворах (см. ряд напряжений металлов)?

91. Пользуясь следующими данными:

Металл	Ион	$\Delta H_{\text{иониз.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{иониз.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{гидрат.}}$ кДж/моль
Zn	$Zn^{2+}$	131,4	2630	-2075,3
Cd	$Cd^{2+}$	113,0	2500	-1836,8

рассчитайте  $\Delta H$  перехода цинка и кадмия в раствор в состояние гидратированных ионов. Для какого металла суммарный процесс требует большей затраты энергии? Какой металл является более активным?

92. Растворение цинка в 1 М растворе азотной кислоты может идти следующими процессами:



Рассчитайте  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{х.р.}}$  на эквивалент цинка и решите вопрос, какой процесс термодинамически выгоднее. Зная, что  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$  В, рассчитайте

$E_{NO_3^-/NO}^0$  и  $E_{NO_3^-/NO_2}^0$ . Не производя расчета, определите знак  $\Delta S_{298}^0$  для обоих процессов. Нагревание или охлаждение системы будет благоприятствовать их протеканию?

93. Какую роль играет перенапряжение водорода ( $\eta_{H_2}$ ) при коррозии цинка в кислой среде содержащего примеси: а) ртути; б) меди; в) железа?

$(\eta_{H_2})^{Hg} > (\eta_{H_2})^{Zn} > (\eta_{H_2})^{Cu} > (\eta_{H_2})^{Fe}$ . Напишите уравнения реакций окисления и восстановления и суммарное уравнение коррозионного процесса. Нарисуйте поляризационную диаграмму коррозии в координатах: потенциал — сила тока. В каком случае ток коррозии наибольший?

94. На чем основана протекторная защита. Какие реакции протекают на цинковом протекторе и защищаемом стальном изделии в условиях морской воды? Влияет ли электропроводность среды на эффективность протекторной защиты? Ответ обоснуйте.

95. Для защиты изделий из железа от коррозии применяются цинковые покрытия. Как будет вести себя покрытие в случае нарушения его целостности: а) в атмосферных условиях; б) кислой среде; в) щелочной среде? Напишите реакции, протекающие на аноде и катоде. Какое это покрытие: анодное или катодное?

96. Напишите уравнение реакции получения гидроксида цинка. Какими свойствами он обладает? Подтвердите это соответствующими уравнениями реакций.

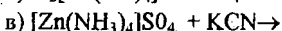
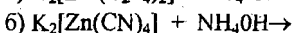
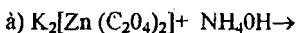
97. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения раствора хлорида цинка двумя методами: 1) по  $(\Delta G_{298}^0)_{обр.}$  реагентов; 2) по стандартным электродным потенциалам. Влияет ли материал электрода на величину теоретического напряжения разложения электролита?

98. "Травленную" кислоту (раствор хлорида цинка) можно получить растворением цинка в соляной кислоте. Напишите уравнение реакции и рассчитайте, сколько цинка можно растворить в 100 мл 37,23% раствора кислоты, пл. 1,19 г/мл. Где находит применение "травленая" кислота?

99. Смесь сульфида цинка с сульфатом бария применяется в качестве белой краски (литопон). Напишите уравнения реакций получения этих солей.

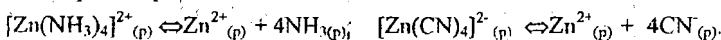
100. Можно ли сульфид цинка растворить в 1 М растворе соляной кислоты? Ответ дайте на основании термодинамических данных.

101. Пользуясь значениями констант нестойкости комплексов, определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Написать для этих случаев молекулярные и ионно-молекулярные уравнения:



$K_n$  для  $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$  равна  $4,0 \cdot 10^{-8}$ ; для  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  равна  $1,3 \cdot 10^{-17}$ ; для  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  равна  $3,46 \cdot 10^{-10}$ .

102. Проведите термодинамический расчет реакций диссоциации комплексных ионов и сделайте заключение, какой комплекс более устойчив. Свой ответ подтвердите сравнением величин констант нестойкости данных комплексов.



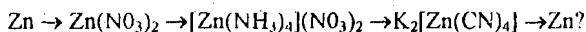
103. Составьте гальванический элемент из цинкового электрода, опущенного в 2н раствор сульфата цинка и стандартного водородного электрода. Рассчитайте ЭДС и  $A'_{max}$ , отнесенную к 100 г цинка. Напишите уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций. Укажите знаки полюсов и направление движения электронов по внешней цепи и ионов в растворе. Изменится ли направление движения электронов по внешней цепи, если: 1) в раствор сульфата цинка добавить раствор аммиака или сульфида натрия; 2) раствор сульфата цинка разбавить водой; 3) заменить стандартный водородный электрод водородным электродом с концентрацией ионов  $OH^-$ , равной 1 моль/л. Ответы обосновать.

104. Составьте два гальванических элемента из цинковой и медной пластинок, опущенных: а) в растворы солей цинка и меди; б) в раствор серной кислоты. Концентрация потенциал-определяющих ионов равна 1 моль/л. Напишите уравнения анодных и катодных реакций и токообразующих реакций. Рассчитайте стандартные ЭДС элементов и  $A'_{max}$  кДж/моль цинка.

105. Для определения  $\Delta H_{298}^0$  образования монооксида цинка было сожжено в калориметрической бомбе 3,25 г цинка, причем выделилось 17,47 кДж тепла. Результат расчета сравните с табличным значением.

106. В каком из насыщенных растворов,  $ZnCO_3$  или  $ZnS$ , будет выше концентрация ионов цинка?

107. Как можно осуществить последовательные переходы



Напишите уравнения соответствующих реакций.

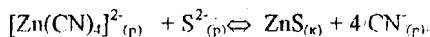
108. Объясните, почему осаждение сульфида цинка по реакции



будет идти более полно в присутствии ацетата натрия?

109. Напишите формулу аммиачного комплекса цинка (координационное число равно 4). Какой тип связи, тип гибридизации и какова пространственная конфигурация этого комплекса?

110. Возможно ли разрушение комплексного иона при добавлении в раствор сульфида натрия? Ответ дайте на основании термодинамического расчета



Свой вывод подтвердите сравнением величин  $K_{н}$  комплекса и  $PR_{\text{зис}}$ .

111. Стандартный электродный потенциал полуреакции

$[Zn(CN)_4]^{2-}_{(р)} + 2e \rightleftharpoons Zn_{(к)} + 4CN^-_{(р)}$  равен -1,26 В. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  этой реакции и, зная  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$  для  $CN^-$ , вычислите  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$  для  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ .

112. При разряде воздушно-цинкового элемента осуществляется следующая реакция:  $Zn + O_2 + KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$ . Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите восстановитель и окислитель, напишите уравнения реакций на аноде и катоде. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента. Сколько цинка перейдет в раствор при разряде элемента током 0,1 А в течение 10 минут?

113. На основании термодинамических данных рассчитайте ЭДС щелочного серебряно-цинкового аккумулятора, работающего на реакции  $Zn + Ag_2O \rightleftharpoons ZnO + 2Ag$ . Напишите уравнения анодной и катодной реакций при разряде и заряде.

114. Для нанесения цинкового покрытия на стальные детали применяется электролиз (гальваностегия). Напишите уравнения электродных реакций при получении цинкового покрытия из подкисленного серной кислотой раствора  $ZnSO_4$ . Аноды цинковые. Рассчитайте, сколько времени нужно вести электролиз. Сила тока 40 А, покрываемая поверхность 1 дм<sup>2</sup>, толщина покрытия 8 мкм, плотность цинка 7,14 г/см<sup>3</sup>,  $\eta = 98\%$ . Как можно увеличить скорость этого процесса? Какую роль играет перенапряжение водорода при получении цинка?

115. При электрохимическом прошивании отверстий в цинковой детали в качестве электролита используется раствор хлорида натрия. Сколько времени нужно вести электролиз, если диаметр отверстия равен 2 мм, толщина детали 3 мм, сила тока 10 А? Плотность цинка 7,14 г/см<sup>3</sup>.  $\eta = 100\%$ . Написать уравнения реакций, протекающих на обрабатываемой детали и на электроде-инструменте. Как можно увеличить скорость электрохимической обработки данной детали?

Изменится ли скорость электрохимической обработки при неизменных условиях, если деталь будет из другого металла?

116. Для извлечения золота золотосодержащий песок обрабатывают раствором цианида калия в присутствии кислорода воздуха. При этом золото переходит в раствор по реакции  $Au + O_2 + KCN + H_2O \rightarrow K[Au(CN)_2] + KOH$ .

Подберите коэффициенты в уравнении реакции и укажите восстановитель и окислитель. Второй стадией процесса является восстановление золота из раствора с помощью цинка. Составьте уравнение этого процесса. Рассчитайте ЭДС обеих реакций, пользуясь стандартными электродными потенциалами. Как влияет комплексообразование на восстановительную способность золота?

117. Одним из методов получения серебра из его сульфида является перевод последнего в растворимое состояние обработкой раствором цианида калия по реакции



Второй стадией процесса является восстановление серебра из его комплекса цинковой пылью. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Какая из двух стадий является окислительно-восстановительной? Укажите восстановитель и окислитель.

### ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Сравнительная характеристика свойств элементов главной и побочной подгрупп

118. Элементы каких электронных семейств входят в состав 3 группы? Составьте электронные формулы атомов элементов главной и побочной подгрупп, укажите валентные электроны и распишите их по атомным орбиталам. Что общее и отличное в электронном строении этих элементов?

119. Как изменяются радиусы атомов и величины энергии ионизации элементов главной и побочной подгрупп с увеличением порядкового номера элемента?

120. Какие степени окисления характерны для элементов главной и побочной подгрупп? Как объяснить, что у лантаноидов и актиноидов степени окисления могут быть выше номера группы (выше трех)?

121. Как изменяются величины энтальпии атомизации для элементов главной подгруппы с увеличением порядкового номера элемента? Проследите связь между величинами энтальпии атомизации и температурами кипения веществ. Напишите термохимическое уравнение для процесса атомизации любого элемента этой группы.

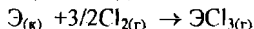
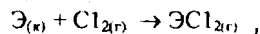
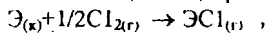
122. Какие свойства являются характерными признаками металла? Как эти признаки проявляются для элементов главной подгруппы? На основании значений стандартных электродных потенциалов процессов  $\text{Э} - 3e \leftrightarrow \text{Э}^{3+}$  установите закономерность изменения восстановительных свойств этих элементов. Какие из них могут быть окислены ионом  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции для одного случая.

123. Составьте ряд высших оксидов элементов главной подгруппы. На основании ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>обр.</sub> этих оксидов укажите, можно ли получить их из простых веществ. Как изменится для этих элементов сродство к кислороду? Что можно сказать об устойчивости этих соединений?

124. Для хлоридов р-элементов III группы ЭС<sub>1</sub> на основании ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>обр.</sub> укажите:

- а) как изменится сродство этих элементов к хлору;
- б) можно ли получить эти соединения из простых веществ;
- в) какой характер связи Э - Cl? Полярны ли связи? Полярны ли молекулы?

125. На основании табличных значений ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>обр.</sub> хлоридов бора и алюминия



укажите:

- а) возможно ли получение данных хлоридов из простых веществ;
- б) какой из хлоридов алюминия или бора более устойчив;
- в) какая степень окисления, +1, +2 или +3, характерна для этих элементов;
- г) в каком из каждых трех случаев элемент проявляет наиболее сильные восстановительные свойства?

### БОР

126. Известно, что при нагревании бор проявляет восстановительную активность по отношению к ряду устойчивых оксидов, например SiO<sub>2</sub>, CaO.

Напишите реакции восстановления данных оксидов бором. На основании термодинамических расчетов установите:

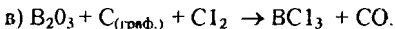
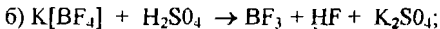
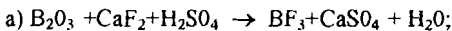
- а) выше какой температуры процесс восстановления оксидов идет самопроизвольно;
- б) какой из оксидов восстановить труднее?

127. Можно ли окислить бор разбавленными и концентрированными кислотами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>? Как взаимодействуют щелочи с бором? Для всех случаев взаимодействия напишите уравнения реакций.

