

СЕМИНАР № 3 ТЕРМОДИНАМИКА

Общие понятия термодинамики : система, состояние системы, параметры состояния, равновесные и обратимые процессы.

I закон термодинамики. Понятия : работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса. Теплота образования химических веществ. Стандартные условия. Энергия связи. Понятие теплоемкости. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

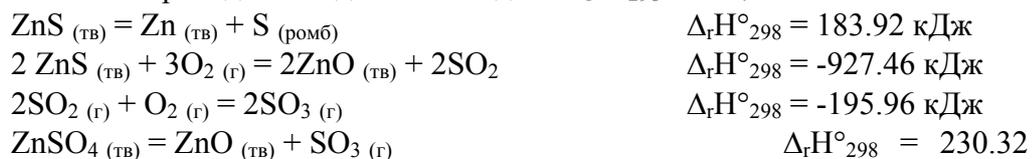
II закон термодинамики. Понятие энтропии. Условие самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе. Энтропия идеального кристалла. Изменение энтропии при изменении температуры.

Литература

[2, 3, 7, 36]

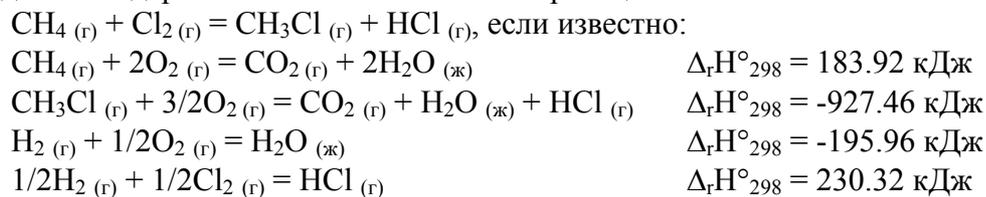
Задания для подготовки к семинару

1. На основании приведенных данных найдите $\Delta_f H^\circ_{298} \text{ZnSO}_4$:



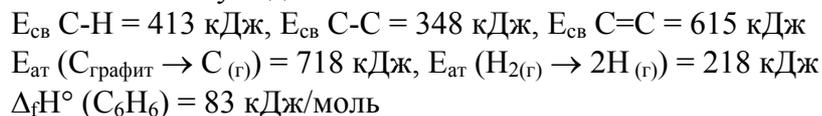
кДж

2. Найдите стандартное изменение энтальпии реакции:

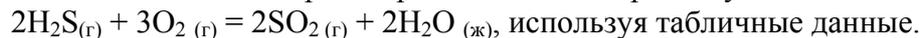


3. Вычислите, насколько отличаются тепловые эффекты C_p и Q_v при 300К для реакций $\text{H}_2_{(г)} = 2\text{H}_{(г)}$ и $\text{O}_2_{(г)} = 2\text{O}_{(г)}$.

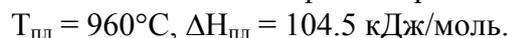
4. На основании приведенных ниже данных докажите, что формула Кекуле для бензола не соответствует действительности.



5. Вычислите изменение энтропии реакции в стандартных условиях:



6. Вычислите изменение энтропии при плавлении 15 г серебра.



7. Вычислите изменение энтропии при нагревании 11.7 г сульфида кадмия от -100°C до 0°C , если среднее значение теплоемкости (C_p) равно Дж/моль·К

8. Стандартные энтальпии образования $\text{CaO}_{(тв)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2_{(тв)}$ равны -634.9; -285.5; -985.6 кДж/моль, соответственно. Рассчитайте стандартную энтальпию испарения воды, если ΔH°_{298} реакции:



9. Вычислите энергию связи C-N в молекуле CH_3NH_2 , если известно, что $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{NH}_2_{(г)}) = -28 \text{ кДж/моль}$.

$E_{\text{атомизации}}$ (кДж/моль атомов)		$E_{\text{св}}$, кДж	
N_2	472.6	C-H	413
H_2	217.9	N-H	391
C	718.4		

10. Используя следующие данные, вычислите стандартную энтальпию образования $\text{CH}_3\text{SH}_{(г)}$:

$E_{\text{атомизации}}$ (кДж/моль атомов)		$E_{\text{св}}$, кДж	
S	222.8	C-H	413
H_2	217.9	C-S	259
C	718.4	S-H	339

11. В сосуде, разделенном перегородкой на 2 объема одинаковой емкости (по 30 л) находятся: в одном 42г азота, а в другом -16г кислорода при одинаковой температуре. Найдите изменения энтропии при удалении перегородки.

12. Вычислите изменение энтропии при изотермическом сжатии паров бензола от 0.4 до 1 атм с последующей конденсацией. ($T=80^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 30.85 \text{ кДж/моль}$, $n=1 \text{ моль}$)

13. Теплота испарения воды при 30°C равна 2474 кДж/моль , а при 20°C - 2453 кДж/моль . Оцените среднее значение теплоемкости (C_p) водяного пара в интервале температур $20\text{-}30^\circ\text{C}$, если $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 75.31 \text{ кДж/моль}\cdot\text{K}$.

14. Определите изменение энтропии 1 моля NaCl при нагревании от 20 до 850°C , если известно:

$$\begin{aligned} \text{NaCl}_{(тв)} \quad C_p &= 45.94 + 16.32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} \\ \text{NaCl}_{(ж)} \quad C_p &= 66.53 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} \\ T_{\text{пл}} = 800^\circ\text{C} \quad \Delta H_{\text{пл}} &= 31.0 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

СЕМИНАРЫ № 4, 5

ТЕРМОДИНАМИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Понятие энергии Гиббса и Гельмгольца.

Направление самопроизвольного протекания процесса.

Зависимость ΔG от температуры.

Влияние энтальпийного и энтропийного фактора на изменение направления процесса.

Изменение энергии Гиббса при перераспределении масс в системе. Понятие химического потенциала. Зависимость химического потенциала от парциального давления (изобарный процесс) и от концентрации (изохорный процесс). Изотерма химической реакции. Условие равновесия. Константа равновесия. Ее физический смысл

Определение равновесных концентраций (парциальных давлений) и направления протекания реакции при реальных концентрациях (парциальных давлениях).

Факторы, влияющие на величину константы равновесия и на степень превращения веществ. Смещение положения равновесия, принцип Ле-Шателье.

Температурная зависимость константы равновесия. Определение термодинамических данных (ΔH , ΔG) из зависимости K_p от температуры.

Литература

см. семинар № 3.

Задания для подготовки к семинарам

1. Найти уравнение, связывающее K_p и K_c .
2. Должна ли реакция всегда протекать самопроизвольно при любых экспериментальных условиях, если для нее $\Delta G^\circ < 0$?
3. Для реакции: $N_2 + J_2 = 2HJ$ $K_c=50$ при $444^\circ C$. Определите направление процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $C_{N_2}=2$ моль/л, $C_{J_2}=5$ моль/л, $C_{HJ}=10$ моль/л.
4. Если 0.50г N_2O_4 самопроизвольно испаряется в 2-х литровой колбе при $25^\circ C$, в ней происходит реакция: $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$. Вычислите парциальное давление N_2O_4 , если известно, что $K_p = 0.114$ при $25^\circ C$.
5. Устойчив ли NH_4Cl при стандартных условиях? При какой температуре начнется его термическое разложение? ($G(T=0)$). (считать H , S независимыми от T). Каково P_{NH_3} при $400^\circ C$?

	NH_4Cl (тв)	HCl (г)	NH_3 (г)
ΔH_{298} , кДж/моль	-314.4	-40.19	-92.4
ΔS_{298} , Дж/мольК	95.9	192.6	186.3

6. В растворе первоначально содержалось 0.0515 моль C_2H_5OH , 0.0525 моль CH_3COOH , 0.0167 моль H_2O , 0.0314 моль эфира. При равновесии количество уксусной кислоты равно 0.0255 моль. Определите K_c в этих условиях.
7. В результате взаимодействия 1 моля H_2 и 1 моля J_2 равновесная смесь содержит 1.56 моль HJ . Вычислите K_p при $450^\circ C$.
8. Определите $\Delta_r H^\circ_T$ $MgCO_3$ (тв) = MgO (тв) + CO_2 (г), если при $490^\circ C$ давление пара CO_2 равно 79 гПа, а при $540^\circ C$ - 996 гПа.
9. Степень диссоциации PCl_5 при $447^\circ K$ при давлении 1 атм равно 0.2, а при $528^\circ K$ и том же давлении 0.8. Найдите среднее значение теплового эффекта реакции $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ при постоянном давлении в интервале температур $447-528^\circ K$.
10. Оцените, пойдет ли при стандартных условиях реакция:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 3\text{FeO} (\text{тв}) + \text{CO}_2 (\text{г})$ и при какой температуре пойдет реакция восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв})$ ($\Delta G^\circ_T = 0$)

	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль)	S°_{298} (Дж/моль·К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$ (кДж/моль)
$\text{FeO} (\text{тв})$	-265.0	60.7	-244.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв})$	-1117.9	146.3	-1014.8
$\text{CO} (\text{г})$	-110.6	197.7	-137.2
$\text{CO}_2 (\text{г})$	-393.8	213.8	-394.4

11. Вычислите давление насыщенного пара воды при $T=298^\circ\text{K}$, если

$$\Delta_f G^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = -237.19 \text{ кДж/моль}, \Delta_f G^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})} = -228.59 \text{ кДж/моль}$$

12. При 96°C давление пара NH_3 над моноаммиаком хлорида лития равно 367 мм рт. ст., а при 109.2°C - 646 мм рт. ст. Определите энтальпию образования $\text{LiCl}\cdot\text{NH}_3$, если $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{NH}_3) = -46.17 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta_f H^\circ_{298} (\text{LiCl}) = 408.6 \text{ кДж/моль}$.

13. Вычислите $K_{\text{дис}}$ муравьиной кислоты, если дано:

	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
$\text{СНОО}^- (\text{р-р})$	-334.7
$\text{СНООН} (\text{р-р})$	-356.1
$\text{H}^+ (\text{р-р})$	0

14. При какой температуре начнется термическое разложение нитрата серебра на воздухе ($P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}$ в атмосфере), считать что в воздухе 20 об. % кислорода; ΔH и ΔS - независимыми от T .

	$\text{AgNO}_3 (\text{тв})$	$\text{Ag} (\text{тв})$	$\text{NO}_2 (\text{г})$	$\text{O}_2 (\text{г})$
$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	-124.6	0	33	0
$S_f, 298$, Дж/моль·К	141	42.6	240.2	205.0

15. Аммиак при $p=1$ атм и $T=298^\circ\text{K}$ диссоциирует на $\text{H}_2 (\text{г})$ и $\text{N}_2 (\text{г})$. Вычислите степень диссоциации аммиака в этих условиях, если $\Delta_f G^\circ_{298} \text{NH}_3 = -16.64 \text{ кДж/моль}$.

СЕМИНАР № 6

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ.

Важнейшие понятия и определения. Гомогенные и гетерогенные системы, фаза, компонент, составляющие вещества, степень свободы.

Уравнения состояния фазы. Условия равновесия фаз. Правило фаз Гиббса и вариантность системы. Фазовая диаграмма - геометрическое представление фазовых равновесий на P - T диаграмме. P - T - проекция объемной P - V - T диаграммы однокомпонентной системы.

Аналитическое описание кривых фазовых равновесий на P - T диаграмме (уравнение Клазиуса-Клапейрона). P - T диаграмма воды (фазовые поля, линии двухфазных равновесий (тв. - пар, тв. - жидкость, жидкость - пар). Тройная точка воды. Отражение на диаграмме метастабильных двухфазных равновесий (переохлажденная жидкость - пар). Процессы, протекающие в системе лед-вода (ж.) - пар при варьировании параметров системы.