128. Гидриды бора используются в качестве ракетного топлива. Напишите реакцию горения диборана и рассчитайте:

- а) какое количество тепла выделяется при сгорании 1 моля диборана;
- б) какое количество тепла выделяется на 1 эквивалент кислорода?

129. В машиностроении часто применяются галиды бора: BF<sub>3</sub> и BCl<sub>3</sub>. Их получение основано на следующих реакциях:



Установите, какие из этих процессов являются окислительно-восстановительными. Найдите коэффициенты реакции. Для реакции (в) рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  химической реакции и укажите, какой фактор, энтальпийный или энтропийный, определяет направление процесса при стандартных условиях. Рассчитайте, сколько грамм оксида бора (III) нужно затратить для получения 1 эквивалента трихлорида бора.

130. Осуществите переход  $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ . Как называются эти соединения? Расскажите о свойствах этих соединений.

131. Эфиры борной кислоты. Их использование при сваривании и пайке металлов.

132. Запишите уравнения реакций, протекающих по следующей схеме:



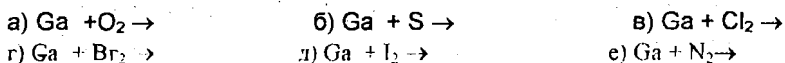
133. На основании  $\Delta G_{298}^0$  приведенных реакций:

- а)  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ; б)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$  покажите;  
а) какое из образующихся соединений более устойчиво?  
б) какие свойства проявляют оксиды бора и алюминия?  
в) для оксида какого элемента эти свойства выражены сильнее?

### ГАЛЛИЙ

134. Методы получения галлия в свободном состоянии.

135. Отношение галлия к окислителям. Напишите уравнения реакций для следующих случаев:



136. Взаимодействие галлия с кислотами и щелочами. Напишите уравнения реакций для следующих случаев:



137. Закончите следующие реакции:



Какие соединения галлия образуются в результате этих процессов? Как они называются? Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными? Установите окислитель и восстановитель.

138. Оксиды и гидроксиды галлия. Получение. Свойства. Объясните возможность протекания следующих процессов, каковы продукты взаимодействия:



139. Может ли галлий восстановить  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде? Запишите уравнение предполагаемой реакции. Ответ дайте на основании сравнения стандартных электродных потенциалов.

140. Какие соединения галлия применяются в качестве полупроводниковых материалов? Какие характеристики этих соединений определяют их полупроводниковые свойства? Каким р-элементам изоэлектронны эти соединения? Аналогом какого полупроводникового элемента можно считать GaAs? Определите теплоту атомизации GaAs, если  $(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{GaAs}} = 87,8$  кДж/моль;  $(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{As(г)}} = 289,1$  кДж/моль;  $(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{Ga(г)}} = 489,06$  кДж/моль.



## АЛЮМИНИЙ

142. Стандартная энтальпия атомизации ( $\Delta H_{298}^0$ )<sub>атом</sub> алюминия равна 329,7 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, соответствующее этому тепловому эффекту. Какое свойство алюминия характеризует величина ( $\Delta H_{298}^0$ )<sub>атом</sub>?

143. Опишите процессы, протекающие при электролитическом методе получения алюминия. Почему алюминий нельзя получать электролизом водного раствора его солей?

144. Почему алюминий, являясь активным металлом, достаточно устойчив в атмосферных условиях и в воде?

145. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленными и концентрированными растворами кислот: соляной, серной и азотной, а также с раствором щелочи. В какой из перечисленных кислот можно перевести алюминий в пассивное состояние?

146. Объясните, почему алюминий после выдерживания в растворе соли ртути (+2) вытесняет водород из воды и корродирует на воздухе с образованием белого рыхлого налета — гидроксида алюминия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

147. В каком из растворов: сульфата или хлорида меди алюминий энергично вытесняет медь? Какие ионы оказывают разрушающее действие на защитную пленку на поверхности алюминия? Напишите уравнение протекающей реакции.

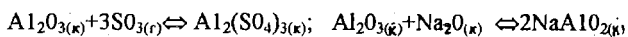
148. Покажите графическую зависимость скорости коррозии алюминия от pH раствора. Объясните ход кривой.

149. 1,00 г сплава меди с алюминием обработали раствором щелочи, остаток промыли, растворили в разбавленной азотной кислоте, раствор выпарили, остаток прокалили. Получено 0,4 г нового остатка. Каков состав сплава? Напишите уравнения реакций.

150. Два студента для получения гидроксида алюминия, пользуясь одними и теми же реактивами, провели реакцию разными способами: один студент к раствору щелочи добавлял по каплям раствор соли алюминия, другой — к раствору соли прибавлял по каплям раствор щелочи. Какой из студентов поступил правильно? Напишите уравнения реакций.

151. ЭДС реакции растворения алюминия в 1 М растворе щелочи составляет 1,52 В. Напишите ионно-молекулярные уравнения полуреакций окисления и восстановления и суммарное уравнение реакции и рассчитайте  $E^0_{\text{Al(OH)}_3/\text{Al}}$  зная, что потенциал водородного электрода определяется по формуле  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$ .

152. На основании расчета  $\Delta G_{298}^0$  химической реакции



определите: а) характер оксида алюминия (основной, кислотный, амфотерный);

б) какой характер у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ярче выражен (основной или кислотный)?

153. В каком направлении будет осуществляться реакция:  $2\text{Al} + \text{AlCl}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{AlCl}_{(\text{г})}$ . Какая степень окисления: +1 или +3 более характерна для алюминия? Ответ подтвердите расчетом ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>к.р.</sub>

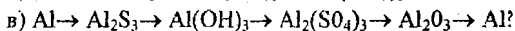
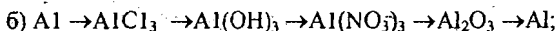
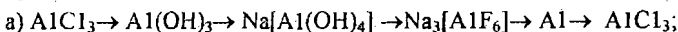
154. В одной из пробирок находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно определить, какой раствор находится в каждой пробирке.

155. На основании термодинамических данных определите, возможна ли при стандартных условиях реакция димеризация трихлорида алюминия

$2\text{AlCl}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{г})}$ . Нагревание или охлаждение системы будет благоприятствовать реакции? Каков механизм образования связей между атомами алюминия и хлора в молекуле трихлорида алюминия? Какой тип гибридизации атома алюминия и какая пространственная конфигурация этой молекулы? По какому механизму образовалась связь между молекулами  $\text{AlCl}_3$ ? Что является донором и акцептором?

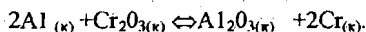
156. Обладая сравнительно высоким зарядом и относительно небольшим радиусом, ион  $\text{Al}^{3+}$  проявляет склонность к комплексообразованию. Составьте формулы комплексных ионов, в которых лигандами являются ионы  $\text{F}^-$  (координационное число равно 6) и  $\text{OH}^-$  (координационное число равно 4). Какие ионы могут находиться во внешней сфере этих комплексов? Что такое криолит и где он применяется? В каких реакциях образуется гидроксоалюминат натрия? Напишите уравнения диссоциации соответствующих комплексных соединений и выражения для констант нестойкости.

157. С помощью каких реакций можно осуществить следующий ряд превращений:



Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными?

158. Что называется алмотермией? Какое свойство алюминия лежит в основе этого процесса? Какие металлы получают этим методом? На основании термодинамических данных



определите:

а) направление процесса при стандартных условиях;

б) за счет какого фактора (энтальпийного или энтропийного) реакция протекает в данном направлении;

в) сколько тепла выделится при взаимодействии 1 кг алюминия;

г) сколько хрома образуется из 0,1 моль алюминия;

д) сколько эквивалентов каждого вещества участвует в реакции при образовании 2 моль хрома?

159. Что представляют собой корунд, рубин, сапфир? Где они применяются? Как получают искусственные рубины?

160. Образование оксидной пленки при анодировании алюминиевых изделий протекает согласно уравнению  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$ . За 30 минут на изделии площадью 1  $\text{дм}^2$  образовалась оксидная пленка толщиной 7  $\mu\text{м}$  при силе тока 1 А. Плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,85  $\text{г/см}^3$ . Рассчитать, какая часть тока расходуется на образование оксидной пленки. Написать уравнение катодной реакции, если в качестве электролита взят раствор серной кислоты.

## ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ТРИАДА ЖЕЛЕЗА

161. Составьте электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля, укажите валентные электроны и распишите их по АО. Что общее и что отличное в электронном строении атомов этих элементов?

162. Сравните физические константы (плотности, температуры плавления и кипения, радиусы атомов) этих элементов. Чем объяснить малое различие перечисленных физических констант?

163. Какие степени окисления возможны для этих металлов? Какие степени окисления наиболее характерны для: а) Fe, б) Co, в) Ni?

164. Почему очень трудно окислить элемент до степени окисления выше номера его группы?

165. Напишите формулы оксидов этих металлов и укажите их характер, подтвердив уравнениями соответствующих реакций.

166. Напишите формулы соответствующих гидроксидов металлов. Какими свойствами они обладают?

167. Напишите электронные формулы и сравните радиусы:

а) Fe и  $Fe^{2+}$ ; б) Co и  $Co^{2+}$ ; в) Ni и  $Ni^{2+}$ .

168. Уравнение суммарной реакции, протекающей при получении железа в доменной печи, следующее:  $Fe_2O_{3(к)} + 3/2C_{(кокс)} \rightleftharpoons 3/2CO_{2(г)} + 2Fe_{(к)}$ .

а) Рассчитайте  $(\Delta G_{298}^0)_{л.р.}$ .

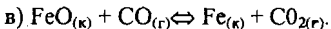
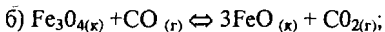
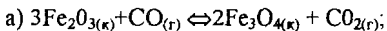
б) Учитывая, что доменная печь "работает" при 550—600°C, обоснуйте термодинамически протекание этого процесса.

в) Сколько фаз содержит данная равновесная система?

г) Напишите выражение  $K_p$  и  $K_c$  для этого процесса.

169. Железо в промышленности получают электролитическим путем с нерастворимыми анодами. Напишите электродные реакции, протекающие при электролизе водного раствора сульфата железа (+2) и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения электролита. Сколько железа можно получить за 7 часов при силе тока  $10^3$  А, если  $\eta_T = 90\%$ .

170. Процесс получения железа в доменных печах включает 3 стадии:

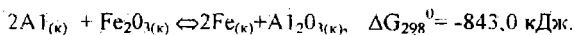


Напишите выражение  $K_c$  для этих стадий. Какими факторами определяется  $K_c$ ? Какие факторы определяют кинетику процесса восстановления в доменной печи?

171. Никель выделяют из руд в виде сульфида  $Ni_2S_3$ , а затем процесс идет по схеме  $Ni_2S_3 \rightarrow NiO \rightarrow Ni$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

172. Одним из методов получения никеля является электролитическое рафинирование. Напишите электродные процессы, протекающие при этом, если электролитом служит сульфат никеля (+2). Из какого материала следует изготовить электроды. Сколько никеля можно получить за 10 часов при  $I = 500$  А,  $\eta_T = 95\%$ ?

173. Процесс аллотермии протекает по схеме



Не производя вычислений, укажите, какой фактор (энтальпийный или энтропийный) определяет направление этого процесса?

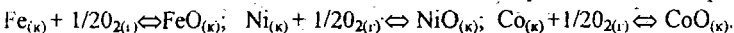
174. Рассчитать количество теплоты, выделившееся при образовании 1 кг железа в реакции  $\text{Mg}_{(к)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} \rightleftharpoons 3\text{MgO}_{(к)} + 2\text{Fe}_{(к)}$ . Необходимые данные взять из таблицы. Оцените величину  $(\Delta S_{298}^0)_{\text{к.р.}}$ , не производя вычислений.

175. Сравните термодинамическую возможность (способность) растворения в разбавленной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  железа, кобальта и никеля.

176. Взаимодействие железа, кобальта и никеля с концентрированной серной и соляной кислотами. Соль металла со степенью окисления +2 или +3 образуется при этом? Ответ объяснить.

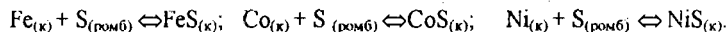
177. Взаимодействие железа, кобальта и никеля с азотной кислотой: а) разбавленной, б) концентрированной. Напишите уравнения соответствующих реакций.

178. Какой из металлов обладает наибольшим сродством к кислороду:



Ответ дать на основании термодинамических данных.

179. Как меняется сродство металлов к сере:



Ответ дать по термодинамическим данным.

180. В каких растворах  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ ?

а) 1н  $\text{FeCl}_2$ ; б) 1М  $\text{FeCl}_2$ ; в) 2н  $\text{FeCl}_2$ ; г) 1%  $\text{FeCl}_2$ , плотность=1 г/мл?

181. В каких растворах  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0$ ?

а) 1н  $\text{FeCl}_3$ ; б) 1М  $\text{FeCl}_3$ ; в) 3н  $\text{FeCl}_3$ ; г) 1%  $\text{FeCl}_3$ , плотность=1г/мл?

182. Какие из перечисленных ионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть восстановлены железом из водных растворов?

183. Какие металлы будут выделяться на а) Fe-пластинке; б) Ni-пластинке;

в) Co-пластинке, если они опущены в растворы солей:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  — с одинаковой концентрацией катионов?

184. Будет ли железо вытеснять кобальт и никель из растворов их солей?

185. Можно ли ион  $\text{Fe}^{2+}$  окислить до  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью следующих частиц:

а)  $\text{I}_2$ ; б)  $\text{MnO}_4^-$ ; pH=0; в)  $\text{Sn}^{4+}$ ; г)  $\text{Cu}^{2+}$ ; д)  $\text{Cl}_2$ ; е)  $\text{O}_2$ , pH=0?

Ответ дать, руководствуясь значениями стандартных электродных потенциалов.

186. Определить окислительно-восстановительный потенциал электрода  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$ , если  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$  моль/л ( $T=298\text{K}$ ). При каком соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм:

а)  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}} = 0 \text{ В}$ ; б)  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}}^0$ ?

187. Составьте гальванический элемент, в котором Fe и Ni пластинки помещены в растворы своих солей. Напишите электродные реакции, уравнение токообразующей реакции, рассчитайте  $E^0$  и константу равновесия. Рассчитать количество тепла, которое рассеивается в окружающую среду при термодинамически обратной работе этого элемента.

188. Константа равновесия реакции, протекающей в элементе,

$\text{Ni}_{(к)} + 2\text{Fe}^{3+}_{(р)} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}_{(р)} + 2\text{Fe}^{2+}_{(р)}$  составляет  $10^{43}$  ( $-25^\circ\text{C}$ ). Определить  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ , если  $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$ . Напишите реакции на электродах и составьте схему этого гальванического элемента.

189. Fe—электрод в растворе  $\text{FeSO}_4$  подвергается анодной поляризации. Определить последовательность анодных реакций, если  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,04\text{В}$ ;  $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0,77\text{В}$ .

190. Ток силой 2,5 А проходит последовательно через растворы  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в течение 30 мин. Одинаковое или разное количество железа и газа выделится на электродах? Ответ подтвердить расчетом. ВТ принять равным 100%. Какой газ выделится на анодах?

191. Как установлено экспериментально, коррозия железа ускоряется, если:  
а) присутствуют некоторые ионы, например  $\text{Cl}^-$ , б) присутствуют кислоты, в) железо удалено от поверхностей раздела с воздухом и водой, например, под головками заклепок. Дайте объяснение этим экспериментальным данным и напишите, где это возможно, уравнения реакций (уравнения реакций на анодных и катодных зонах).

192. Почему в воде, почти не содержащей воздуха, при комнатной температуре железо не корродирует и, наоборот, в присутствии воздуха коррозия прогрессирует?

193. Напишите процессы, протекающие на анодных и катодных участках в кислой и нейтральной среде при нарушении покрытий железа: а) цинком, б) оловом, в) хромом, д) никелем. К каким типам относятся эти покрытия?

194. Почему железо почти не подвергается коррозии в щелочных растворах?

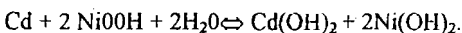
195. Почему концентрированная  $\text{HNO}_3$ , а также кислоты, содержащие  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , пассивируют железо?

196. Чем объяснить, что никель находит применение в качестве защитных покрытий стальных изделий?

197. При протекторной защите стальных изделий в качестве протекторов могут быть использованы цинк, магний или алюминий. Напишите для каждого протектора реакции на анодных и катодных зонах, протекающие в морской воде.

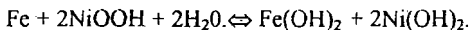
198. Раствор сульфата никеля применяют при нанесении гальванических покрытий на железные изделия. Что служит материалом электродов? Какие процессы протекают при нанесении никелевого покрытия на железное изделие?

199. В основе работы никель-кадмиевого аккумулятора лежит реакция



Написать уравнения реакций, протекающих при зарядке и разрядке аккумулятора на электродах.

200. При работе железо-никелевого аккумулятора протекает реакция



Написать уравнения электродных реакций.

201. Анодное травление железного изделия. Что служит анодом, катодом и электролитом? Какие процессы протекают при этом на электродах?

202. На железное изделие наносится цинковое покрытие электролитическим методом. Напишите электродные процессы, протекающие при этом. Сколько времени следует пропускать ток при  $I = 50\text{ А}$ , чтобы покрыть деталь площадью

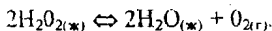
1 дм<sup>2</sup>? Толщина покрытия 5 мкм. Плотность цинка 7,14 г/см<sup>3</sup>. Выход по току 95%.

203. Для декоративного покрытия стальных изделий медью используется электролит, состоящий из Na[Cu(CN)<sub>2</sub>]. Какие электроды следует взять при этом? Напишите электродные процессы. Определите толщину медного покрытия, если плотность тока 2,0 А/дм<sup>2</sup>, ВТ=95%, плотность меди 8,93 г/см<sup>3</sup>, время электролиза 2 часа.

204. Какие процессы лежат в основе электрохимической обработки железа? Какой электролит используется? Что служит анодом и катодом?

205. С помощью каких процессов можно провести хромирование железного изделия? Какой электролит следует взять? Из чего изготавливаются электроды? Напишите уравнения электродных реакций.

206. Монооксид железа катализирует разложение перекиси водорода:



а) Какой это катализ: гомогенный или гетерогенный?

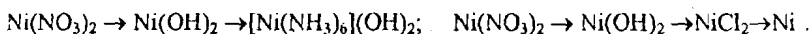
б) В каком виде FeO как катализатор будет действовать более активно: тонкий порошок или крупнозернистый монооксид железа?

207. Какое свойство хлорида кобальта (+2) позволяет использовать его в качестве гигрометра—прибора, оценивающего влажность воздуха? Чем обусловлено это свойство?

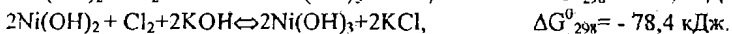
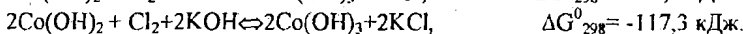
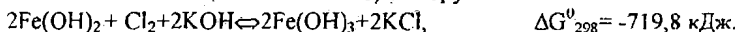
208. Написать уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными?

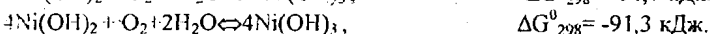
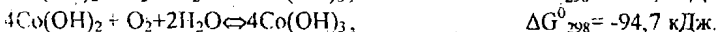
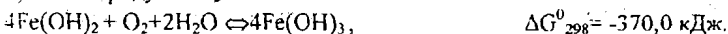
209. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим переходам:



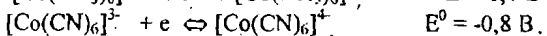
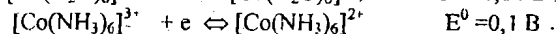
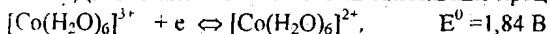
210. Как меняется восстановительная способность дигидроксидов железа, кобальта и никеля по отношению: а) к хлору:



б) к кислороду:

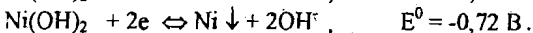
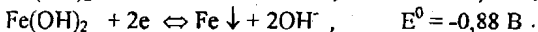
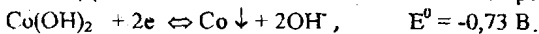


211. Даны окислительно-восстановительные процессы:

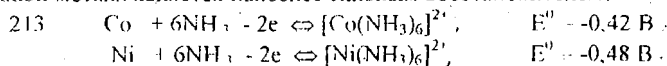


Какой из этих ионов является: а) наиболее устойчивым; б) наименее устойчивым?

212. Даны окислительно-восстановительные процессы:

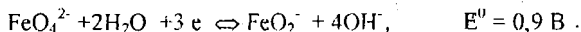
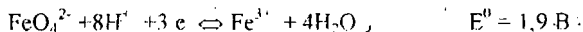


Какое из соединений вида  $Me(OH)_2$  является наиболее сильным окислителем? Какой металл является наиболее сильным восстановителем?

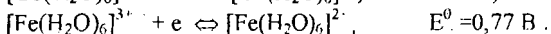
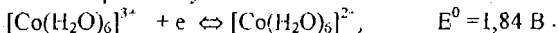


Что можно сказать о способности никеля и кобальта образовывать комплексы?

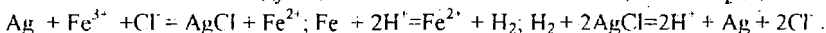
214. В какой среде менее устойчив феррат-ион:



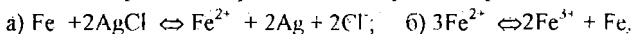
215. Сравните устойчивость аквакомплексов железа и кобальта:



216. Имеют место следующие окислительно-восстановительные процессы:



Укажите окисленную и восстановленную формы четырех окисляющихся и восстанавливающихся пар, входящих в эти реакции, и напишите соответствующие полуреакции. Расположите эти полуреакции в порядке возрастания  $E^0$  и определите по ним направление протекания следующих процессов:



217. Укажите, будут ли в заметной степени протекать реакции, если смешать перечисленные ниже компоненты в водной среде. Если реакция протекает, напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде. Если при реакции происходит окисление и восстановление, укажите окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты:

а) трихлорид железа и иодид натрия,

б) железо и бром,

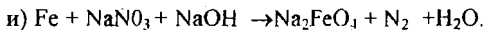
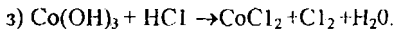
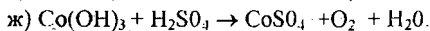
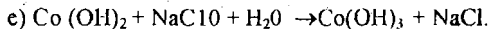
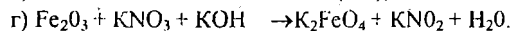
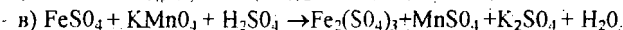
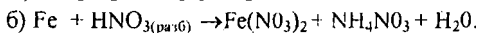
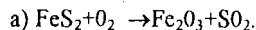
в) сульфат железа (+2) и сульфид натрия,

г) красная кровяная соль и оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,

д) аммиакат никеля (+2) и цианид натрия, е)  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и аммиак.

218. Независимо от природы лиганда константы нестойкости комплексов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  уменьшаются в ряду: комплексы Fe, Co, Ni. Можно ли объяснить эту закономерность?

219. Подобрать коэффициенты в следующих реакциях. Указать окислитель и восстановитель.



## ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сравнительная характеристика свойств элементов главной и побочной подгрупп

220. Составьте электронные формулы атомов элементов главной и побочной подгрупп; укажите валентные электроны и распишите их по атомным орбиталям. Что общее и что различное в электронном строении атомов этих элементов?

221. Какие степени окисления характерны для атомов элементов главной подгруппы? Дайте формулы соответствующих оксидов и гидроксидов.

222. Как отражается на химическом поведении элементов изменение радиусов их атомов и величин энергий ионизации атомов?

223. Сравните физические константы элементов главной подгруппы, объясните характер их изменения.

224. Как изменяется восстановительная способность атомов элементов в подгруппах? Чем объяснить, что соединения  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  являются сильными восстановителями, а соединения  $\text{Pb}^{4+}$  — сильными окислителями.

225. При растворении в концентрированной азотной кислоте германий образует германиевую кислоту, олово — оловянную, в разбавленной  $\text{HNO}_3$  олово ведет себя как металл, т. е. переходит в  $\text{Sn}^{2+}$ , свинец же растворяется до  $\text{Pb}^{2+}$  в азотной кислоте любой концентрации. Чем это объяснить? Составьте уравнения соответствующих реакций, запишите для них процессы окисления и восстановления.