Литература

[10, 18, 19, 20]

Задания для подготовки к семинару

1. Что называется системой, фазой, компонентом, степенью свободы (вариантностью)?
2. Как формулируется правило фаз Гиббса? При соблюдении каких условий выведено уравнение Гиббса?
3. Как зависит вид уравнения Гиббса от числа параметров, определяющих условие существования всей системы в целом?
4. Вычислите температуру кипения воды на высоте 3600 м в горах, зная, что понижение атмосферного давления на каждые 300 м над уровнем моря составляет 25 мм рт. ст. Считать что стандартные теплоты и энтропия испарения воды не зависят от температуры и составляют $\Delta S_{исп} = 118.8$ Дж/моль·К, $\Delta H_{исп} = 44.010$ кДж/моль.
5. В одном литре водного раствора находятся 20 г NaCl и 20 г KBr. Сколько фаз, компонентов и степеней свободы у системы? Условия: 25°C, общий объем системы - 2 л.
6. Почему на P-T диаграмме воды кривая, отвечающая равновесию лед-жидкость наклонена влево?
7. Почему на P-T диаграмме однокомпонентной системы вблизи тройной точки угол наклона кривой, отвечающей равновесию тв.-пар больше угла наклона кривой, отвечающей равновесию жидкость-пар?
8. Построить фазовую диаграмму J_2 , исходя из:
 тв.-газ $\lg P$ (мм рт. ст) = $-3327/T + 10.5$
 ж-газ $\lg P$ (мм рт. ст) = $-2432/T + 8.18$
 определите $T_{кип}$ и $T_{пл}$ 2 г J_2 в сосуде 1 л нагрели до 450°K. Отметьте на диаграмме путь охлаждения ампулы до 350°K
9. В постоянном объеме 1 л при $T=16^\circ\text{C}$ находится 1 мг воды. Сколько фаз и степеней свободы у системы?
10. Сколько фаз и степеней свободы в фигуративных точках 1-8 P-T диаграммы однокомпонентной системы? Проследите за изменением числа фаз и степеней свободы при охлаждении системы, отвечающих фигуративным точкам 1-8: а) при $V=\text{const}$, б) при $P=\text{const}$. (рис.2)
11. Что представляет собой фазовая диаграмма воды - (P-T)-проекция или (P-T)-сечение объемной P-V-T диаграммы?
12. Что такое стабильное, метастабильное и нестабильное равновесие? Как они отражаются на фазовых диаграммах? Приведите примеры.
13. Вычислите давление паров воды (в атм.) при температурах 273°K, 298°K, 343°K и 373°K, считая, что $\Delta H_{исп}$ и $\Delta S_{исп}$ не зависят от температуры. Используя полученные значения, постройте линию, отвечающую равновесию пар-жидкость на P-T диаграмме воды.

	$H_2O_{(г)}$	$H_2O_{(ж)}$
ΔH_{298} , кДж/моль	-241.83	-285,84
ΔS_{298} , Дж/моль	188.72	69.94

Докажите, что переход переохлажденная вода - лед есть процесс самопроизвольный.

14. Установите, какая жидкость имеет большее давление насыщенного пара при 298°K: вода, бензол, или муравьиная кислота:

	$H_2O_{(ж)}$	$H_2O_{(г)}$	$C_6H_6_{(ж)}$	$C_6H_6_{(г)}$
ΔG_{298} , кДж/моль	-237.2	-228,6	124.5	129.65

	СНООН _(ж)	СНООН _(ж)
ΔG_{298} , кДж/моль	-346.0	-335.7

СЕМИНАР № 7
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ.

Р-Т-х диаграмма двухкомпонентной системы. Понятие о (Р-Т), (Т-х) и (Р-х)-проекциях, (Т-х), (Р-х)-сечениях.

Конденсированные и неконденсированные системы. Типы Т-х диаграмм двухкомпонентных конденсированных систем - с эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений с ограниченными и неограниченными областями твердых растворов.

Применение правила фаз к двухкомпонентным системам. Применение правила рычага для оценки состава и относительных количеств сосуществующих фаз.

Диаграмма растворимости - частный случай Т-х диаграммы конденсированной фазы соль-вода.

Т-х диаграмма - как основа выбора условий кристаллизации соединений заданного состава.

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в одно- и двухкомпонентных системах. Использование методов физико-химического анализа для построения фазовых диаграмм.

Литература

см. семинар № 6.

Задания для подготовки к семинару

1. В чем состоит основной принцип физико-химического анализа? Назовите методы физико-химического анализа, используемые для построения фазовых диаграмм.
2. В чем отличие Т-х проекции от (Т-х) сечения объемной Р-Т-х диаграммы бинарной системы?
3. Определите по Т-х диаграмме Ag-Au температуру начала и конца затвердевания расплава состава 80 ат.% Au. Нарисуйте в координатах Т-х вид кривой охлаждения. Проследите за изменением числа степеней свободы в процессе охлаждения расплава. (см. рис.3)
4. При сплавлении лантан и таллий образуют конгруэнтно плавящееся соединение состава 42 вес.% Tl и 58 вес.% La. Установите формулу этого соединения. Какой из металлов находится в свободном состоянии при охлаждении расплава состава 70 вес.% La? Какая масса этого металла содержится в 750 г. Полностью закристаллизовавшегося сплава?
5. По следующим данным, полученным методом термического анализа:

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂ , вес.%	0	6	8	13	16	22	29	100

$t_{\text{ликвидуса}}, ^\circ\text{C}$	89	80	71	74	71	76	72	1710
	0	0	0	0	6	0	6	

начертите Т-х диаграмму системы $\text{PbO}_2\text{-SiO}_2$, учитывая, что точки 3, 6, 7 соответствуют эвтектикам, а точки 4, 6 - образованию конгруэнтно плавящихся соединений. Определите формулы этих соединений. Установите по диаграмме, сколько фаз образуется при охлаждении расплава, содержащего 10 вес.% SiO_2 при температурах ($^\circ\text{C}$): 750, 730, 710 и 600. Определите число степеней свободы при этом. Нарисуйте в координатах Т-время общий вид кривых охлаждения расплавов 1-4.

6. Установите формулу соединения, образующегося при сплавлении 74 вес.% NaF и 26 вес.% AlF_3 . Рассчитайте его массу в 650 г сплава состава 80 вес.% NaF (состоящего из смеси данного соединения и фторида натрия).

7. Какие фазовые изменения происходят при охлаждении систем, обозначенных точками 1-5 (рис.4)? Рассчитайте массу фаз и массу каждого из компонентов (Mg , Ge) в каждой из фаз в системах. Отвечающих фигуративным точкам 6 и 7. Принять, что в обоих случаях система состоит из 100 молей.

8. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1-5 (рис.5)? Каково число степеней свободы в этих точках? Опишите процессы, происходящие при охлаждении расплава состава 1.

9. Определите по Т-х диаграмме (рис.6) формулу соединения, плавящегося инконгруэнтно. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1-5? Каково число степеней свободы в этих точках? Опишите процессы, происходящие при охлаждении расплава состава J.

10. Определите по Т-х диаграмме (рис.7) формулу соединения, плавящегося инконгруэнтно. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1-5? Укажите. При охлаждении каких по составу сплавов можно получить чистое вещество А, чистое соединение S? Нарисуйте в координатах Т-время общий вид кривых охлаждения расплава состава 1.

СЕМИНАР № 8

РАСТВОРЫ

Классификация растворов по агрегатному состоянию. Способы выражения концентрации (молярная доля, молярность, моляльность, массовая доля). Насыщенный раствор и растворимость - термодинамическое описание.

Зависимость растворимости от температуры на примере Т-х сечения диаграммы системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Факторы, влияющие на растворимость.

Давление насыщенных паров над раствором. Р-х и Т-х сечения диаграммы для растворов типа жидкость-жидкость. Закон Рауля и его термодинамическое обоснование. Идеальный раствор.

Литература

[2, 4, 8, 13, 32]

Задания для подготовки к семинару

1. Рассчитайте концентрацию соляной кислоты, полученной при заполнении колбы с хлористым водородом водой при 0°C .

2. Навеска вещества массой 24,84 г растворена в 1 л воды при 20 °С. Определите его молекулярную массу, если давление пара над раствором 3732,7 Па, а над чистой водой - 3742 Па.
3. Рассчитайте давление насыщенных паров воды над 10% раствором мочевины при 20 °С.
4. При 10 °С давление паров воды составляет 1227,8 Па. Какое количество метанола надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить эту величину до 1200 Па. Как изменится при этом общее давление в системе?
5. Если вынуть кусочек льда из частично закристаллизовавшегося раствора соли и растопить его, будет ли образовавшийся расплав отличаться по составу от исходного раствора? Если да, то каким образом?
6. Пользуясь справочными данными (практикум по неорганической химии) постройте фрагмент Т-х диаграммы системы $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Какое максимальное количество $\text{CoCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ можно выделить однократной кристаллизацией его из раствора в 100 г воды?
7. Пользуясь данными, приведенными на рис.8, оцените концентрации растворов NaCl , для которых кристаллизация начнет протекать при -2 °С. Определите состав образующихся кристаллов, которые можно выделить в процессе охлаждения 100 г такого раствора и примерную их массу.
8. При температуре 100 °С давление пара $p(\text{CCl}_4) = 1932$ гПа, а $p(\text{SnCl}_4) = 662$ гПа.
 - а) постройте график зависимости $P_{\text{общ}}=f(x)$ для 100 °С, считая, что раствор SnCl_4 в CCl_4 идеален;
 - б) определите состав раствора, который кипит при 100 °С и атмосферном (1013 гПа) давлении;
 - в) определите $p(\text{CCl}_4)$ над этим раствором.
 - г) определите состав пара, равновесный этому раствору.

СЕМИНАР № 9

РАСТВОРЫ (Продолжение)

Сопоставление Р-Т проекций фазовых диаграмм воды и водных растворов и давление пара над раствором. Правило фаз для растворов. Коллигативные свойства растворов. Криво- и эбулиоскопия, криоскопические постоянные, криогидратная точка. Явление осмоса и осмотическое давление. Термодинамическое обоснование закона Вант-Гоффа. Расчет молекулярных масс органических веществ на основании свойств растворов.

Литература

см. семинар № 8.

Задания для подготовки к семинару

1. Почему кривые зависимости давления пара от температуры для чистого растворителя и раствора расходятся с увеличением температуры?
2. Во сколько раз молекулярная масса одного вещества больше другого, если разбавленные растворы одинаковой концентрации (%) одного в бензоле ($K_k=5,1$), другого в камфоре ($K_k=40,0$) вызывают понижение $t_{\text{зам}}$ на одну и ту же величину (принять плотности растворов равными)?