226. Какими свойствами обладают высшие оксиды и гидроксиды элементов главной подгруппы? Как они изменяются в подгруппе, почему? Напишите уравнения электролитической диссоциации этих гидроксидов, назовите их.

227. Почему гидроксиды металлов IV группы главной подгруппы нельзя получить растворением оксидов в воде? Как они получаются? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций и назовите все соединения.

228. Чем объяснить, что у дигидроксидов элементов IV группы главной подгруппы ярче выражены основные свойства, а у тетрагидроксидов — кислотные?

229. Что такое полупроводники? Какие элементы IV группы являются полупроводниками? Чем объясняются их полупроводниковые свойства? Где эти элементы находят применение?

230. Зная, как меняется энтропия простых веществ элементов IV группы главной подгруппы (см. термодинамические таблицы), объяснить, как это связано с изменением плотности их простых веществ при стандартных условиях. Почему?

231. В трех пробирках находятся:

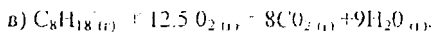
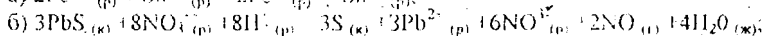
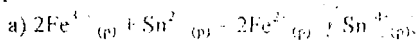
1) аморфный кремний; 2) олово; 3) свинец.

В каждую пробирку добавили в избытке раствор гидроксида натрия. Составить уравнения реакций, зная, что кремний окисляется до  $\text{Si}^{4-}$ , а олово и свинец до  $\text{Sn}^{2-}$  и  $\text{Pb}^{2-}$ , образуя гексагидрооксокомплексы.

232. Какие из приведенных ниже реакций при комнатной температуре будут протекать практически мгновенно, а какие медленно? Ответ обосновать. Какая



система находится в состоянии ложного равновесия? Назвать тип предложенных реакций:



бензин

## УГЛЕРОД

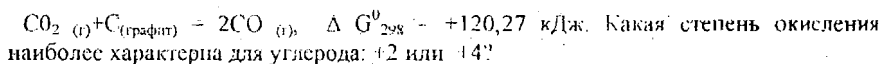
233. Аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин), их физические свойства. Характерные степени окисления углерода.

234. Получение графита и алмаза, строение их кристаллических решеток. Как с точки зрения строения вещества объяснить следующее: графит и алмаз — оба тугоплавки, но алмаз — очень твердый материал, а графит — мягкое, маслянистое на ощупь вещество.

235. При каких условиях графит взаимодействует с простыми веществами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S), водой? Составить полные уравнения реакций. К какому типу они относятся?

236. Почему кусок древесины устойчив на воздухе при обычной температуре, а при поджигании сгорает с выделением тепла?

237. Имеем процесс:



238. Известно, что процесс перехода алмаза в графит идет самопроизвольно при стандартных условиях. Докажите это с помощью термодинамических расчетов.

239. Пользуясь значением ковалентного радиуса углерода, равным  $0,77 \text{ \AA}^0$ , и ковалентных радиусов галогенов ( $\text{F}—0,72$ ;  $\text{Br}—1,14$ ;  $\text{I}—1,33 \text{ \AA}^0$ ), оцените длину связи C—Г в молекулах  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CI}_4$ . Сопоставьте полученные величины с экспериментальными значениями: C—F в  $\text{CF}_4$  1,23; C—Br в  $\text{CBr}_4$  1,94 и C—I в  $\text{CI}_4$  2,14  $\text{ \AA}^0$ .

240. Основной процесс в доменной печи можно выразить реакцией, протекающей по схеме:  $\text{Fe}_2\text{O}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ .

Составьте полное уравнение, используя метод электронного баланса.

Анализируя полное уравнение, ответьте на вопросы, пользуясь термодинамическими величинами.

а) Возможно ли прямое направление реакции при ст. у.?

б) При каких температурах, низких или высоких, процесс протекает более глубоко?

в) Как меняется энтропия в этом процессе?

241. Молекулы углекислого газа составляют около 0,03% всех молекул воздуха. Сколько литров воздуха (н. у.) необходимо для образования 1,8 г глюкозы по реакции:  $6\text{CO}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(г)} + 6\text{O}_{2(г)}$ .

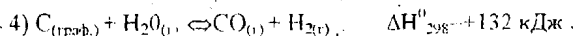
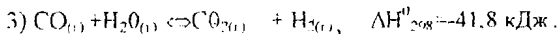
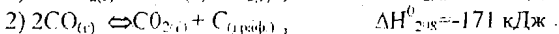
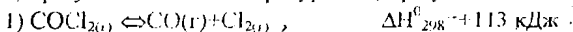
242. Вычислить константы равновесия систем:



в которых парциальные давления  $CO_2$  в момент равновесия составляют 0,2 атм, а общее давление газов (в каждом случае) равно 1 атм.

243. В каком направлении сместится равновесие:

а) при увеличении температуры? б) при уменьшении давления в  $n$  раз?



Ответ подтвердить расчетом.

244. Для реакции, используемой в газогенераторах:

$C_{(графит)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$ ,  $\Delta G_{1200}^0 = -41,5$  кДж, а  $\Delta G_{298}^0 = 120,3$  кДж. Найти  $K_p$  при обоих температурах и ответить на следующие вопросы:

1. Какого газа в смеси больше:

а) при температуре ниже  $300^\circ C$ ? б) при температуре выше  $1000^\circ C$ ?

2. Чем объяснить выделение сажи на стенках при охлаждении газов, проходящих через камеры или дымовые трубы?

3. Найти температуру, при которой система находится в равновесии.

245. В газогенераторах идет процесс  $C_{(графит)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$ .

Константа равновесия при  $1700K$   $K_p = 2,4$ . Вычислить  $\Delta G_{1700}^0$ . Найти  $K_p$  и  $K_c$  при ст. у. В какую сторону сдвинуто равновесие при  $1700K$ ? Может ли процесс идти самопроизвольно при ст. у? Необходимые данные брать в таблицах.

246. Для процесса разложения известняка  $CaCO_{3(к)} \rightleftharpoons CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$  ( $\Delta H_{298}^0$ )<sub>к.р.</sub> = 177,7 кДж, ( $\Delta S_{298}^0$ )<sub>к.р.</sub> = 160,9 Дж/К.

а) Определить температуру, при которой константа равновесия процесса равна 1.

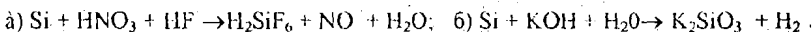
б) Определить температуру, при которой давление процесса равно 20 атм.

### КРЕМНИЙ

247. Объяснить основные химические свойства кремния с точки зрения строения его атома. Объяснить полупроводниковые свойства кремния.

248. Какова максимальная ковалентность кремния, почему она выше, чем у углерода?

249. Взаимодействие кремния с кислотами и щелочами. Составьте полное уравнение реакций и назовите их тип.



Укажите окислитель и восстановитель.

250. Получение кремния. Какие восстановители используют для получения кремния? Для реакции  $SiO_{2(к)} + 2Mg_{(к)} \rightleftharpoons Si_{(к)} + 2MgO_{(к)}$ , ( $\Delta H_{298}^0$ )<sub>к.р.</sub> = -352 кДж рассчитать тепловой эффект:

1) на 1 эквивалент кремния; 2) на 1 эквивалент диоксида кремния.

251. Теплота сгорания графита  $(\Delta H^0_{298})_{\text{сгор.}} = -395,5$  кДж/моль, а  $(\Delta H^0_{298})_{\text{сгор.}}$  кремния  $-863,1$  кДж/моль. Какой из элементов имеет большее сродство к кислороду? Составить термохимические уравнения соответствующих реакций.

252. Сколько граммов диоксида кремния прореагирует с 500 мл 1 М раствора фтороводородной кислоты с образованием тетрафторида кремния?

253. Тетрафторид кремния со взрывом растворяется в воде, образуя диоксид кремния и комплексную кислоту (к.ч.  $\text{Si}^{+6}$ ). Запишите процесс, составьте уравнения диссоциации полученной кислоты. Что известно о применении солей этой кислоты?

## ГЕРМАНИЙ

254. С точки зрения строения атома объясните основные химические свойства германия. Какие свойства, кислотные или основные, проявляет диоксид германия и его гидроксид?

255. Объясните полупроводниковые свойства германия. Что такое "электронная" и "дырочная" проводимость? Что лежит в основе метода "зонной плавки"?

256. Объясните, почему металлический германий не растворяется в разбавленных кислотах ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

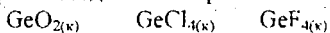
257. Составить уравнения реакций взаимодействия германия:

а) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц. Рассчитать объем выделяющегося диоксида серы (н. у.), если имеется 50 мл 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,8$  г/см<sup>3</sup>);

б) с  $\text{HNO}_3$  конц., учитывая, что при этом образуется малорастворимая германиевая кислота. Рассчитайте объем выделившегося диоксида азота, если в реакцию вступило 2 г германия;

в) с разбавленным раствором  $\text{NaOH}$ . Объясните, почему этот процесс идет в присутствии пероксида водорода.

258. Имеем ряд бинарных соединений германия. Назовите их:



$(\Delta G^0_{298})_{\text{обр.}}$ , кДж/моль      -481      -473      -1135

Какое из этих соединений наиболее устойчиво? К какому элементу (O, Cl или F) у германия наиболее выражено сродство?

259. Докажите уравнениями химических реакций амфотерный характер дигидроксида германия. Составьте ионно-молекулярные уравнения этих реакций. Почему дигидроксид германия ярче проявляет основные свойства, а тетрагидроксид—кислотные?

## ОЛОВО

260. Объясните основные химические свойства олова с точки зрения строения его атома. Каковы характерные степени окисления олова? Какие свойства, кислотные или основные, проявляет диоксид олова и его гидроксид?

261. Олово получают, восстанавливая касситерит  $\text{SnO}_2$  углем. Какой объем (н. у.) монооксида углерода выделится, если в реакцию вступает 100 г касситерита? Какое количество олова получается?

262. Почему олово стойко по отношению к воде при обычных условиях, хотя его  $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$ ?

263.  $(\eta\text{H}_2)^{\text{Sn}}$  -1,0В в кислых средах. Как это влияет на растворение олова в разбавленных серной и соляной кислотах?

264. Составьте уравнения реакций взаимодействия олова:

а) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц. Какой объем (н. у.) диоксида серы выделится, если 1 г олова растворить в 5 мл 70%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,6 \text{ г/см}^3$ )?

б) с  $\text{HNO}_3$  конц. Обратите внимание, что олово переходит в состав  $\beta$ -оловянной кислоты  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ;

в) с  $\text{HNO}_3$  разб. (на холоду). Как объяснить с точки зрения химической связи образование в растворе нитрата аммония?

г) с раствором щелочи. В состав какого соединения входит олово после реакции? Чем объяснить, что олово  $\text{Sn}^{2+}$  может иметь два координационных числа 4 и 6?

265. Докажите с помощью химических реакции амфотерность диоксида и тетрагидроксида олова. Какие соединения проявляют ярче основные свойства:  $\text{SnO}$  или  $\text{SnO}_2$ ?  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ? Объясните с точки зрения строения атома олова и его положения в периодической системе.

266. Олово можно получать электролизом растворов его солей. При пропускании и-кулонов электричества из раствора сульфата олова (+2) осаждается 0,119 г олова. Какое количество электричества необходимо для осаждения 0,119 г олова из раствора дисульфата олова? Составьте схему электролиза на инертных электродах.  $\text{VT} = 100\%$ .

267. Составьте схему электролиза дихлорида олова на медных электродах. Какое количество олова выделится на катоде, если ток 0,25 А пропускать в течение 10 минут. Рассчитайте электрохимический эквивалент олова в г/А-ч.

$\text{VT} = 100\%$ .

268. При электролизе некоторого соединения олова найдено, что электрохимический эквивалент олова 1,108 г/А-ч. Чему равна степень окисления олова в данном соединении?

269. Составьте электродные полуреакции и полное уравнение реакции, идущей по схеме:  $\text{MnO}_4^-_{(\text{p})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{p})} + \text{H}^+_{(\text{p})} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{p})} + \text{Sn}^{4+}_{(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . Рассчитайте  $E^0$ ,  $(\Delta G^0_{298})_{\text{ж.р.}}$  и  $A^{\text{max}}$  для  $n = 5$ .

270. Можно ли а) с помощью  $\text{Sn}^{2+}$  восстановить  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ ? б) с помощью металлического никеля восстановить олово из раствора его соли?

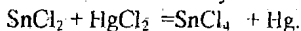
271. Олово растворяется в горячей соляной кислоте. Запишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте  $(\Delta G^0_{298})_{\text{ж.р.}}$  для  $n = 2$ .

272. Имея в распоряжении следующие электроды

$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}$ ;  $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{Pt}$ ;  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$ ;  $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}/\text{Pt}$ .

составьте гальванический элемент, чтобы осуществить реакцию  $\text{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ . Рассчитайте  $E^0$  и константу равновесия токообразующей реакции для  $n = 2$ .

273. Составить схему элемента, в котором протекает реакция



Указать:

а) электрод-окислитель и электрод-восстановитель и записать идущие на них процессы;

б) вычислить  $E'$ ,  $A'$  и  $K$  равновесия для  $n = 2$ .

274. Константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе,  $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$  при  $25^\circ\text{C}$  равна  $10^{21}$ . Определить  $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ , если  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ В}$ . Написать уравнение токообразующей реакции, рассчитать  $\Delta G^\circ_{298}$  и  $A'$  для реакции для  $n=2$ .

275. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов, рассчитать константу равновесия реакции  $\text{Sn}^{4+}_{(р)} + \text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}_{(р)} + \text{Sn}^{2+}_{(р)}$ . Составить схему Г. Э., в котором протекает эта реакция.

276. В 1 М растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ , опускают по кусочку олова. Где олово будет растворяться? Ответ дать по знаку ЭДС электрохимических процессов.

277. Для защиты железных изделий от коррозии их покрывают оловом. Почему? Разберите процессы, протекающие при нарушении покрытия в кислой, щелочной среде и в атмосфере.

278. На медную деталь поставлена оловянная заклепка. Деталь находится в среде соляной кислоты. Что разрушается? Запишите процессы на катодных и анодных участках.

279. Дайте графическую зависимость скорости коррозии от pH среды для процесса коррозии оловянных изделий.

280. Какой объем диоксида азота выделится (н. у.), если 50 г сплава (70% Cu и 30% Sn) обработать концентрированной азотной кислотой (избытком)?

281 Составить ионно-молекулярные уравнения реакций, назвать их тип, для окислительно-восстановительных указать окислитель и восстановитель и рассчитать  $E^\circ$ : а)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$  б)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{HCl} \rightarrow$

в)  $\text{SnCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$  г)  $\text{SnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

д)  $\text{SnCl}_2 + \text{KOH} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$  е)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$

## СВИНЕЦ

282. С точки зрения строения атома объяснить основные химические свойства свинца. Какие свойства, кислотные или основные, проявляет оксид и гидроксид свинца?

283. При растворении свинца в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц. образуется кислая соль. Составьте уравнение реакции, используя метод электронного баланса. Назовите все вещества.

284. Составьте уравнения реакций взаимодействия свинца а) с  $\text{HNO}_3$  конц. и с  $\text{HNO}_3$  разб.; б) с раствором  $\text{NaOH}$  (к. ч.  $\text{Pb}=6$ ).

285. Три свинцовые пластинки опустили в растворы:

а) нитрата меди, б) нитрата цинка, в) азотной кислоты (разб.). Что произойдет в каждом случае с массой пластинки? Ответ объясните с помощью химических реакций.

286. Имеем гальванический элемент  $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} (\alpha = 1 \text{ моль/л}) || \text{Cu}^{2+} (\alpha = 10^{-2} \text{ моль/л}) | \text{Cu}$ . Написать катодный и анодный процессы, уравнение токообразующей реакции. Рассчитать  $\Delta G^\circ_{298}$ ,  $A'$  для  $n=2$ .

287. Гальванический элемент  $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$  дает ток 4 А. Сколько алюминия окислится и сколько свинца восстановится за 15 с работы элемента?

288. При действии разбавленной  $\text{HNO}_3$  на свинцовый сурник  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , образуется диоксид свинца. Составьте уравнение реакции. Относится ли эта реакция к окислительно-восстановительным?

289. Составить схему электролиза раствора нитрата свинца (угольные электроды). Рассчитать теоретическое напряжение разложения этой соли. Почему практическое напряжение разложения выше теоретического? Что произойдет, если взять свинцовые электроды?

290. Как долго надо пропускать ток силой 2,5 А через расплавленный дихлорид свинца, чтобы на катоде выделилось 20 г металла? Составьте схему электролиза на угольных электродах.  $\text{VT}=100\%$ .

291. Запишите процессы, протекающие при атмосферной коррозии свинца, и объясните их.

292. С каким металлом (цинком или свинцом) опаснее контакт магния в кислой среде? Напишите процессы на катодных и анодных участках ( $\text{pH}=0$ ).

293. Как протекает коррозия технического железа в кислой среде, если в нем имеются включения свинца?

294. Для защиты от коррозии свинцовых оболочек кабелей в качестве протекторов используют  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ . Какой из этих металлов является лучшим протектором? Расскажите сущность протекторной защиты металлов от коррозии.

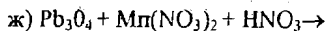
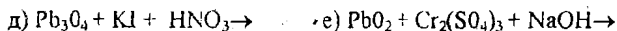
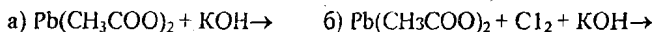
295. Разобрать принцип действия свинцового аккумулятора. В чем принципиальное отличие процессов зарядки и разрядки? Как определить, заряжен ли аккумулятор? Рассчитайте стандартную ЭДС аккумулятора. Что означает выражение "аккумулятор кипит"?

296. На примере работы свинцового аккумулятора разберите положительную роль перенапряжения выделения газов в электрохимических процессах.

297. Свинцовый аккумулятор содержит 700 г чистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), растворенной в воде. а) Если при неосторожном обращении содержимое аккумулятора выльется, сколько граммов твердого карбоната натрия необходимо для полной нейтрализации этой кислоты? б) Сколько литров 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  понадобится для этой же цели?

Составьте ионно-молекулярные уравнения реакций. Почему для нейтрализации кислоты вместо щелочи пользуются в данном случае содой?

298. Составьте ионно-молекулярные уравнения реакций, для окислительно-восстановительных укажите окислитель, восстановитель, запишите процессы окисления и восстановления.



299. Можно ли сульфид свинца растворить в 1 М азотной кислоте? Ответ дать по знаку  $\Delta G^0_{298}$  ионно-молекулярной реакции.

300. При взаимодействии ацетата свинца и гипохлорита кальция образуется осадок диоксида свинца. Составьте ионно-молекулярное уравнение реакции. К какому типу она относится? Какие свойства проявляет  $\text{Pb}^{2+}$ ?

301. Составьте ионно-молекулярное уравнение реакции взаимодействия диоксида свинца с иодидом калия в азотнокислом растворе. Почему выделяется элементарный йод? Какие свойства проявляет диоксид свинца?

### ТИТАН

302. С точки зрения строения атома объясните основные химические свойства титана. Чем объясняется его положение в побочной подгруппе периодической системы?

303. Степени окисления титана. На примере реакции  $TiO_{2(ж)} + Ti_{(к)} \rightleftharpoons 2TiO_{(к)}$  определите более характерную степень окисления. Какой из оксидов наиболее устойчив? Необходимые данные взять в таблицах.

304. Титан в природе встречается в виде минералов рутила  $TiO_2$ , ильменита  $FeTiO_3$  и перовскита  $CaTiO_3$ . Назовите их по международной номенклатуре.

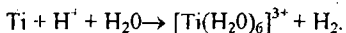
305. Титан получают восстановлением тетрагалидов магнием или натрием. Почему процесс ведется в атмосфере аргона или гелия? Составьте уравнение реакции получения титана. Возможно ли образование титана при ст. у.?

306. Разберите йодидный способ получения титана. Почему в этом случае металл получается высокой чистоты?

307. Докажите с помощью химических реакций амфотерный характер дигидроксида титана. Учтите, что со щелочами процесс идет при сплавлении, а с кислотами образуются основные соли. Составьте уравнения реакций.

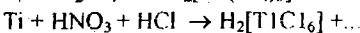
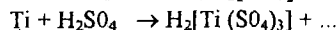
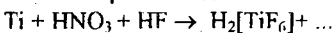
308.  $E^0_{Ti^{2+}/Ti} = -1,63$  В. Чем же объясняется высокая противокоррозионная стойкость титана?

309. При нагревании в соляной кислоте титан растворяется:



Какова степень окисления титана в образованном соединении? Составьте полное уравнение процесса.

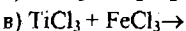
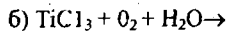
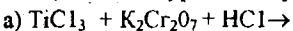
310. Мелкоизмельченный титан может быть растворен в смеси фтороводородной и азотной кислоты, царской водке, в конц.  $H_2SO_4$ , при этом образуются соединения, где степень окисления титана +4. Составьте полные уравнения реакций. К какому типу относятся образующиеся соединения титана? Запишите выражения для их констант нестойкости:



311. Для системы  $TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ , редокс-потенциал  $E^0 = 0,1$  В. Можно ли восстановить соединения, содержащие  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{3+}$ :

а) металлическим кадмием; б) дихлоридом хрома; в) дихлоридом олова?

312. Закончить уравнения реакций и сделать вывод о свойствах  $Ti^{3+}$ :



313. Определите степень окисления титана в следующих соединениях:

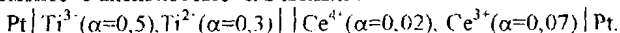
$TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Na_4TiO_4$ ,  $H_2TiO_3$ ,  $TiOSO_4$ .

Назовите их по международной номенклатуре.

314. Как меняется энтропия в ряду:  $Ti_{(к)}$ ,  $TiO_{2(к)}$ ,  $Ti_2O_{3(к)}$ ?

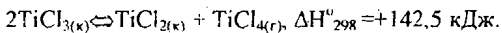
Ответ дать не производя вычислений.

315. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции, протекающей в элементе с активностью  $\alpha$  в моль/л:



Найти ЭДС,  $\Delta G^{\circ}_{298}$ ,  $A'_{max}$  для  $n = 1$ .

316. Для получения дымовых завес используют способность тетрахлорида титана взаимодействовать с парами воды из воздуха:



Сколько литров хлороводорода выделится для образования дымовой завесы (н. у.), если использовать 10 кг тетрахлорида титана? Найти  $(\Delta G^{\circ}_{298})_{к.р.}$ . При низких или высоких температурах процесс пойдет глубже?

317. При  $400^{\circ}C$  идет реакция  $2TiCl_{3(к)} \rightleftharpoons TiCl_{2(к)} + TiCl_{4(г)}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{298} = +142,5 \text{ кДж}$ .

К какому типу она относится? Как меняются степени окисления титана? Почему процесс идет при нагревании? Ответ дать на основании термодинамических данных. Оценить знак  $(\Delta S^{\circ}_{298})_{к.р.}$ , не производя расчета.

318. Какие свойства титана обеспечивают ему широкое применение в технике и машиностроении?

319. Какие соединения титана используют для приготовления твердых сплавов? Где они находят применение?

320. Почему титан можно использовать в металлургии в качестве раскислителя при производстве стали.

## ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

321. Элементы главной и побочной подгрупп. Чем обусловлено деление элементов V группы на подгруппы? Что объединяет эти элементы в одну группу? Пояснить на конкретных примерах.

322. Напишите электронные формулы ванадия и мышьяка. Распишите валентные электроны по А. О. К каким электронным семействам относятся эти элементы? Что общее и что отличное у этих элементов? Составьте электронные формулы соответствующих ионов  $V^{5+}$  и  $As^{3+}$ ? Сравните радиусы атомов элементов ванадия и мышьяка и их ионов. Ответ объясните. Дайте формулы соответствующих оксидов и гидроксидов и укажите их характер.

323. Как меняются радиусы атомов элементов главной подгруппы с увеличением порядкового номера?

324. Даны первые потенциалы ионизации (В) элементов главной подгруппы V группы: N—14,5; P—11,0; As—9,81; Sb - 8,64; Bi -7,29. Объясните характер изменения этой величины от N к Bi. Как меняется восстановительная способность атомов этих элементов?



325. Даны последовательные потенциалы ионизации (В) атома азота. I - 14,5; II - 29,6; III - 47,4; IV - 77,5; V - 97,9; VI - 552. Объясните характер изменения этих величин.