3. Почему водный раствор, в котором массовая доля NaCl составляет 0,86% называют физиологическим? Почему раны предпочтительнее промывать этим раствором, а не водой?
4. Каково должно быть соотношение числа растворенных частиц в двух растворах, если осмотические давления этих растворов относятся друг к другу как 1:150 ($T=\text{const}$, $V_1/V_2 = 2$)?
5. Давление паров H_2O над 0,5 М водным раствором (I) в 1,15 раза выше, чем над раствором (II). На сколько разнятся температуры замерзания этих растворов ($K=1.86$)?
6. Раствор анилина в воде изотоничен 0,32% раствору метилового спирта ($\rho=1 \text{ г/см}^3$). При какой температуре будет замерзать этот раствор?
7. Раствор 0,1155 г фосфора в 19,03 г бензола замерзает при $5,15 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите состав молекулы фосфора, если $T_{\text{пл}}$ бензола = $5,4 \text{ }^\circ\text{C}$, а $K_{\text{к}}=5,1$.
8. Какое количество сахара надо растворить в 1 л воды, чтобы температура кипения увеличилась на $1 \text{ }^\circ\text{C}$?
9. При растворении 145 мг белка в 100 см^3 воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ возникает осмотическое давление $0,00985 \text{ ат}$. Какова молекулярная масса этого белка?
10. Рассчитайте температуру кипения раствора неэлектролита в воде, в котором мольная доля растворенного вещества равна 0,01, двумя способами. Известно, что:
 - а) $\Delta H_{\text{исп}} = 44,01 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta S_{\text{исп}} = 118,8 \text{ Дж/моль К}$
 - б) $E_{H_2O} = 0.52$
11. При растворении 5,25 г неизвестного вещества неэлектролита в 50 г ацетона давление пара над раствором уменьшилось на 1085 Па. Какова молекулярная масса этого вещества, если давление пара ацетона в этих условиях 23939 Па?
12. Раствор 0,0702 г органического соединения в 0,804 г камфоры ($K=40$) понижает $t_{\text{зам}}$ на $15,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите, что это за органическое вещество, если известно, что оно содержит 63,2% вес углерода, 8,68% вес водорода, а остальное - кислород.
13. Определите состав жидкости (рис.9), которая кипит при $106 \text{ }^\circ\text{C}$ и нарисуйте ход линии пара ($P=1013 \text{ гПа}$) (рис.10).

СЕМИНАР № 10

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Классификация реактивов по степени чистоты. Методы контроля чистоты вещества. Термодинамический аспект получения «абсолютно чистого» вещества.

Методы очистки твердых и жидких веществ. Фильтрация. Центрифугирование. Методы кристаллизации: перекристаллизация из раствора, кристаллизация из расплава. Связь с Т-х диаграммой бинарной системы (эвтектического типа и с неограниченной растворимостью в твердом состоянии). Понятия о методах направленной и зонной кристаллизации.

Химические методы очистки. Химическое осаждение. Химические транспортные реакции.

Дистилляционные методы. Простая перегонка. Фракционная перегонка. Ректификация.

Экстракция. Хроматография и адсорбция. Типы ионообменных смол (катиониты, аниониты, амфолиты) и сорбентов.

Возгонка. Р-Т диаграммы веществ, пригодных для очистки возгонкой (на примере иода). Возгонка при атмосферном давлении и в вакууме.

Методы очистки газов. Физические методы (конденсация и испарение, адсорбция, диффузия, газовая хроматография). Химические методы (очистка от кислорода, азота, двуокиси и окиси углерода, паров воды).

Литература

[25, 26, 27]

Задания для подготовки к семинару

1. 37,18 г смеси KCl и KClO₃ содержат 3,38 г KClO₃. Станет ли примесь KClO₃ в KCl менее 5% после однократной перекристаллизации, если готовить насыщенный раствор при 80 °С и охлаждать до 0 °С?
2. 45,21 г смеси K₂Cr₂O₇ и K₂SO₄ содержат 4,11 г сульфата. Станет ли примесь сульфата в дихромате менее 5% после однократной перекристаллизации, если готовить насыщенный раствор при 80 °С и охлаждать до 0 °С?
3. Сколько надо взять г воды и алюмокалиевых квасцов, чтобы получить после перекристаллизации 20 г чистой соли, если насыщение вести при 60 °С, а кристаллизацию - при 0 °С.
4. Примесь бихромата калия в бертолетовой соли составляет 20% от массы KClO₃. Сколько надо провести перекристаллизаций соли, чтобы снизить содержание бихромата в ней до 1%, если насыщение вести при 70 °С, а кристаллизацию - при 0 °С.
5. 59,1 г K₂MnO₄ обработали 500 мл воды. Сколько граммов перманганата калия KMnO₄ можно получить, если отфильтровать образовавшийся MnO₂ и охладить фильтрат до 0 °С. Реакция протекает по уравнению:
$$3 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$$
6. Составьте краткие методики очистки от растворимых примесей двух солей методом перекристаллизации, растворимость которых (солей) при нагревании а) увеличивается, б) уменьшается.
7. Составьте методику очистки от растворимых примесей методом перекристаллизации гидроксида бария и карбоната лития.
8. Предложите метод разделения смеси Cr₂(SO₄)₃·18H₂O и K₂SO₄ (50:50 вес %). Почему данную смесь нельзя разделить методом перекристаллизации?
9. Оцените по температурной зависимости растворимости бихромата и сульфата калия возможность разделения смеси этих солей (1:1) методом перекристаллизации. Предложите более эффективный метод разделения.

СЕМИНАР № 11.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.

Координационная теория растворителей. Растворители - доноры и акцепторы пары электронов. Вода, как пример растворителя, обладающего

обоими свойствами. Взаимодействие растворителя с веществом. Сольватация катиона и аниона в растворе. Зависимость способа диссоциации вещества от природы растворителя. Коллигативные свойства растворов электролитов. Изотонический эффект. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Расплавы, как растворители и электролиты.

Растворы сильных электролитов. Кажущаяся степень диссоциации. Активность ионов и коэффициент активности. Ионная сила растворов.

Растворы слабых электролитов. Константа диссоциации. Связь ее со степенью диссоциации в растворе для бинарных электролитов. Способы смещения равновесия. Малорастворимые соли. произведение растворимости.

Литература

[1, 2, 4, 11, 12, 21]

Задания для подготовки к семинару

1. Рассчитайте степень диссоциации 0,1М раствора азотистой кислоты. $K_d = 4 \cdot 10^{-4}$.
2. Вычислите pH 0.01М раствора сероводорода. $K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 10^{-15}$.
3. Вычислите pH 0.01М раствора аммиака $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \cdot 10^{-5}$.
4. Определите концентрацию синильной кислоты, при которой степень ее диссоциации равна 0.0001% ($K_d = 7 \cdot 10^{-10}$).
5. Вычислите pH насыщенного раствора гидроксида магния при $PP = 5 \cdot 10^{-12}$.
6. Произведение растворимости гидроксида магния при 25 °С равно $5 \cdot 10^{-12}$. Какова растворимость этого соединения?
7. Растворимость гидроксида некоторого двухвалентного металла равна $3.75 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Каково его произведение растворимости?
8. Определите на какой глубине в море в подводной лодке можно добывать пресную воду используя явление осмоса. Считать состав морской воды в пересчете на NaCl 5.13%, степень диссоциации NaCl =1, а $\rho = 1.04 \text{ г/см}^3$.
9. Растворимость сульфата калия в воде равна 1.06 г/л. Какова будет растворимость этого соединения в 0.1М растворе сульфата калия?

СЕМИНАР № 12 **ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ**

Теории кислот и оснований (Аррениус, Бренстед, Льюис). Автопротолиз. Константа автопротолиза. Ионное произведение воды. Сильные и слабые кислоты. Факторы, определяющие силу кислот. Концентрация ионов водорода, pH. Диссоциация кислот и оснований в неводных растворителях.

Гидратированные катионы, как пример слабых кислот. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Константа и степень гидролиза. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Образование при гидролизе многоядерных комплексов. Буферные растворы.

Литература

см. семинар № 11.

Задания для подготовки к семинару

1. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 2.0 М растворы хлорида аммония и аммиака. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \cdot 10^{-5}$
2. Как измениться степень гидролиза 0.1 М раствора цианида калия при добавлении к нему 0.01 моля серной кислоты на литр? $K_d = 7 \cdot 10^{-10}$.
3. Как измениться pH 100 мл раствора, содержащего по 0.5 моль ацетата натрия и уксусной кислоты при добавлении к нему 11.2 г гидроксида калия. Изменением объема пренебречь. $K_d = (\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot 10^{-5}$.
4. Произведение растворимости некоторой соли AX, образованной сильной кислотой и слабым основанием равно 10^{-4} . Определите pH насыщенного раствора этой соли, если константа диссоциации основания АОН равна 10^{-4} .
5. Определите концентрацию раствора щелочи, при взаимодействии которой с эквивалентным объемом 2М уксусной кислоты pH раствора стал равен 5.
6. $K_d = (\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot 10^{-5}$.

СЕМИНАР № 13

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР) МЕТОДЫ УРАВНИВАНИЯ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Методы уравнивания. Стандартный электродный потенциал.

Понятия: ОВР, степень окисления (СО). Признаки ОВР, расчет СО. Записи полуреакций окисления-восстановления. Терминология. Сопоставление ОВР с кислотно-основными равновесиями (теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури и Льюиса).

Уравнивание ОВР методами электронного и электронно-ионного баланса. Применение метода электронно-ионного баланса для уравнивания ОВР в неводных растворителях (жидком NH_3 , BrF_3 , расплавах кислородсодержащих солей). Уравнивание ОВР с участием органических веществ.

Проведение ОВР в электрохимической ячейке. Устройство Э/Х ячейки. Терминология. Работа Э/Х ячейки и изменение энергии Гиббса ОВР (связь ΔE и ΔG). Постоянная Фарадея. Стандартный водородный электрод. Стандартный электродный потенциал (СЭП). Определение направления ОВР по табличным значениям СЭП и вычисление ΔE^0 ОВР.

Литература

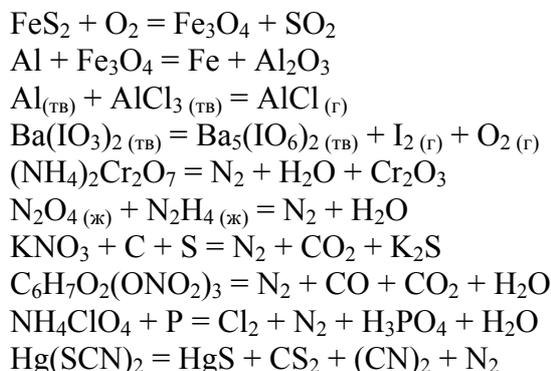
[1, 8, 13, 32, 33]

Задания для подготовки к семинару

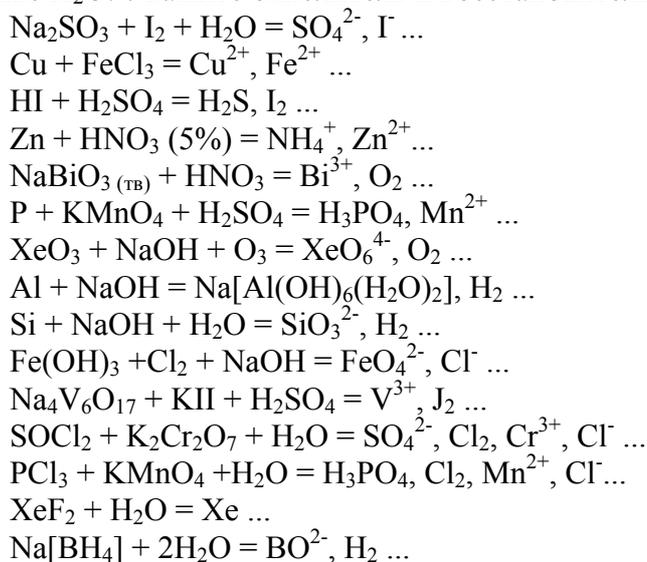
1. Сопоставьте теорию ОВР и кислотно-основных равновесий Бренстеда (сущность процесса, сопряженные пары, терминология). Привести примеры.
2. Сопоставьте теорию ОВР и кислотно-основных равновесий Льюиса (сущность процесса, сопряженные пары, терминология). Привести примеры.