326. Сравните характер изменения первых ионизационных потенциалов (В) атомов элементов главной и побочной подгруппы:

V - 6,74; Nb - 6,88; Ta - 7,88; N - 14,5;

P - 11,0; As - 9,81; Sb - 8,64; Bi - 7,29.

Какие выводы можно сделать: а) об изменении радиусов атомов элементов главной и побочной подгруппы; б) о восстановительной способности атомов элементов главной и побочной подгруппы?

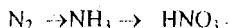
327. Как меняются величины валентных углов и дипольных моментов водородных соединений элементов V группы главной подгруппы? Ответ объяснить.

328. Сравните максимальную ковалентность азота и фосфора.

329. Чему равна высшая степень окисления элементов главной подгруппы? Определить степень окисления азота в следующих соединениях:  $N_2O_5$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $KNO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_3$ ,  $NOC$ .

330. Какие степени окисления характерны для ванадия и сурьмы? Напишите формулы оксидов и соответствующих им гидроксидов этих элементов и укажите их характер.

331. Промышленное получение азотной кислоты протекает по схеме



Напишите уравнения соответствующих реакций, подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

332. Получение сурьмы описывается уравнением

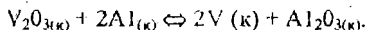


а) Сколько фаз содержит данная равновесная система?

б) Определите направление процесса при стандартных условиях

в) Как влияет повышение температуры на направление этого процесса?

333. Чистый металлический ванадий получают аллотермией:



Оцените величину  $(\Delta S^0_{298})_{к,р}$  и знак  $(\Delta G^0_{298})_{к,р}$ , зная, что процесс сопровождается выделением большого количества тепла. Энтальпийный или энтропийный фактор определяет направление этого процесса?

334. Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с металлами. Что является окислителем в этих процессах? Может ли в этих реакциях выделяться водород в качестве конечного продукта? Ответ подтвердить уравнениями соответствующих реакций.

335. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с металлами. Что является окислителем в этих реакциях? Какие продукты могут образовываться в результате взаимодействия? Ответ подтвердить уравнениями соответствующих реакций.

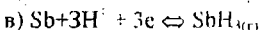
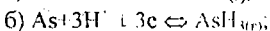
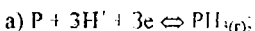
336. Взаимодействие сурьмы с разбавленной и концентрированной серной кислотой.

337. Что можно сказать об отношении ванадия к а) кислороду; б) воде; в) щелочам; г) серной и азотной кислотам. Напишите уравнения соответствующих реакций.

338. По величинам стандартных электродных потенциалов процессов:

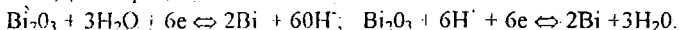
а)  $V^{3+} + 3e \rightleftharpoons V$ , б)  $Nb^{5+} + 3e \rightleftharpoons Nb$  сделайте вывод о восстановительной способности атомов ванадия и ниобия и об окислительной способности их ионов.

339. По величинам стандартных потенциалов процессов:



определите, какой из атомов P, As, Sb обладает наиболее сильными восстановительными свойствами и какой — наиболее слабыми.

340. Даны процессы:



Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, укажите, в какой среде восстановительные свойства атома висмута сильнее выражены.

341. Напишите уравнения реакций, соответствующие табличным значениям  $(\Delta G_{298}^0)_{обр}$  оксидов азота  $N_2O_{(г)}$ ,  $N_2O_{3(г)}$ ,  $NO_{(г)}$ ,  $N_2O_{4(г)}$ ,  $N_2O_{5(г)}$  и ответьте на следующие вопросы:

а) Можно ли синтезировать эти оксиды из простых веществ?

б) Какой из оксидов наиболее устойчив?

в) Не производя вычислений, укажите, в какой из реакций изменение энтропии наибольшее, в какой — наименьшее.

г) Какая степень окисления наиболее характерна для азота?

342. Напишите уравнения реакций, соответствующие табличным значениям  $(\Delta G_{298}^0)_{обр}$  оксидов:  $N_2O_{5(к)}$ ,  $As_2O_{5(к)}$ ,  $Sb_2O_{5(к)}$ ,  $Nb_2O_{5(к)}$ ,  $V_2O_{5(к)}$ ,  $Ta_2O_{5(к)}$ , и ответьте, на вопросы:

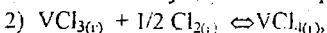
а) можно ли синтезировать эти оксиды из простых веществ;

б) оксиды элементов главной или побочной подгруппы более устойчивы;

в) какой из элементов является наиболее сильным восстановителем;

г) как меняется восстановительная способность атомов элементов главной и побочной подгрупп?

343. Учитывая существование равновесий: 1)  $2VCl_{3(г)} \rightleftharpoons VCl_{2(г)} + VCl_{4(г)}$ ;

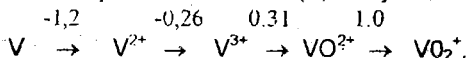


объясните, почему при нагревании трихлорида ванадия в избытке хлора образуется тетрахлорид, а при нагревании в вакууме — ди- и тетрахлорид ванадия?

344. Константы диссоциации сурьмяной и метасурьмяной кислот соответственно равны  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-11}$ . Какая из этих кислот является более сильным электролитом? В растворе какой из этих кислот при их одинаковой концентрации pH больше?

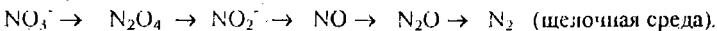
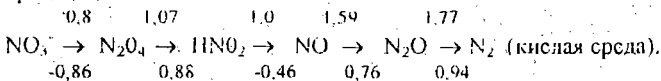
345. Сравните растворимость  $Sb(OH)_3$  и  $Sb_2S_3$  в чистой воде.

346. Даны стандартные потенциалы (В) следующих превращений:



Какая из приведенных частиц проявляет наиболее сильные окислительные, а какая — наиболее сильные восстановительные свойства?

347. Даны величины стандартных потенциалов (В) соединений азота в разных средах



а) В какой среде ион  $\text{NO}_3^-$  более устойчив?

б) В какой среде легче происходит восстановление монооксида до гемеоксида азота?

в) В какой среде легче образуется свободный азот?

## ШЕСТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сравнительная характеристика свойств элементов главной и побочной подгрупп

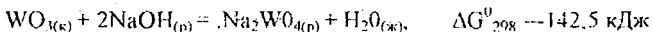
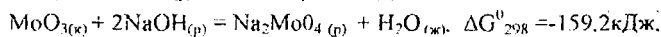
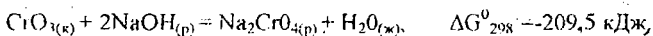
348. Какие элементы относятся к главной и побочной подгруппам VI группы? Составьте электронные формулы одного из элементов главной и побочной подгрупп. Укажите валентные электроны. Что определяет общность положения этих элементов в периодической системе?

349. Сравните изменение радиусов атомов и величин энергии ионизации для элементов обеих подгрупп с увеличением порядкового номера.

350. Какие степени окисления характерны для элементов главной подгруппы? Какие степени окисления возможны для элементов побочной подгруппы? Определите степени окисления хрома в следующих соединениях:  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

351. На основании ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>обр.</sub>  $-\text{CrO}_3(\text{к})$ ,  $\text{MoO}_3(\text{к})$ ,  $\text{WO}_3(\text{к})$  сделайте вывод об относительной устойчивости и окислительной активности триоксидов.

352. На основании следующих данных:



сравните кислотные свойства оксидов; объясните незначительное различие в свойствах  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ . Напишите формулы кислот, соответствующих этим оксидам. Какая из кислот более сильная?

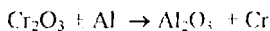
## ХРОМ

353. Методы получения

а) Получение феррохрома. Укажите особенности процесса. Подберите коэффициенты реакции. Укажите окислитель и восстановитель



б) Метод алюмотермии

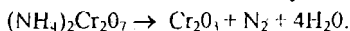


Рассчитайте, сколько теплоты выделится при получении 1 кг хрома по этой реакции? Сколько алюминия потребуется для получения 1 кг хрома?

в) Метод электролиза, дайте схему электролиза раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  на инертных электродах. Рассчитайте количество электричества и время проведения электролиза, если масса катода возросла на 10 г при  $I=1$  А. Какой газ и в каком количестве выделится на аноде? ВТ для хрома = 40 %

354. Кислородные соединения хрома: оксиды и гидроксиды. На основании  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}}$  оксидов покажите, как изменяется устойчивость этих соединений.

355. Какими свойствами обладает оксид хрома (III)? Где он находит применение?  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  можно получить нагреванием дихромата аммония



Сколько  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нужно взять для получения 100 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ?

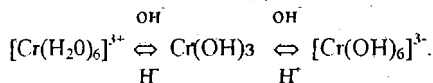
356. Напишите формулы гидроксидов хрома со степенью окисления +2, +3 и +6. Какие свойства для них характерны (основные, кислотные, амфотерные)? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

357. Запишите в виде уравнений реакций следующую цепочку превращений:

$\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrCl}_2$ . На основании значений стандартных электродных потенциалов покажите возможность протекания этих реакций.

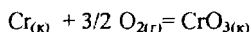
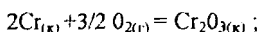
358. Оксид и гидроксид Cr (+3). Напишите уравнения реакций их образования. Объясните возможность протекания реакций взаимодействия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{HCl}_{(\text{p})}$  и  $\text{NaOH}_{(\text{p})}$ . Химические свойства  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

359. Объясните возможность протекания следующих процессов:



360. Почему реакция окисления  $\text{Cr}^{3+}$  пероксидом водорода идет в щелочной среде, а не в кислой? Напишите уравнение и подберите коэффициенты реакции. Сколько граммов  $\text{Cr(OH)}_3$  растворится в 5 мл 0,3 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

361. На основании  $(\Delta G_{298}^0)_{\text{с.р.}}$



определите, образование какого оксида термодинамически выгоднее при окислении хрома.

362. Пользуясь стандартными электродными потенциалами,

определите, в виде каких ионов хром переходит в раствор при взаимодействии с разбавленными растворами соляной и серной кислот? Возможно ли дальнейшее окисление образующихся ионов хрома в этих кислотах? Напишите уравнения соответствующих реакций.

363. Объясните, почему хром, имея сравнительно высокий отрицательный потенциал, устойчив в атмосферных условиях и не взаимодействует с водой?

364. Объясните, почему хром в холодной соляной кислоте растворяется не сразу, а при нагревании раствора реакция идет с заметной скоростью. Напишите уравнения соответствующих реакций.

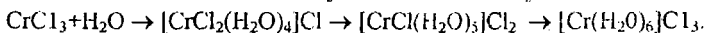
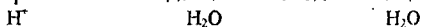
365. Составьте формулы комплексных соединений хрома (+3) с лигандами:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Напишите уравнения их диссоциации в растворе. Что является количественной характеристикой диссоциации комплексных ионов в растворе? В каких реакциях образуется гексагидроксо-(+3) хромат калия?

366. На осаждение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из раствора  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  израсходовано 20 мл 0,1 н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Сколько исходной соли содержалось в растворе?

367. Сколько нитрата серебра потребуется для осаждения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из 1 л 1 М раствора  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ?

368. Комплексный ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  окисляет ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  до  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ . Что при этом происходит? Запишите уравнение реакции.

369. В сильноокислой среде хром образует ряд аквакомплексов, состав которых зависит от времени взаимодействия исходных веществ:



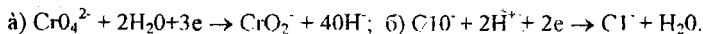
При этом происходит изменение окраски раствора и возрастание электропроводности. Объясните это явление, запишите уравнения процессов. Сколько молей ионов хлора образуется при диссоциации 1 моля каждого комплексного соединения?

370. Составьте гальванический элемент из стандартных электродов  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ . За 40 с работы гальванического элемента на катоде выделился 20,8 мг металла. Какой это металл? На сколько мг уменьшился при этом вес анода?

371. Рассчитайте значение  $\Delta G_{298}^0$  для процесса растворения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в соляной кислоте.

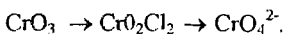
372. Гальваническая цепь составлена из нормального водородного электрода и хромового электрода, погруженного в насыщенный раствор арсената хрома (III). Зная ПР этого соединения, найдите величину электродного потенциала  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ . Запишите схему гальванического элемента, укажите анод и катод, вычислите его ЭДС.

373. Составьте схему окислительно-восстановительного гальванического элемента, используя следующие системы:



Укажите окислитель и восстановитель, знаки электродов, направление перемещения электронов в работающем элементе. Как сместится равновесие при взаимодействии этих систем?

374. Запишите следующую цепочку превращений:



На основании значений  $\Delta G^{\circ}_{298}$  образования этих соединений ответьте на следующие вопросы:

- возможны ли процессы последовательного превращения этих соединений;
- как изменяется их устойчивость?

375. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения получения хромата серебра. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе этой соли? Как изменится растворимость хромата серебра при добавлении в насыщенный раствор нитрата серебра?

376. С помощью каких реакций можно осуществить следующий ряд превращений:

- $\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

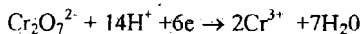
Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными?

377. Какими свойствами, окислительными или восстановительными, обладают соединения  $\text{Cr}(+6)$ ?

Для следующих окислительно-восстановительных процессов установите: а) стехиометрические коэффициенты; б) какие свойства проявляет хром в этих реакциях; в) окислительно-восстановительный эквивалент соединения, содержащего хром.

- $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{C} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Br}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{CrCl}_3 + \text{NaBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

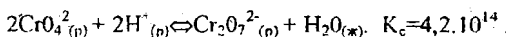
378. Электродный потенциал реакции



равен +1,33 В. Какие из следующих процессов возможны, если в качестве окислителя использовать кислый раствор дихромата:

- $2\text{Br}^- - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2$ ;
- $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ ;
- $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ;
- $\text{H}_2\text{S} - 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}$ ;
- $\text{Hg}_2^{2+} - 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{2+}$ ;
- $\text{Cu} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ;
- $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ ;
- $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$ .

379. Между хромат- и дихромат-ионами в растворе существует динамическое равновесие:



В 1 М растворе 10% всего хрома находится в виде дихромата, а 90% — в виде хромата. Определите pH этого раствора.

380. Какие из перечисленных ионов, атомов могут быть окислены ионами водорода в кислой среде:  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ?

381. Будет ли протекать реакция, в которой  $\text{Cr}^{3+}$  окисляется до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а разбавленная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{NO}$ ? Ответ дайте на основании стандартных значений электродных потенциалов этих процессов.

382. Определите окислительно-восстановительный потенциал электрода  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}/\text{Pt}$ , если  $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Cr}^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л,  $t = 25^\circ\text{C}$ . Составьте гальванический элемент, в котором указанный полуэлемент являлся бы анодом. Определите стандартную ЭДС этого гальванического элемента.

383. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1 А, чтобы восстановить до  $\text{Cr}^{3+}$  все количество ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , содержащееся в 0,5 л 0,1 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

384. Определите, какой из металлов, хром или марганец, лучше взаимодействует с разбавленным раствором соляной кислоты? Ответ дайте на основании расчета  $\Delta G_{298}^0$ ,  $E_{298}^0$  этих реакций.

385. При растворении хрома в разбавленной соляной кислоте выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Сколько хрома прореагировало? Сколько водорода выделится при взаимодействии этого же количества с разбавленной серной кислотой?

386. Назвать соединения и указать степень окисления хрома в них  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KCrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

387. Деталь хромируется в водном растворе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Сила тока 3 А. Определить продолжительность электролиза, если на поверхность детали необходимо нанести 1,3 г хрома.  $\text{VT} = 40\%$ . Дайте схему электролиза раствора этой соли.

388. Сколько электричества в фарадеях теоретически понадобится для восстановления следующих количеств ионов хрома до металлического состояния: 1 моля ионов  $\text{Cr}^{2+}$ ; 1 моля ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ; 1 эквивалента ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и 1 эквивалента ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 260 мг  $\text{Cr}^{2+}$  и 52 мг  $\text{Cr}^{3+}$ ; хрома из 1 л 2М раствора соли  $\text{CrCl}_3$ ?

389. Сколько молей атомов и эквивалентов хрома выделилось на катоде электролизера, если через растворы указанных электролитов пропущено 5 фарадеев электричества: а)  $\text{CrO}_3$ ; б)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

390. Можно ли действием хромата калия в нейтральной среде окислить:

а)  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ; б)  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ; в)  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ ;

г)  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ ; д)  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ ; е)  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ .

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

391. Ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  находятся в растворе в состоянии подвижного равновесия:  $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{p}) + 2\text{H}^+(\text{p}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ .

В каком направлении будет смещаться равновесие:

а) при подкислении раствора; б) при подщелачивании раствора;

в) при введении в раствор нитрата серебра? Какие изменения при этом будут наблюдаться в растворе? Сформулируйте принцип, которому подчиняется сдвиг равновесия.

392. Как будет вести себя хромовое покрытие на стальном изделии в случае нарушения целостности: а) в атмосферных условиях; б) в кислой среде?

Напишите уравнения анодной и катодной реакций. В каком случае хром будет вести себя как катодное покрытие? Почему перед хромированием обычно на стальные изделия наносят подслои меди и никеля?

393. При хромировании стальных изделий электролитом служит раствор хромового ангидрида и серной кислоты. В виде каких ионов находится хром в этом растворе? Какое равновесие существует в растворе между ионами? По мнению некоторых исследователей, катодный хром получается непосредственным восстановлением этих ионов. Рассчитайте, сколько времени нужно вести электролиз для получения хромового покрытия толщиной 2 мкм на детали площадью 2 дм<sup>2</sup> при силе тока 50 А. Выход по току для хрома составляет 15,0%. Плотность хрома равна 7 г/см<sup>3</sup>. Напишите уравнение анодной реакции на нерастворимом аноде.

394. Составьте гальванический элемент из цинкового и угольного электродов, погруженных в подкисленный раствор дихромата калия (элемент Грене). Напишите уравнения анодной и катодной реакций. Рассчитайте стандартную ЭДС. Покажите направление электронов по внешней цепи.

395. При взаимодействии  $K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 \rightarrow$  и  $K_2CrO_4 + BaCl_2 \rightarrow$  в обоих случаях образуется соединение  $BaCrO_4$ . Как объяснить это явление?

396. Вычислите константы равновесия реакций окисления а)  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ;

б)  $Cl^- \rightarrow Cl_2$  дихроматом калия в кислой среде.

397. Сколько граммов  $SO_2$  требуется для восстановления 1 моля  $K_2Cr_2O_7$  до  $CrCl_3$ ?

398. Найдите окислительно-восстановительный эквивалент  $K_2Cr_2O_7$  для реакции  $Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2O$ .

399. Как называются соединения типа  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ? Запишите реакции между раствором этого соединения и следующими веществами:

а)  $NaOH_{(p)}$ ; б)  $Zn + HCl_{(p)}$ ; в)  $(NH_4)_2S_{2O_8(p)} + H_2SO_{4(p)}$ .

400. Запишите уравнения реакций образования осадка хромата серебра при взаимодействии раствора нитрата серебра, с растворами хромата и дихромата калия. Объясните процесс растворения этого осадка в разбавленной азотной кислоте, пользуясь понятием произведения растворимости.

401. Запишите в молекулярно-ионной форме уравнения реакций взаимодействия следующих пар веществ:

а)  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $KOH$ ; б)  $Ag_2CrO_4$  и  $NaCl$ ; в)  $K_2Cr_2O_7$  и  $AgNO_3$ .

Используя значения произведений растворимости, вычислите  $(\Delta G_{298}^0)_{обр}$  соединения, образование которого вызывает смещение равновесия.

402. Использование хрома в технике.



## СЕДЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Сравнительная характеристика элементов главной и побочной подгруппы

403. Элементы главной и побочной подгрупп. Какова общая формула валентных электронов для элементов главной и побочной подгрупп? Что общее и что отличное для этих электронов? Что определяет общность положения этих электронов в периодической системе?

404. Как изменяются радиусы атомов и величины энергии ионизации элементов главной и побочной подгрупп с увеличением порядкового номера элемента? Как изменяется восстановительная способность элементов главной и побочной подгрупп?

405. Какие степени окисления характерны для элементов главной и побочной подгрупп? Чем объяснить, что элементы главной подгруппы могут иметь и отрицательные значения степеней окисления, а элементы побочной подгруппы — только положительные?

406. Проследите, как изменяются величины энтальпий диссоциации молекул галогенов с увеличением порядкового номера элемента. Чем объяснить значительное различие энтальпий диссоциации молекул фтора и хлора?

### МАРГАНЕЦ

407. Какие степени окисления возможны для марганца? Какие наиболее характерны? Как влияет среда на образование устойчивых окисленных форм марганца? Определите степени окисления марганца в следующих соединениях:  $MnO$ ;  $MnO_2$ ;  $KMnO_4$ ;  $Mn_2O_3$ ;  $K_2MnO_4$ ;  $Mn_2O_7$ ;  $Mn(NO_3)_2$ .

408. Напишите электронные формулы ионов марганца  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Сравните радиусы атомов и ионов следующих пар: а)  $Mn^0$ ,  $Mn^{2+}$ ; б)  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ .

409. Природные соединения марганца. На основании  $\Delta G_{298}^0$  реакции  $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ ,  $\Delta G_{298}^0 = +229,9$  кДж/моль, рассчитайте стандартный электродный потенциал марганца  $Mn^{2+}/Mn$ . Может ли марганец встречаться в природе в свободном состоянии? Физические свойства марганца.

410. Получение металлического марганца при помощи электролиза. Сравните продукты электролиза растворов хлорида и сульфата марганца (+2). Укажите особенности электролитического получения марганца. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения электролита  $MnSO_4$ . Сколько марганца и кислорода (н. у.) выделится при электролизе этого раствора током 10 А за 1 час? ВТ для марганца составляет 60%.

411. Алюмотермический метод получения марганца. Его особенности. Запишите уравнение реакции восстановления  $Mn_2O_3$ . Укажите окислитель и восстановитель. Рассчитайте: 1) сколько тепла выделится при восстановлении 1 моля  $Mn_2O_3$ ; 2) сколько тепла выделится на 1 эквивалент металлического марганца.

412. Кремнийтермическое восстановление марганца. Запишите реакции взаимодействия  $MnO$ ,  $MnO_2$  и  $Mn_2O_4$  с кремнием. Рассчитайте ( $\Delta G_{298}^0$ )<sub>к.р.</sub> в кДж/моль оксида и укажите, какой из этих процессов протекает легче?

413. Что такое ферромарганец? Как его получают? Где он применяется?

414. Какова химическая активность марганца? Напишите уравнения реакций с элементарными окислителями: серой, азотом, кислородом и др. На основании значений  $\Delta G^0_{298}$  образования продуктов реакций определите, к какому окислителю марганец обладает наибольшим сродством.

415. Запишите ряд оксидов и гидроксидов, соответствующих каждой степени окисления марганца. Укажите, как изменяются свойства и характер этих соединений с увеличением степени окисления марганца. На основании  $\Delta G^0_{298}$  образования оксидов установите: а) возможность получения их из простых веществ; б) расположите их в порядке возрастания устойчивости; в) укажите характерные степени окисления.

416. На основании  $\Delta G^0_{298}$  образования галидов марганца по реакции  $Mn_{(к)} + \Gamma_2 = Mn\Gamma_{2(к)}$ , где  $\Gamma_2 = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ , установите:

- возможность получения галидов марганца из простых веществ;
- как меняется сродство марганца к галогенам;
- какой из галидов наиболее устойчив к разложению.

417. Отношение марганца к воде, кислотам и щелочам. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:

- |                                   |                                     |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| а) $Mn + H_2O \rightarrow$        | б) $Mn + HCl_{разб} \rightarrow$    | в) $Mn + H_2SO_{4разб} \rightarrow$ |
| г) $Mn + HNO_{3разб} \rightarrow$ | д) $Mn + H_2SO_{4конц} \rightarrow$ | е) $Mn + HNO_{3конц} \rightarrow$   |
| ж) $Mn + NaOH_{(р)} \rightarrow$  |                                     |                                     |

418. Установите степень окисления, ковалентность и механизм образования химических связей в карбониле  $Mn(CO)_5$ .

419. Соединения  $Mn(+2)$ . Какие свойства проявляют эти соединения? Взаимодействие их с водой, кислотами, щелочами. Установите продукты взаимодействия в следующих случаях:

- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| а) $MnO + HCl_{(р)} \rightarrow$      | б) $Mn(OH)_2 + HCl_{(р)} \rightarrow$ |
| в) $Mn(OH)_2 + KOH_{(р)} \rightarrow$ | г) $MnO + H_2O \rightarrow$           |

420. Для реакций: а)  $MnCO_{3(к)} + 2HCl_{(р)} \rightleftharpoons MnCl_{2(р)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)}$ .