3. Назовите наиболее распространенные окислители и восстановители, вещества, обладающие двойственной функцией. Какие из этих веществ используются в промышленности, какие в лаборатории. Привести примеры реакций с участием этих веществ.

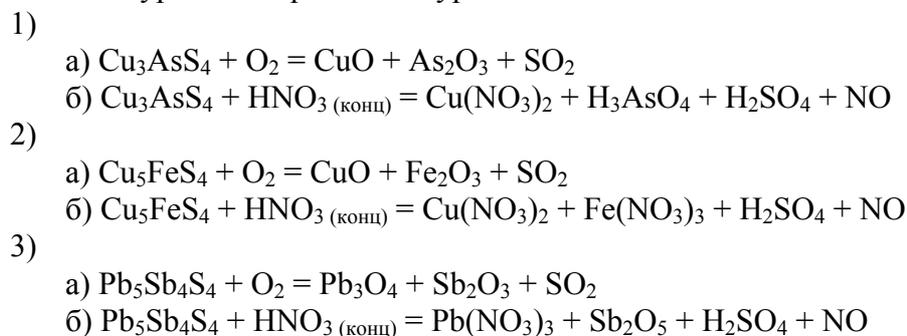
4. Уравняйте следующие реакции, используя метод электронного баланса. Укажите степени окисления атомов, которые являются окислителями и восстановителями.



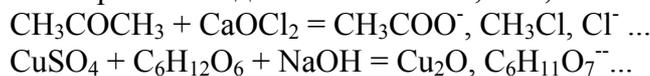
5. Допишите и уравнивайте реакции, добавив по необходимости ионы H^+ , OH^- , а также H_2O . Укажите окислитель и восстановитель в левой части реакции.



6. Минералы подвергают: а) обжигу в O_2 ; б) действию концентрированной HNO_3 . Записать уравнения реакций и уравнивать:

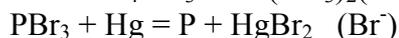
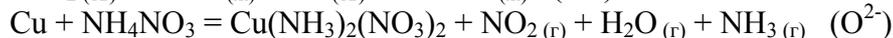
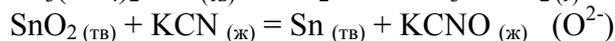
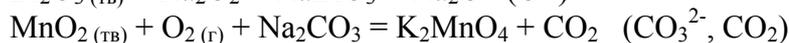


Допишите и уравнивайте ОВР с участием органических веществ, добавив при необходимости ионы H^+ , OH^- , а также H_2O .





7. Уравняйте ОВР в расплавах солей методом электронно-ионного баланса. Для уравнивания полуреакций по кислороду использовать частицы, указанные в скобках.



8. Реакция взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода может быть записана несколькими уравнениями с различными коэффициентами:



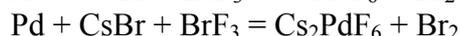
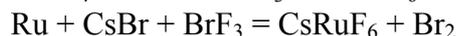
Укажите причину и напишите хотя бы еще одно уравнение.

9. Для регенерации воздуха в замкнутом помещении можно использовать смесь пероксида водорода и надоксида калия. В каком соотношении надо взять эти вещества, чтобы состав воздуха не менялся?

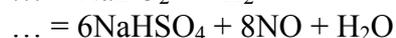
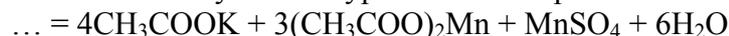
10. BrF_3 используется в качестве растворителя, который является, как донором, так и акцептором ионов F^- , а также проявляет сильные окислительные свойства. В среде BrF_3 удобно проводить синтез фторокомплексов. Автоионизация BrF_3 проходит по схеме:



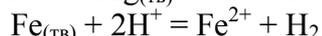
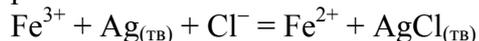
Уравняйте приведенные ниже реакции методом электроного баланса:



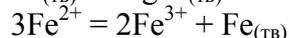
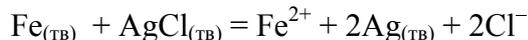
11. Восстановите левую часть уравнения по правой:



12. Экспериментально установлено, что следующие реакции протекают слева направо:



Основываясь на этих результатах, укажите направление следующих реакций:



13. Что такое стандартный электродный потенциал? Записать химическую реакцию, соответствующую данному стандартному электродному

потенциалу. Определить ΔG_{298} для этих реакций, указать направление самопроизвольного протекания.

14. а) Каким окислителем: перманганатом калия или иодом можно окислить в стандартных условиях хлорид-ионы до свободного хлора?
б) можно ли хлорид олова (II) окислить иодом?

СЕМИНАР № 14

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Уравнение связи константы равновесия ОВР и ΔE° . Факторы, влияющие на k_c и ΔE° . Независимость ΔE° от количества электронов. Величина ΔE° или критерий обратимости ОВР.

Диаграммы Латимера. Вычисление неизвестных стандартных электродных потенциалов исходя из известных. Вольтэквивалент. Устойчивость к диспропорционированию.

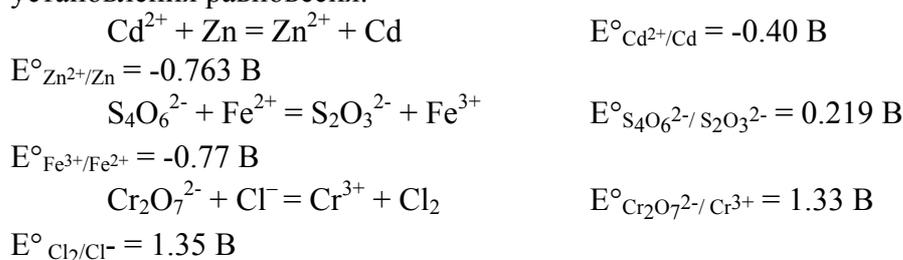
Уравнение Нернста. Вывод уравнения Нернста из изотермы химической реакции. Расчет реальных потенциалов полуреакций и реакций.

Литература

См. семинар № 13

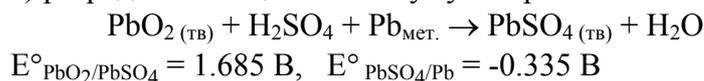
Задания для подготовки к семинару

1. Определить ΔE° , ΔG° и k_c следующих реакций. Что можно сказать о глубине их протекания от момента смешения (активность всех веществ равна 1) до установления равновесия.

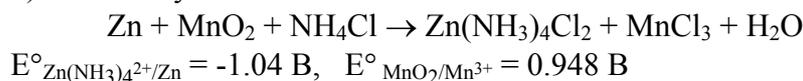


Рассчитать ΔE° , k и ΔG° указанных реакций. Что можно сказать о положении равновесия?

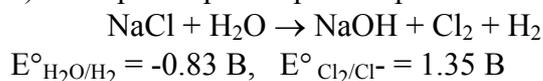
а) разрядка "свинцового" аккумулятора:



б) Работа "сухого" элемента:



в) электролиз раствора поваренной соли



Почему рассчитанные значения отличаются от наблюдаемых в действительности?

2. Вычислите равновесные концентрации в системе, образованной следующих компонентов, каждый из которых первоначально находится в стандартном состоянии: Ag^+ , Hg^{2+} , $\text{Ag}_{(\text{изб})}$, $\text{Hg}_{(\text{изб})}$.

3. Что такое "диаграмма Латимера"? Как ее строят и для чего используют? Почему для расчета неизвестного значения потенциала полуреакции необходимо применять вольт-эквиваленты (nE°)? Постройте фрагменты диаграмм Латимера по приведенным данным и рассчитайте неизвестные значения E°_x :

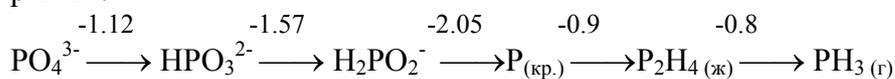
$$E^\circ_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2} - ?, \quad \text{если } E^\circ_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-} = 1.380 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.358 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{S}} - ?, \quad \text{если } E^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}} = 0.450 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.142 \text{ В}$$

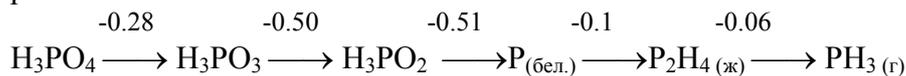
$$E^\circ_{\text{J}_2/\text{J}^-} - ?, \quad \text{если } E^\circ_{\text{JO}_3^-/\text{J}_2} = 1.195 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{JO}_3^-/\text{J}^-} = 1.085 \text{ В}$$

На основании приведенных диаграмм Латимера ответить на приведенные вопросы:

pH=14:



pH=0:



$$\text{Рассчитать: } E^\circ_{\text{PO}_4^{3-}/\text{P}_{(\text{кр.})}}, E^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{PH}_3} (\text{pH}=14), E^\circ_{\text{H}_3\text{PO}_3/\text{P}_2\text{H}_4} (\text{pH}=0)$$

Устойчив ли $\text{P}_{(\text{кр.})}$ к диспропорционированию на PO^{3-} и PH_3 (pH=14)?

Устойчива ли фосфористая кислота H_3PO_3 к диспропорционированию на H_3PO_4 и PH_3 (pH=0)?

4. Могут ли реакции, у которых $\Delta E^\circ > 0$ протекать справа налево? Вывести уравнение Нернста из уравнения изотермы химической реакции. С помощью этого уравнения рассчитайте потенциал медного электрода, погруженного в:

0.02M раствор Cu^{2+} ;

0.02M раствор Cu^+ ;

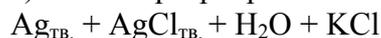
0.03M раствор KJ, насыщенный CuJ;

0.001M раствор NaOH, насыщенный $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

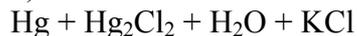
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ В}, \quad \text{PP}(\text{CuJ}) = 1.10 \cdot 10^{-12}, \quad \text{PP}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1 \cdot 10^{-20}$$

Выразить величину реального электродного потенциала указанных систем через концентрацию Cl^- :

a) хлорсеребряного электрода



b) каломельного электрода



$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.78 \cdot 10^{-10}, \quad E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{ТВ.}}} = 0.799 \text{ В}$$

$$\text{PP}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1.32 \cdot 10^{-18}, \quad E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{ж}}} = 0.790 \text{ В}$$

5. В одном стакане имеется раствор, содержащий ионы $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ и Ce^{3+} , в другом – MnO_4^- и Mn^{2+} . Содержимое обоих стаканов слить. Как будут меняться концентрации этих четырех ионов, если в первоначальный момент после смешения

концентрации всех веществ равны 1М

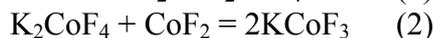
$[Ce(SO_4)_3^{3-}] = 0.1M$, $[MnO_4^-] = 10^{-2}M$, $pH=2$, $[Ce^{3+}] = 10^{-3}M$, $[Mn^{2+}] = 0.1M$

6. Для определения $\Delta_f G^\circ(\bar{T})$ (энергии Гиббса образования) соединений $KCoF_3$ и K_2CoF_4 был применен метод ЭДС. Использовались следующие электрохимические ячейки (рабочая среда – расплавы солей):

1) $Co, K_2CoF_4, KF | CaF_2 | CoF_2, Co$

2) $Co, K_2CoF_4, KCoF_3 | CaF_2 | CoF_2, Co$

Потенциалообразующими реакциями служили:



Установлены следующие Т-зависимости ЭДС этих реакций (Е в мV):

$$\Delta E(1) = 143.2 + 129.8 \cdot 10^{-3}T \quad \bar{T} = 920K$$

$$\Delta E(2) = 147.3 + 68.2 \cdot 10^{-3}T \quad \bar{T} = 900K$$

Записать анодный и катодный процессы для обеих реакций. Определить значения ΔH°_T , ΔS°_T и ΔG°_T этих реакций при $T=900K$.

СЕМИНАР № 15

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С УЧАСТИЕМ ОВР.

Диаграммы вольтэквивалент-степень окисления. Построение. Применение для оценки устойчивости различных степеней окисления, нахождение ΔE° .

Смещение равновесия ОВР: одноименные ионы (рН), комплексообразование, нерастворимые и малорастворимые соединения. Применение закона Бесса для отыскания неизвестных констант исходя из известных (ΔE° , ПР, константы устойчивости β_n и др.).

рН-зависимые полуреакции. Диаграммы преобладающих форм (Е-рН). Границы устойчивости ионов и молекул в водном растворе.

Ограничения в применении E° и уравнения Нернста.

Литература

[8,11,13,32,33,35]

Задания для подготовки к семинару

1. Вычислите константу устойчивости β_4 иона $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337V, \quad E^\circ_{(NH_3)_4^{2+}/Cu} = -0.053V$$

2. Рассчитайте E° полуреакции: $VA^- + e = VA^{2-}$

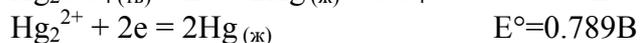
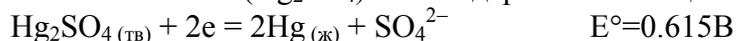
H_4A – этилендиаминтетрауксусная кислота.

Константы устойчивости комплексов:

$$\beta_1(VA^{2-}) = 5.0 \cdot 10^{12}; \beta_1(VA^-) = 7.9 \cdot 10^{25}; E^\circ_{V^{3+}/V^{2+}} = 0.225V$$

3. Найти отношение констант устойчивости комплексных анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, если известны $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77V$; $E^\circ_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0.36V$.

4. Рассчитать ПР(Hg_2SO_4) из стандартных потенциалов полуреакций:

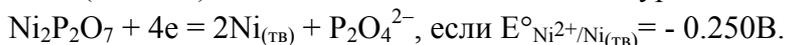


5. Как определить ПР($CuBr_2$), если известны следующие константы:

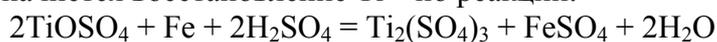
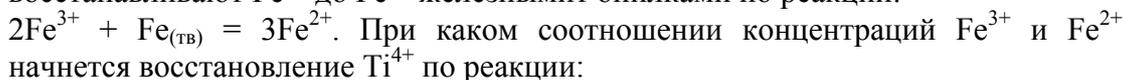
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{ТВ})}}=0.522\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{CuBr}_{(\text{ТВ})}/\text{Cu}_{(\text{ТВ})}}=0.033\text{В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}=0.16\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuBr}_{(\text{ТВ})}}=0.65\text{В}$$

6. $\text{PP}(\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 1.7 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте E° полуреакции:



7. При очистке сульфатных растворов титана от примеси железа восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} железными опилками по реакции:



и концентрация Ti^{3+} достигнет 10^{-3} М ?

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.77\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}=0.10\text{В}; \quad [\text{TiO}^{2+}]=[\text{H}^+]=1\text{М}.$$

8. Рассчитайте значение ΔE реакции взаимодействия сульфат- и сульфид- ионов с образованием серы в первоначальный момент времени после смешения BaSO_4 , MnS и S в водном растворе ($\text{pH}=7$). Почему в действительности иная реакция не идет?

$$E^{\circ}_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}} = 0.149\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{S}_{(\text{ТВ})}/\text{S}^{2-}} = -0.476\text{В},$$

$$\text{PP}(\text{MnS}) = 2.51 \cdot 10^{-13}, \quad \text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1.05 \cdot 10^{-10}$$

9. Sn^{2+} образует с Cl^- -ионами устойчивый комплекс SnCl_4^{2-} . Fe^{2+} не образует такого комплекса. В растворе, содержащем Sn^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}_{(\text{ТВ})}$, $\text{Sn}_{(\text{ТВ})}$ и Cl^- - были зафиксированы следующие равновесные концентрации:

$$[\text{SnCl}_4^{2-}] = 0.040\text{М}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.60\text{М}, \quad [\text{Cl}^-] = 0.90\text{М}. \text{ Определите } K_{\text{уст}}(\text{SnCl}_4^{2-}).$$

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{ТВ})}} = -0.136\text{В}; \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{ТВ})}} = -0.44\text{В}$$

10. Для растворения Cu , Ag , Au используют раствор KCN . В случае Ag и Au через раствор необходимо продувать воздух. В случае Cu - не нужно. В чем причина растворения этих благородных металлов и наблюдаемого при этом отличия между Cu и Ag с Au . Ответ обоснуйте расчетами. Справочные данные возьмите из книги Алимарин И.П., Ушакова И.Н. Справочное пособие по аналитической химии, 1977, табл. 28, 29.

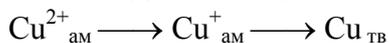
$$0.153 \quad 0.521$$



$$\beta_2(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+) = 7.41 \cdot 10^{10}, \quad \beta_4(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 4.68 \cdot 10^{12}$$

Записать диаграмму Латимера для аммиачных растворов Cu^{2+} и Cu^+ ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{NH}_3] = 1\text{М}$). Сопоставить полученную диаграмму с приведенной выше, а также с аналогичной диаграммой для растворов в жидком аммиаке:

$$0.44 \quad 0.36$$



Как меняется устойчивость $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$ в этих трех растворах?

11. Постройте по данным задач ???????? в зависимости от pH . С чем связаны наблюдаемые отличия?

$$E^{\circ}_{\text{HNO}_2/\text{NH}_4^+} = 0.864\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{N}_2} = 1.24\text{В}, \quad E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 0.94\text{В}.$$

Постройте часть диаграммы вольтэквивалент-степень окисления ($nE^{\circ} - n$) для азота в кислой среде ($\text{pH}=0$) по приведенным данным.

На основании диаграммы (без проведения расчетов) определить, будет ли диспропорционировать в этих условиях HNO_2 .

12. В каком интервале pH ионы Fe^{2+} будут окисляться до Fe^{3+} нитрат-ионами?

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.771\text{В}$$

13. Построить диаграмму преобладающих форм (E-pH) для равновесия $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для справки: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $\text{pK}_a^{\text{I}} = 0.6$, $\text{pK}_a^{\text{II}} = 1.7$

H_2SO_3 : $\text{pK}_a^{\text{I}} = 1.8$, $\text{pK}_a^{\text{II}} = 7.2$

для полуреакции $2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 0.705\text{В}$

Реакцией разложения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде пренебречь. 0 построении диаграмм E-pH см.[1, 2].

СЕМИНАР № 16

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

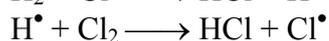
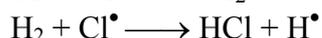
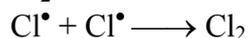
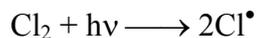
Задачи, решаемые кинетикой и термодинамикой. Реагенты и продукты реакции. Скорость реакции (средняя, истинная). Закон действующих масс. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Константа скорости. Размерность константы скорости. Молекулярность и порядок реакции. Способы определения порядка реакции. Катализ (гомогенный, гетерогенный, положительный отрицательный). Решение задач.

Литература

[1, 2, 10, 11, 13]

Задания для подготовки к семинару

1. Перечислите факторы, от которых зависит скорость химической реакции.
2. Каков физический смысл константы скорости реакции?
3. Каков физический смысл энергии активации?
4. Как объяснить с теории позиции активного комплекса увеличение скорости гомогенной реакции в присутствии катализатора?
5. Какова размерность k (константы скорости) для реакции нулевого, первого и второго порядков?
6. Как изменятся величины k реакций нулевого, первого и второго порядков при переходе от одной размерности концентрации к другой (от моль/см³ к моль/л)?
7. Для каких реакций концентрация исходного вещества всегда линейно уменьшается со временем?
8. Как изменится угол наклона кривых на графике $\lg k - 1/T$ при переходе от реакции с малыми энергиями активации к реакциям с большими?
9. При фотохимическом синтезе хлорида водорода происходящий процесс можно записать следующими уравнениями реакций:



В результате каких реакций происходит обрыв цепи?

10. Вычислите энергию активации при реакции, скорость которой при повышении температуры от 27°C до 37°C возрастает точно в два раза.

11. Константа скорости реакции первого порядка в газовой фазе

$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ при 320°C равны $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какой процент SO_2Cl_2 распадается при нагревании его в этих условиях в течении 90 минут?

12. Вычислите температурный коэффициент, если при повышении температуры системы на 80°C скорость реакции возросла в 3000 раз.
13. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.5. При какой температуре следует проводить реакцию, чтобы уменьшить скорость реакции, проводимой при 50°C в 10 раз?
14. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы образование оксида азота (IV) по реакции: $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ ускорило в 1000 раз?

СЕМИНАР № 17

СТРОЕНИЕ АТОМА И МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Строение атома, модель Резерфорда. Рентгеновские и оптические спектры. Волновая природа электрона. Уравнение Шредингера для атома водорода. Главное квантовое число. Возбужденные состояния атома водорода. Орбитальный и магнитный моменты, спин электрона. Расчет максимальной емкости уровней и подуровней в атоме. Правила заполнения их электронами. Принцип Паули. Правило Хунда. Периодическая система элементов. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность. Атомные и ионные радиусы. Изменение этих свойств в периодах и подгруппах периодической системы. Ковалентная связь. Ковалентный радиус. Теория валентных связей. Два способа образования ковалентной связи. Гибридизация орбиталей. Типы гибридизации и пространственная конфигурация молекул и ионов. Теория Гиллеспи – отталкивание электронных пар валентной оболочки. Строение ионов и молекул типа AX_n . Валентные углы. Искаженные структуры.

Литература

[1, 2, 5, 6, 11, 12, 15(т.2)]

Задания для подготовки к семинару

1. Рассмотрите применимость терминов локализация, делокализация, насыщенность, направленность для различных типов химической связи.
2. Как тип химической связи влияет на такие свойства веществ, как твердость, ковкость, прочность, температура плавления и т.д.?
3. Чем определяется значение координационного числа атомов в соединениях с различным характером связи?
4. Чем объяснить близость температур кипения азота (-196), кислорода (-183), фтора (-188). Почему они отличаются от температуры кипения хлора (-34)?
5. Как изменится вклад ионного взаимодействия в химическую связь в рядах: а) $\text{LiCl}-\text{BeCl}_2-\text{BCl}_3$ б) $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}$?
6. Рассчитайте максимальную емкость s-, p-, d-, f- орбиталей в атоме.
7. Сопоставьте радиусы следующих ионов и атомов:
а) F, Cl, Br
8. Сколько различных наборов квантовых чисел возможно для электронов, имеющих $n=1$; $n=3$ и $l=2$; $n=2$ и $l=0$; $n=3$ и $l=0$?
9. Объясните факт существенного различия энергий ионизации атомов Au и Cs, имеющих на внешнем энергетическом уровне по 1 электрону.