б)  $MnCO_{3(к)} + 2KOH_{(р)} \rightleftharpoons Mn(OH)_{2(к)} + K_2CO_{3(р)}$ .

установите направление протекания процесса на основании значений  $\Delta G^0_{298}$  образования реагентов.

421. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляют производные  $Mn^{2+}$  в следующих процессах:

а)  $Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow Mn_2MnO_4 + H_2O$ ;

б)  $MnSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$ ;

в)  $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$ .

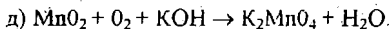
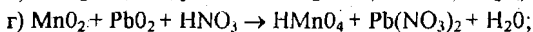
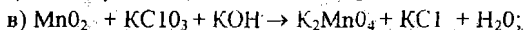
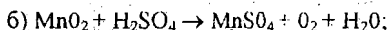
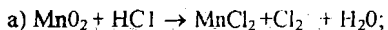
Подберите коэффициенты к уравнениям реакций. Сколько эквивалентов восстановителя расходуется на моль окислителя в каждом случае?

422. Способы получения соединений  $Mn(+2)$ . Запишите в виде реакций цепочку превращений  $Mn \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4$ .

Подберите коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель.

423. Соединения Mn(+4). Что можно сказать об устойчивости этих соединений? Какое соединение Mn(+4) наиболее распространено в природе? Напишите уравнения реакций его получения из  $MnCl_2$  и  $KMnO_4$ .

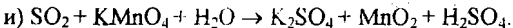
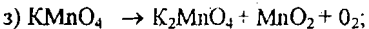
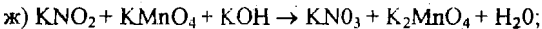
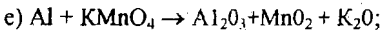
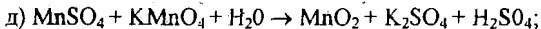
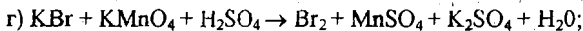
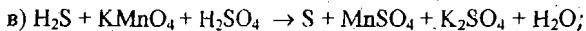
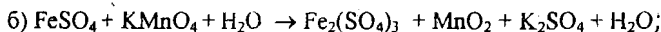
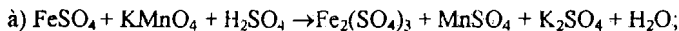
424. Какие свойства проявляет  $MnO_2$  в следующих процессах? Подберите коэффициенты в уравнениях и дайте окислительно-восстановительную характеристику Mn(+4):



425. Соединения Mn(+6). Что такое манганаты? Какие свойства проявляют? Напишите реакцию образования  $K_2MnO_4$  из диоксида марганца. Чем объяснить изменение окраски зеленого раствора  $K_2MnO_4$  при подкислении? Напишите уравнение диспропорционирования этого соединения.

426. Соединения Mn(+7). Марганцевая кислота. Перманганаты, их свойства, получение. Как зависит окислительная способность перманганата калия от pH среды? На основании значений стандартных электродных потенциалов процессов восстановления перманганат-иона  $MnO_4^-$  в кислой, нейтральной и щелочной средах укажите: в каком случае ион  $MnO_4^-$  проявляет более высокую окислительную способность.

427. Для следующих реакций подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



428. Как электронное строение марганца определяет его склонность к комплексообразованию? Для следующих комплексных соединений марганца:  $K_2[MnF_6]$ ,  $Na_3[Mn(CN)_6]$ ,  $[Mn(CH_3COO)_3]Cl$ ,  $K_4[Mn(CN)_6]$ ,  $[Mn(H_2O)_6]Cl_2$  определите:

а) координационное число;

б) заряд комплексообразователя;

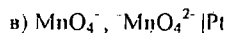
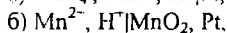
в) заряд комплексного иона;

г) класс комплексных соединений; для одного из соединений, запишите выражение для константы нестойкости.

429. Возможно ли осуществить процесс:  $Mn^{2+} + 4H_2O - 5e \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$ ,

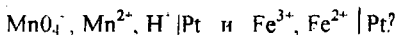
если окислителем будет служить кислый раствор дихромата калия? Ответ дать на основании стандартных электродных потенциалов.

430. Для окислительно-восстановительных электродов:



укажите, что является окисленной и восстановленной формой в этих полуреакциях? Какой из ионов обладает более сильными восстановительными свойствами? Вычислите окислительно-восстановительные эквиваленты соединений марганца.

431. Можно ли составить гальванический элемент из электродов



Если возможно, то рассчитайте ЭДС этого элемента и константу равновесия для реакции, протекающей в нем.

432. Определите окислительно-восстановительный потенциал электрода  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+ | \text{Pt}$ , если  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л,  $[\text{MnO}_4^-] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). Изменится ли этот потенциал при pH раствора, равном 5?

433. При окислении соляной кислоты диоксидом марганца или перманганатом калия образуется хлор. Процессы идут по схемам:



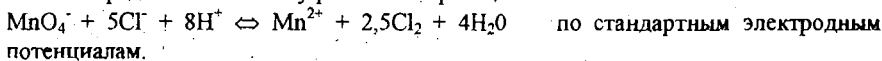
В каком случае получится больше хлора, если для той и другой реакции взять равные количества соляной кислоты?

434. Сколько молей  $\text{H}_2\text{S}$  потребуется для восстановления 1 эквивалента перманганат-иона по реакции  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ ?

435. Будет ли окислять перманганат калия ионы  $\text{Br}^-$  ( $[\text{Br}^-] = 1$  моль/л) или  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{Cl}^-] = 1$  моль/л), если: а)  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-] = 1$  моль/л; б)  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-] = 1$  моль/л.

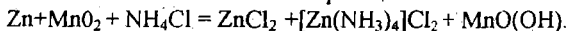
436. Марганец применяется как защитное покрытие на металлах, наносимое электрохимическим путем. Как будет вести себя стальное изделие при нарушении этого покрытия в кислой среде и в атмосферных условиях? Напишите уравнения соответствующих реакций. Какое это покрытие: анодное или катодное?

437. Определите константу равновесия реакции



438. Применение марганца и его соединений в технике.

439. При работе марганцево-цинкового элемента осуществляется следующая окислительно-восстановительная реакция:



Подберите коэффициенты. Составьте схему гальванического элемента. Укажите анод и катод. Составьте уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль.град	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5
AlCl	г	-48,5	228,2	-45,3
AlCl <sub>2</sub>	г	-314,2	292,0	-331,4
AlCl <sub>3</sub>	г	-597,5	316,8	-571,6
AlBr <sub>3</sub>	к	-513,4	180,2	-490,6
AlI <sub>3</sub>	к	-308,0	189,5	-304,0
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	г	-1276,3	500,7	-1210,7
B	г	544,0	163,3	517,6
BCl	г	-	213,3	157,1
BCl <sub>2</sub>	г	-	273,2	-74,2
BCl <sub>3</sub>	г	-407,7	289,9	-389,2
BH <sub>3</sub>	г	75,4	188,1	96,3
B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	-	106,4	-238,4
BeS	к	-234,2	35,2	-
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	к	-564,4	50,3	-538,4
C <sub>3</sub> H <sub>18</sub>	г	-208,7	467,4	16,6
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	ж	-250,3	361,4	6,6
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	ж	-403,5	556,2	39,0
Ca <sup>2+</sup>	р	0	41,45	0
CaSiO <sub>3</sub>	к	-1636,0	81,98	-1550,8
Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	к	-2030,96	105,2	-1924,2
Ca(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	к	-2327,9	144,3	-2210,2
CN <sup>-</sup>	р	-	391,83	260,9
Co <sup>2+</sup>	р	-59,4	-110,5	-53,6
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	р	-882,2	54	-729,9
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	р	-1491,9	270,5	-1305,4
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ж	-598,7	209,2	-524,7
CrO	г	-	259,0	-242,2
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	р	-	280,5	-111,5
Ga <sup>3+</sup>	р	0	41,1	0
GaCl	г	-215,8	-327,6	-161,78
GaCl <sub>3</sub>	к	-524,7	133,4	-492,8
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	-569,0	-	-
GeH <sub>4</sub>	г	90,8	217,1	113,2
GeF <sub>4</sub>	к	-1190,0	303,0	-1150,0
GeS	к	-70,09	65,98	-70,97
H <sub>2</sub> S	р	-	108,8	-27,9
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	к	-1189,1	-	-1019,1
Hg <sup>2+</sup>	р	174,01	-22,6	164,8
In	к	0	57,82	0
InCl	г	-186,2	95,0	-164,0
InCl <sub>2</sub>	к	-402,2	122,3	-315,9
InCl <sub>3</sub>	к	-537,2	138,0	-460,0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-925,9	107,9	-831,9
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	к	-425,7	121,9	-337,7

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	к	-2725,5	302,1	-2385,7
$\text{KBF}_4$	к	-1881,5	50,2	-1778,2
$\text{Mn}^{2+}$	р	-	-67,04	-230,3
$\text{MnF}_2$	к	-1113,0	57,2	-1071,0
$\text{MnBr}_2$	к	-377,1	140,3	-366,2
$\text{MnI}_2$	к	-243,0	152,9	-264,4
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	к	-729,5	-	-
$\text{Mn}_4\text{N}$	к	-	-	-
$\text{MnS}$	к	-	-	-
$\text{MnSe}$	к	-122,6	90,9	-162,1
$\text{Mn}_3\text{C}$	к	-15,08	98,9	-15,7
$\text{NaAlO}_2$	к	-1132,2	70,4	-1066,27
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	к	-1525,4	113,8	-1427,7
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	к	-1898,0	137,2	-1764,0
$\text{Ni}^{2+}$	р	-	-12660	-4566
$\text{P}$ (суммарн.)	к	-38,9	22,7	-33,47
$\text{Pb}^{2+}$	р	1,63	13,03	-24,4
$\text{PbH}_4$	г	251,4	-	-
$\text{S}^{2-}$	р	-	-14,5	92,5
$\text{SO}_4^{2-}$	р	-908,8	17,2	-743,34
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	к	-169,7	181,8	156,3
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	к	-1008,2	125,2	-865,3
$\text{SiBr}_4$	ж	-	-	-
$\text{SiF}_4$	г	-1616,0	282,2	-1573,6
$\text{SiI}_4$	г	-161,3	-	-139,5
$\text{Sn}_0$	к	0	51,6	0
$\text{SnCl}_2$	к	350,3	136,2	-302,5
$\text{Sr}$	к	0	52,4	0
$\text{Sr}^{2+}$	р	-546,3	-27,2	-572,3
$\text{SrO}$	к	-590,8	54,5	-575,3
$\text{SrSO}_4$	к	-1446,8	111,0	-1355,3
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	к	-2048,1	143,3	-1912,7
$\text{Tl}$	к	0	64,3	0
$\text{TlCl}$	г	-68,5	256,4	-92,6
$\text{TlCl}_3$	к	-715,7	-	-293,3
$\text{Tl}_2\text{S}_3$	к	-	150,8	-93,6
$\text{WO}_3$	к	-838,0	76,02	-765,18
$[\text{Zn}(\text{CN}_4)]^{2-}$	р	-	-	443,85
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	р	-	298,24	-305,03
$\text{V}_2\text{O}_5$	к	-1556,85	131,14	-1444,1

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ при 25°C

Электродная реакция	E <sup>0</sup> , В
$\text{Al(OH)}_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0,6
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,37
$\text{Cd(OH)}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,809
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{CoS} + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,88
$\text{Ge}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ge}^{3+}$	+1,60
$\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{CuS}$	0,63
$\text{FeS} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,98
$\text{Fe(OH)}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,88
$\text{Ga}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,56
$\text{Hg}_2^{2+} + \text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{HgS}$	+1,07
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0,33
$\text{Nb}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,1
$\text{NiS} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,76
$\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,49
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{SbH}_3$	-0,51
$\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Вещество	ПР
$\text{BaCr}_2\text{O}_7$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CoS}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$\text{CrAsO}_4$	$7,8 \cdot 10^{-21}$
$\text{GeS}$	$3,0 \cdot 10^{-35}$
$\text{MgS}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{PbCO}_3$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{PbCrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{PbCl}_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$3,0 \cdot 10^{-27}$