10. Какими координационными полиэдрами может быть описано строение молекулы в зависимости от количества связей и неподеленных электронных пар? Как они ориентированы друг относительно друга?
11. Почему молекула BeCl_2 линейна, а H_2O - угловая?
12. Как изменяется пространственная конфигурация молекул и ионов в парах
13. Валентные углы в молекуле COCl_2 имеют значения 111.3 и 124.3. Какое из них относится к углу Cl-C-Cl, а какое - к O-C-Cl?

СЕМИНАР 18

СТРОЕНИЕ АТОМА И МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (продолжение)

Молекулярные орбитали двухатомных молекул. Гомо- и гетероядерные молекулы. Окраска и магнитные свойства молекул. Трехатомные линейные молекулы. Кратность ковалентной связи. σ - и π -связывание. Энергия и длина, полярность и поляризуемость связи. Дипольный момент.

Ионная связь. Энергия ионной связи. Энергия кристаллической решетки: теоретический расчет и экспериментальное определение. Металлическая связь. Кристаллические вещества с ковалентным типом связи. Зонная модель твердого тела. Металлы, неметаллы, полупроводники. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие. Ван-дер-Ваальсовы радиусы. Водородная связь.

Направленность, полярность и энергия различных типов химической связи. Поляризуемость и поляризующая способность. Влияние природы связи на физические свойства материала (твердость, ковкость, прочность, температура плавления, электропроводность).

Литература

см. семинар 17.

Задания для подготовки к семинару

СЕМИНАР 19

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ О НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

ПРИНЦИП РАБОТЫ С АВТОМАТИЗИРОВАННЫМИ ПОИСКОВЫМИ СИСТЕМАМИ.

Беседа о курсовой работе: основные требования к содержанию и оформлению работы, защита курсовой работы, правила подготовки устного доклада, оценка курсовой работы (рейтинг), самостоятельный выбор методики проведения синтеза и способов идентификации и исследований темами (организация системы связи и сеанса доступа, основная терминология - документ, форматное поле, текстовый параграф, режимы "Поиск", "Чтение". Простейшие правила составления запросов: операторы и операнды, ключевые слова, пополнение словаря, усечения и ограничения "корня". Поиск по разным форматным полям. Корректировка запросов в режиме диалога. Язык запроса. Примеры проведения сеанса связи с БД МЦНТИ "Сверхпроводимость" и БД ВИНТИ "Химия".

Литература

СЕМИНАР № 20

ПОДГРУППА ГАЛОГЕНОВ

Электронное строение атомов, изменение ковалентных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, энергии гидратации ионов. Химическая связь в простых веществах, изменение параметров связи (энергия, длина, поляризуемость, теплота испарения). Фазовые (P-T) диаграммы простых веществ. Растворимость в различных растворителях. Гомолитический и гетеролитический пути разрыва связи в молекулах галогенов. Протекание реакций с участием галогенов по радикальному механизму; инициирование гетеролитического разрыва связи галоген-галоген; реакции диспропорционирования. Химические свойства галогенов.

Изменение окислительной активности, взаимодействие с водородом, серой, фосфором, водой. Диспропорционирование в водных растворах, условия смещения равновесия. Вытеснение галогенов друг другом из соединений. Методы получения галогенов в промышленности и в лаборатории. Использование их при химическом синтезе.

Низшие степени окисления галогенов. Галогеноводороды. Галогениды металлов и неметаллов. Межмолекулярное взаимодействие в галогеноводородах, физические свойства. Сила и окислительно-восстановительная способность кислот. Процессы автопротолиза. Методы получения галогеноводородов.

Литература

[1, 5, 11, 12, 14, 15, (т.2), 22, 34]

Задания для подготовки к семинару

1. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:

- | | |
|---|--|
| 1) $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ | 2) $KBr + Cl_2 \rightarrow$ |
| 3) $KBr + H_2SO_4(\text{конц}) \rightarrow$ | 4) $KI + H_2SO_4(\text{конц}) \rightarrow$ |
| 5) $Br_2 + AgNO_3 \rightarrow$ | 6) $CaOCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ |
| 7) $KI + I_2(p-p) \rightarrow$ | 8) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$ |
| 9) $H_2S + I_2 \rightarrow$ | 10) $HI + FeCl_3 \rightarrow$ |

2. Какое геометрическое строение с точки зрения модели Гиллеспи имеют ионы: SF_2 , XeF_2 , IF_2 , BF_3 , PF_3 , ClF_3 , PF_5 , IF_5 , SF_6 , CCL_4 , PF_6 , AsF_4 ?

3. Определите степень ионности связи Н-Г в молекулах галогеноводородов по формуле: $V = M_{\text{эксп}} / 4 * g * l$, где: l-длина связи Н-Г, а M-экспериментально измеренный дипольный момент:

	$l, \text{Å}$	$M_{\text{эксп}}, D$
HF	1,00	1,91
Hcl	1,27	1,04
Hbr	1,41	0,79
HI	1,62	0,38

Объясните полученные результаты.

4. Определите энергии связи Н-Г в молекулах галогеноводородов, если известны энергии диссоциации молекул I_2 и $Hf(HG)$ и $E_{\text{св}}(HF) = 562 \text{ кДж/моль}$.

	$E_{\text{дис}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_f, \text{кДж/моль}$
HF	158	-269

HCl	243	-92
HBr	192	-36
HI	150	+26

Объясните полученные результаты.

5. Пользуясь приведенными ниже термодинамическими данными, рассчитайте энергии кристаллических решеток NaГ. Объясните полученные результаты.

$\Delta H_{\text{возг}}(\text{Na})=92$ кДж/моль, $I(\text{Na})=5,14$ эВ, $r_{\text{Na}}=0,95^\circ$

r	$r_r, \text{ \AA}$	$\Delta H_f(\text{NaГ}), \text{ кДж/моль}$	$\Delta E_{\text{срод}}(\Gamma), \text{ кДж/моль}$
F	1,36	-569	335
Cl	1,81	-410	356
Br	1,93	-360	335
I	2,16	-287	306

Проверьте полученные данные теоретическим расчетом (постоянная Маделунга А для решеток типа NaCl равна 1,75). Применима ли модель для описания галогенидов щелочных металлов?

6. Степень диссоциации HF в 0,1 Н водном растворе составляет 9%. Оцените величину константы диссоциации HF и сопоставьте ее с аналогичным показателем для раствора в пиридине (10). Объясните полученный результат.

7. Оцените рН 0,02 М раствора HCl в этиловом спирте ($K(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1,0 \cdot 10^{19}$).

Что имеют в виду, когда говорят о рН неводных растворов?

8. Определите, происходит ли окисление иодид-ионов железом (III) в кислой среде. Каково максимальное значение рН, при котором возможна эта реакция?

Окисляет ли Fe(III) другие ионы г?

9. Рассчитайте константу равновесия реакции между раствором Br₂ и KI в водном растворе.

СЕМИНАР № 21

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Строение кислородных соединений галогенов (оксиды, катионные и анионные формы). Окислительно - восстановительные свойства. Процессы диспропорционирования в водных растворах. Кислородные кислоты галогенов: кислотны - основные и окислительно - восстановительные свойства, зависимость окислительно - восстановительных потенциалов от рН. Диаграммы Фроста для галогенов в водных растворах (диаграммы пЕ - степень окисления). Сопоставление свойств кислот в ряду HClO-HClO₄ и производных разных галогенов (кислотные свойства, термодинамическая и кинетическая устойчивость). Вторичная периодичность.

Межгаллоидные соединения: состав и строение. Процессы автоионизации, катионные и анионные формы. Гомо- и гетероатомные полигалогенид-ионы. Химические свойства межгаллоидных соединений, окислительно-восстановительные свойства, процессы диспропорционирования и гидролиза. Изоэлектронные аналоги межгаллоидных соединений.

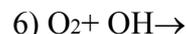
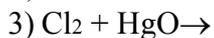
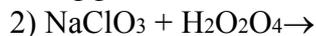
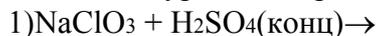
Качественные реакции на галогены (экстракция, образование соединений включения). Реакции на галогенид-ионы (осаждение малорастворимых солей Ag(I) и Pb(II)).

Литература

см. семинар №20

Задание для подготовки к семинару

1. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:



2. Используя термодинамические данные, определите и сравните температуры разложения галогенатов Na. Объясните наблюдаемую закономерность.

Соединение	ΔH_f , Дж/моль	ΔS , Дж/моль, К
$\text{NaClO}_3(\text{куб})$	-338	+223
$\text{NaBrO}_3(\text{куб})$	-343	+131
$\text{NaIO}_3(\text{ромб})$	-480	+135

3. Сравните интервалы pH, в которых ион ClO_3^- является окислителем для ионов I^- , Br^- , Cl^- . Объясните наблюдаемые различия, выделите интервалы селективности. Можно ли это сделать для иона ClO^- ?

$E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = +0,63\text{В}$

$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = +0,89\text{В}$ (для pH=14)

$E^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = +1,396\text{В}$

$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,087\text{В}$

$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,535\text{В}$

4. Пользуясь правилом Полинга, рассчитайте значения ступенчатых $K_{\text{дисс}}$ для иодной кислоты H_5IO_6 . Определите величину pH 1% и 1М растворов $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, Na_4HIO_6 .

5. Оцените температурные интервалы, в которых возможно протекание реакций диспропорционирования: $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$. Объясните полученные результаты.

Соединение	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль К
KCl	-437	+82
KClO_3	-399	+143
KClO_4	-433	+151
KBr	-393	+96
KBrO_3	-358	+149
KBrO_4	-288	+170
KI	-331	+104
KIO_3	-500	+151
KIO_4	-508	+158

6. Используя данные диаграммы ClO_3^- +1,037В ClO^- +1,29В Cl^- и приведенные ниже величины, определите температурный интервал, в котором возможно осуществление реакции: $3\text{ClO}^-(\text{p-p}) \rightarrow \text{ClO}_3^-(\text{p-p}) + 2\text{Cl}^-(\text{p-p})$. Объясните, почему для проведения реакции необходимо нагревание.

$\Delta H_f(\text{NaCl}) = -412$ кДж/моль

$\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl}) = +5$ кДж/моль

$\Delta H_f(\text{Na p-p}) = -240$ кДж/моль

$\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaClO}_3) = -350$ кДж/моль

$\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaClO}_3) = +23$ кДж/моль

$\Delta H_f(\text{Cl p-p}) = -93$ кДж/моль

СЕМИНАР № 22

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ (S, Se, Te, Po)
(БЕСКИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ)

Положение в периодической системе. Электронные конфигурации внешних и предвнешних оболочек. Изменение размеров атомов и ионов в группе. Потенциалы ионизации. Электроотрицательности.

Формы существования в природе. Распространенность и изотопный состав.

Свободные элементы. Кристаллическое строение. Тенденция к образованию многоатомных и полимерных гомоатомных молекул. Процессы, протекающие при плавлении элементов и при испарении их из расплава.

Химические свойства. Переход от металлических к неметаллическим свойствам. Гомоатомные катионы и анионы. Соединения с водородом, отличие серы (полисульфаны). Уменьшение термодинамической устойчивости. Соединения молекул. Сравнение свойств кислот в водных растворах.

Халькогениды элементов. Сульфиды: ионные сульфиды, сульфиды неметаллов, нестехиометрические сульфиды. Дисульфиды, полисульфиды. Селениды, теллуриды, нестехиометрия халькогенидов.

Галогениды. Фториды S, Se, Te. Изомерия, строение молекул, свойства. Хлориды S, Se, Te. Катионы (Scl₃). Комплексные хлориды. Дихлорсульфаны. Полиатомные катионы ((S7I), (S7Br), (Se7I)). Соединения серы с иодом. Оксогалогениды. Тионилхлорид. Сульфурилхлорид.

Литература

[1,15 (т.2)]

Задание для подготовки к семинару

1. Годовой сток Волги составляет 50 км³. Сколько потребуется времени, для того чтобы набрать количество воды, необходимое для растворения 1 мг HgS (PP=1,4*10⁴⁵)?
2. При нормальных условиях в 1 объеме воды растворяется x объемов сернистого газа SO₂. Вычислите рН образовавшегося раствора. Недостающие данные возьмите из справочника.
3. При нормальных условиях в 1 объеме воды растворяется 4,65 объемов H₂S. Вычислите рН образовавшегося раствора. Недостающие данные возьмите из справочника.
4. Укажите геометрические формы следующих ионов и молекул.
S₂O, S₂F₂, S₂F₄, SF₂, SOCl₂, SOF₂, SeCl₂
5. Осуществите химические превращения:
BaSO₄ → H₂S → Na₂S₂O₃ → Na₂SO₃
CaSO₄ → S → SOCl₂ → K₂S₂O₇
FeS₂ → H₂SO₄ → H₂S₂O₈ → Na₂S₂O₃
CuFeS₂ → CuSO₄*5H₂O → CuS → Na₂S₄O₆
Na₂SO₄*10H₂O → Na₂S₂O₇ → Na₂S₂O₈
6. Дипольный момент молекулы H₂S равен 0,94 D. Дипольный момент связи H-S составляет 0,68 D. Вычислите угол между связями H-S-H в молекуле.
7. Дипольный момент связи H-S равен 0,68D. Вычислите дипольный момент молекулы H₂S. Недостающие данные возьмите из справочника.
8. Дипольный момент молекулы H₂Se равен 0,94D. Угол между связями H-Se-H в молекуле равен 91°. Вычислите дипольный момент связи H-Se.
9. Дипольный момент связи H-Se равен 0,17D. Вычислите дипольный момент молекулы H₂Se. Недостающие данные возьмите из справочника.

10. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение FeS ($K_{sp}=3,4 \cdot 10^{-17}$) из кислого раствора 0,01 М FeSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,7.
11. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение FeS ($K_{sp}=3,4 \cdot 10^{-17}$) из раствора 0,001 М FeSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,8.
12. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение FeS ($K_{sp}=3,4 \cdot 10^{-17}$) из раствора 0,1 М FeSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,6.
13. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение MnS ($K_{sp}=1,1 \cdot 10^{-13}$) из раствора 0,001 М MnCl₂ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,8.
14. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение MnS ($K_{sp}=1,1 \cdot 10^{-13}$) из раствора 0,01 М MnCl₂ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,7.
15. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение MnS ($K_{sp}=1,1 \cdot 10^{-13}$) из раствора 0,1 М MnCl₂ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,6.
16. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение CoS ($K_{sp}=1,8 \cdot 10^{-20}$) из раствора 0,001 М CoSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,8.
17. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение CoS ($K_{sp}=1,8 \cdot 10^{-20}$) из раствора 0,01 М CoSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,7.
18. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение CoS ($K_{sp}=1,8 \cdot 10^{-20}$) из раствора 0,1 М CoSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,6.
19. Вычислите значение pH, при котором начнется осаждение NiS ($K_{sp}=9,3 \cdot 10^{-22}$) из раствора 0,001 М NiSO₄ при действии сероводорода, если степень диссоциации соли равна 0,8.
20. Определите pH, при котором осадок FeS ($K_{sp}=3,4 \cdot 10^{-17}$) начнет растворяться (концентрация $[Fe^{2+}]$ в растворе превысит $10^{-6} M$) при добавлении соляной кислоты.
21. Определите pH, при котором осадок ZnS ($K_{sp}=7,9 \cdot 10^{-24}$) начнет растворяться (концентрация $[Zn^{2+}]$ в растворе превысит $10^{-6} M$) при добавлении соляной кислоты.
22. Определите pH, при котором осадок MnS ($K_{sp}=1,1 \cdot 10^{-13}$) начнет растворяться (концентрация $[Mn^{2+}]$ в растворе превысит $10^{-6} M$) при добавлении соляной кислоты.
23. Определите pH, при котором осадок CoS ($K_{sp}=1,8 \cdot 10^{-20}$) начнет растворяться (концентрация $[Co^{2+}]$ в растворе превысит $10^{-6} M$) при добавлении соляной кислоты.
24. Определите pH, при котором осадок NiS ($K_{sp}=9,3 \cdot 10^{-22}$) начнет растворяться (концентрация $[Ni^{2+}]$ в растворе превысит $10^{-6} M$) при добавлении соляной кислоты.

25. Какова должна быть концентрация ионов H^+ в растворе, содержащем 10^{-3} моль/л $Pb(NO_3)_2$ (степень диссоциации соли = 0,7), чтобы при пропускании в этот раствор сероводорода не выпадал осадок PbS ($K_{sp}=8,7 \cdot 10^{-29}$).

СЕМИНАР № 23

Кислородные соединения элементов главной подгруппы

VI группы

Оксиды. Низшие оксиды. Циклические монооксиды (SO) и диоксиды (S_2O, S_2O_2, SO). Монооксиды Se, Te, Po.

Диоксиды. Строение (изменение от молекулярной структуры SO_2 (К.Ч.=2) через цепные полимеры SeO_2 (К.Ч.=3) и слои TeO_2 (К.Ч.=4) до трехмерных структур PoO_2 (К.Ч.=3). Изменение химических и физических свойств.

Триоксиды. Изменение устойчивости в ряду. Полиморфизм. Взаимодействие с водой. Изменение химических и физических свойств. Процессы каталитического окисления SO_2 (гетерогенный и гомогенный катализ). Летучие пероксиды серы.

Кислородные кислоты. Особенность серы (существование тиосерной ($H_2S_2O_3$), пероксомonosерной (H_2SO_5), пероксодисерной ($H_2S_2O_8$), дитионовой ($H_2S_2O_6$), политионовых ($H_2S_{n+2}O_6$), дисернистой ($H_2S_2O_5$) и дитионистой ($H_2S_2O_4$) кислот. Свойства и строение указанных кислот.

$H_2SO_3-H_2SeO_3-H_2TeO_3-PoO(OH)_2$. Равновесие при растворении диоксидов в воде. Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду. Соли. Гидролиз.

$H_2SO_4-H_2SeO_4-H_2TeO_6$. Получение. Строение молекул, сравнение силы кислот. Изменение окислительной способности. Равновесие в безводной H_2SO_4 .

Литература

(1, 15(т.2))

Задания для подготовки к семинару

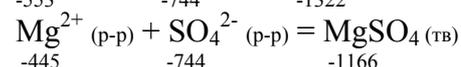
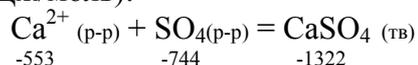
1. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 1г $BaSO_4$ ($K_{sp}=1,8 \cdot 10^{-10}$)?
2. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 1г $BaSO_3$ ($K_{sp}=8,0 \cdot 10^{-7}$)?
3. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 5г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($K_{sp}=3,7 \cdot 10^{-5}$)?
4. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 1г $PoSO_4$ ($K_{sp}=1,7 \cdot 10^{-8}$)?
5. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 2г $Po(SO_4)_2$ ($K_{sp}=2,6 \cdot 10^{-7}$)?
6. Химические цепочки:
 $HgS \rightarrow K_2(HgS_2) \rightarrow MnS_2O_6 \rightarrow H_2S$
 $Bi_2O_3 \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow SO_2Cl_2$
 $As_2S_3 \rightarrow SO_3 \rightarrow S_2Cl_2 \rightarrow SCl_2$
 $PbS \rightarrow PbSO_4 \rightarrow SF_6$
 $PbS \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$

+

7. Дипольный момент связи S-O равен 1,60 D. Вычислите дипольный момент молекулы SO₂. Недостающие данные возьмите из справочника.

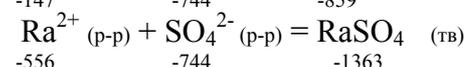
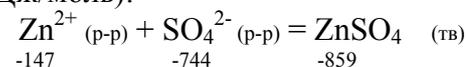
8. Дипольный момент молекулы SeO₂ равен 2,70 D. Дипольный момент связи Se- равен ?????????????? 1л 0,05 M раствора BaCl₂? Недостающие данные возьмите из справочника.

9. Определить направление протекания следующих химических реакций (под формулами приведены значения ΔG образования ионов и соединений, кДж/моль):



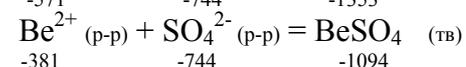
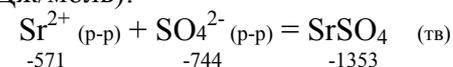
Определите ПР труднорастворимой соли.

15. Определить направление протекания следующих химических реакций (под формулами приведены значения ΔG образования ионов и соединений, кДж/моль):



Определите ПР труднорастворимой соли.

16. Определить направление протекания следующих химических реакций (под формулами приведены значения ΔG образования ионов и соединений, кДж/моль):



Определите ПР труднорастворимой соли.

17. В 1г металлического радия в 1 секунду распадается $3,7 \cdot 10^{10}$ атомов с испусканием α-частиц. Определите, сколько α-частиц будет зафиксировано счетчиком Гейгера при измерении радиоактивности сухого осадка, полученного выпариванием 0,1мл насыщенного раствора RaSO₄ (ПР= $4,3 \cdot 10^{-11}$).

18. Сколько грамм осадка выпадет при добавлении к 1л насыщенного раствора Na₂(SO₄)₃ (ПР= $3,0 \cdot 10^{-5}$) 3л насыщенного раствора BaC₂O₄ (ПР= $1,1 \cdot 10^{-7}$)?

19. В 1г металлического радия в 1 секунду распадается $3,7 \cdot 10^{10}$ атомов с испусканием α-частиц. Определите, сколько α-частиц будет зафиксировано счетчиком Гейгера при измерении радиоактивности сухого осадка, полученного выпариванием 0,1мл насыщенного раствора RaSO₄ (ПР= $4,3 \cdot 10^{-11}$), содержащего 0,0001 M Na₂SO₄

20. Предельно допустимая удельная активность Ra для человека в воде составляет $3,7 \cdot 10^3$ Бк/л (Бк- беккерель равен 1 распаду в 1 с). Необходимо определить:

а) достаточно ли будет для очистки воды осадить RaSO₄ (ПР= $4,3 \cdot 10^{-11}$), (в 1г металлического радия в 1 секунду распадается $3,7 \cdot 10^{10}$ атомов)?

б) если недостаточно, то какую концентрацию осадителя SO₄²⁻ следует взять для понижения содержания Ra в воде до допустимых значений?

2+

2-

СЕМИНАРЫ № 24, 25

АЗОТ. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Положение азота в периодической системе. Строение электронной оболочки атома. Возможные степени окисления. Валентные состояния атома азота. Типы гибридизации.

Элемент азот. Распространенность в земной коре. Минералы. Молекула N_2 , ее электронное строение (по методам ВС и МО). Прочность связи. Кратность связи.

Химическая активность. Взаимодействие азота с простыми веществами. Нитриды. Типы соединений (ковалентные, ионные, с металлической связью). Молекула N_2 как лиганд. Нитрогениальные комплексы. Атомарный азот.

Водородные соединения азота. Аммиак. Получение. Строение молекулы. Аммиак как лиганд, донорная способность. Процессы, протекающие при растворении в воде. Восстановительные свойства. Окисление NH_3 (каталитическое и некаталитическое). Соли аммония, их гидролиз, термическая устойчивость. Жидкий аммиак как неводный растворитель.

Гидразин N_2H_4 . Получение. Строение молекулы. Донорные свойства. Равновесия в водных растворах. Окислительно-восстановительные свойства.

Гидроксиламин NH_2OH . Получение. Строение молекулы. Донорные свойства. Равновесия в водных растворах. Окислительно-восстановительные свойства.

Азотистоводородная кислота NH_3 . Синтез. Строение молекулы. Окислительно-восстановительные свойства. Соли - азиды. Применение.

Сравнение свойств (кислотно-основных и окислительно-восстановительных) в ряду NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NH_3 . Взаимные переходы между соединениями.

Оксиды. Закись азота N_2O . Получение. Строение молекулы. Степени окисления атомов азота. Химические свойства.

Монооксид азота NO . Электронное строение молекулы (метод МО). Парамагнетизм молекулы. Димеризация. Окисление NO . Комплексы NO .

N_2O_3 . Получение. Процессы, протекающие при растворении в воде. Химические свойства.

NO_2 . Строение молекулы. Димеризация. Процессы, протекающие при растворении в воде в зависимости от температуры. Окислительно-восстановительные свойства. NO_2 как неводный растворитель.

N_2O_4 . Строение молекулы. Равновесие $N_2O_4 : 2 N_2O$. Автоионизация в жидком N_2O_4 . Использование для синтеза безводных нитратов металлов.

Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду $N_2O - N_2O_5$.

Кислоты. Азотноватистая кислота $H_2N_2O_5$. Получение. Строение молекулы. Соли.

Азотистая кислота HNO_2 . Получение. Строение молекулы. Изомеризация. Диспропорционирование. Окислительно-восстановительные свойства. Соли - нитриты. Комплексные соединения, образованные лигандом NO_2 .

Азотная кислота HNO_3 . Лабораторный и промышленный способы получения. Строение молекулы. Свойства. Окислительные свойства HNO_3 ,

Зависимость от концентрации. Комплексные соединения, образованные лигандом NO₃. Нитраты. Термическая устойчивость H₃NO₄. Ортонитраты. Сравнение кислотных и окислительных свойств HNO₂ и HNO₃.

Литература

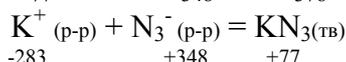
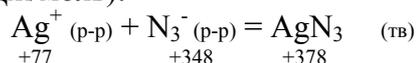
(1, 15(т.2). 23);

Задание для подготовки к семинарам

1. При нормальных условиях в 1 л воды растворено 700 объемов аммиака. Вычислите pH образовавшегося раствора. Недостающие данные возьмите из справочника.
2. Укажите геометрическую форму следующих ионов и молекул: NO₂⁺, NO₂, NO₂^o, NO₃⁻, N₂O₄, NH₄⁺.
3. Вычислите кратность связей для ионов и молекул NO, NO⁺, NO⁻.
4. Химические цепочки:

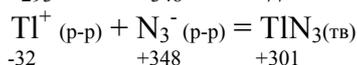
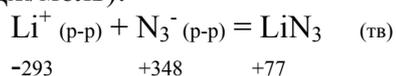
$$\text{NaN}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaN}_3$$

$$\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$$
5. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 1г Pb(N₃) (ПР=2,6 * 10⁻⁸)? Вычислите концентрацию растворенного азота.
6. Сколько литров воды необходимо для полного растворения 1г AgN₃ (ПР=2,9 * 10⁻⁹)? Вычислите концентрацию растворенного азота (в ат. %).
7. Дипольный момент связи N-O равен 0,41 D. Вычислите дипольный момент молекулы NO₂. Недостающие данные возьмите из справочника.
8. Дипольный момент молекулы NO₂ равен 0,32 D. Дипольный момент связи N - O равен 0,41 D. Определите угол между связями O- N -O.
9. Дипольный момент молекулы NO₂ равен 0,32 D. Вычислите дипольный момент связи N-O. Недостающие данные возьмите из справочника.
10. В молекуле N₂O₄ угол между связями O - N - O составляет 126°. Дипольный момент связи N-O равен 0,41 D. Вычислите дипольный момент молекулы N₂O₄.
11. Определить направление протекания следующих химических реакций (под формулами приведены значения ΔG образования ионов и соединений, кДж/моль):



Определите ПР труднорастворимой соли.

12. Определить направление протекания следующих химических реакций (под формулами приведены значения ΔG образования ионов и соединений, кДж/моль):



Определите ПР труднорастворимой соли.

13. Вычислите объем газа (при нормальных условиях), образующегося при термическом разложении соли, полученной после выпаривания 2л насыщенного раствора Pb(N₃) (ПР=2,6 * 10⁻⁹).

+

14. Вычислите рН раствора, образующегося в результате полного поглощения в 0,5 л воды газообразных продуктов термического разложения соли, полученной выпариванием 3л насыщенного раствора $MgNH_2PO_4$ ($PP=2,5 \cdot 10^{-13}$).
15. Вычислите рН раствора, образующегося в результате полного поглощения в 1,5 л воды газообразных продуктов термического разложения соли, полученной выпариванием 3л насыщенного раствора $MgNH_4PO_4$ ($PP=2,5 \cdot 10^{-13}$).
16. К 1 л насыщенного раствора $(NH_4)_2IrCl_6$ ($PP=3,0 \cdot 10^{-5}$) прибавили избыток концентрированного раствора щелочи, при этом выделился газ и выпал осадок. Выделившийся газ пропустили над нагретым оксидом меди. Определите количество образовавшегося при этом газообразного продукта. Определите количество выпавшего осадка $Ir(Cl)_4$ ($PP=1,6 \cdot 10^{-13}$).
17. При взрыве 11,25 г соединения азота с другим элементом, имеющего теплоту образования 115 кДж/моль, выделилось 21,56 кДж теплоты. Образовавшуюся при этом смесь газов пропустили через контактный аппарат и продукт реакции поглотили в 10 л воды. В результате ее рН повысился до 10,82. Определите и предложите его строение.

СЕМИНАРЫ № 26, 27

ФОСФОР. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

Положение фосфора и азота в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Строение атомов, сопоставление свойств соединений и простых веществ.

Получение соединений фосфора. Типы гибридизации в соединениях фосфора и азота. Причины стабилизации фосфора в кислородосодержащих соединениях.

Строение и свойства фосфорных кислот. Сопоставление оксидов и кислот азота и фосфора. Соли фосфорных кислот - гидролиз, устойчивость в различных средах кальциевых и серебряных солей. Термическая устойчивость фосфатов. Первые представления об изополи- и гетеро- полисоединениях.

Литература

(15 (т.2), 16)

Задание для подготовки к семинарам

- Сравните значения радиусов, энергии ионизации и сродства к электрону для атомов фосфора и азота. Чем объясняется различие в указанных константах? Чем можно объяснить различия в химии азота и фосфора?
- Напишите схему гидролиза солей NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 , $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_4P_2O_7$. Оцените рН 0,1 М растворов.
- Приведите схему термического разложения фосфатов: Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $NaNH_4HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$.
- Как изменяется устойчивость оксоанионов по ряду: ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ?
- Объяснить увеличение валентных углов в ряду галогенидов P(III): PF_3 ($97,8^\circ$), PCl_3 ($101,3^\circ$), PBr_3 ($101,5^\circ$), PI_3 (102°).
- Какое количество тепла выделится при превращении 1 кг белого фосфора в красный?

7. Растворимость AgPO_4 в воде при 20°C равна $0,0065$ г/л. Рассчитайте величину ПР этой соли.
8. Определите стандартную энтальпию образования пентахлорида фосфора, исходя из уравнений реакций:
 $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_3 + 554,0 \text{ кДж}$
 $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5 + 137,4 \text{ кДж}$
9. Растворимость Ag_3PO_4 в воде при 20°C равна $0,0065$ г/л. Рассчитайте величину ПР этой соли.
10. Определите возможности протекания реакции:
 $\text{P}_2\text{O}_5(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{PH}_3(\text{г}) + 4\text{O}_2(\text{г})$
 при стандартных условиях, если
- | | $\text{P}_2\text{O}_5(\text{тв})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | PH_3 | $\text{O}_2(\text{г})$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------|------------------------|
| $\Delta_f^\circ \text{H}$, ккал/моль | -370 | -68,3 | +4,1 | 0 |
| S° , кал/моль К | 32,5 | 16,75 | 50,4 | 49,01 |
11. При растворении $14,2$ г Na_2HPO_4 в избытке воды выделяется $2,36$ кДж теплоты, а при растворении $35,8$ г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в том же количестве воды поглощается $9,51$ кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию гидратации Na_2HPO_4 .
12. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4$
13. $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$
14. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
15. $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4$

СЕМИНАРЫ №29, 30 УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ. БОР.

Положение элементов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Устойчивость гомоцепей -Э-Э-. Диагональное сходство В и Si. Основные типы гибридизации орбиталей в соединениях С, В и Si (водородных, галоген- и кислород-содержащих). Сравнительная характеристика соединений С, В и Si (с примерами).

Углерод. Окись углерода СЩ - строение, координация в карбонилах, состав и свойства карбониллов. Восстановительные свойства СО. CO^{2-}_3 -строение, устойчивость карбонатов.

Кремний. Строение и гидролиз силикатов. Полимеризации; оловые и оксо-мостики. Коллоидные растворы.

Бор. Гидролиз галогенидов. Борная кислота, получение из буры. Эфиры борной кислоты, усиление кислотных свойств. Бораны. Строение и свойства. Азотные соединения бора.

Литература

(1, 15, 16);

Задания для подготовки к семинару

1. Как меняется геометрия молекул по ряду CF_4 , COF_2 , CO_2 ?
2. Каков характер связи и механизм образования $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ и $[\text{BF}_4]^-$?
3. Как можно получить H_2SiF_6 ? Какими свойствами она обладает? Какова геометрия и тип гибридизации орбиталей Si в $[\text{SiF}_6]^-$?

4. Напишите примерную схему реакции гидролиза $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$. Как влияет на равновесие этой реакции добавление NH_4Cl , CO_2 ?
5. Как построена коллоидная частица раствора кремниевой кислоты?
6. Какой оксид - CO_2 или SiO_2 проявляет более кислые свойства?
7. Цианид калия при 18° гидролизован на 1,2% в 0,1М растворе. Вычислите K_r этой соли.
8. Рассчитайте для реакции $\text{SiO}_{2(\text{кварц, к})} + \text{C}_{(\text{графит, к})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{к})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$ значение ΔG°_{298} . При какой температуре $\Delta G^\circ_{\text{т}} \leq 0$?
9. Возможно ли взаимодействие $\text{SiO}_{2(\text{кварц, к})}$ с $\text{HCl}_{(\text{г})}$ и $\text{HF}_{(\text{г})}$ при стандартных условиях? Подтвердите ответ расчетами.
10. При какой температуре можно использовать в качестве восстановителя углерод для получения Pb из PbO , Sn из SnO_2 , Ge из GeO_2 ?
11. $\text{BCl}_3 \rightarrow$ бура \rightarrow борноэтиловый эфир
12. $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_6 \rightarrow$ бура \rightarrow
13. $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3 \rightarrow 2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$
 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_{\text{крист}} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$
 $\text{C} \rightarrow \text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCN} \rightarrow (\text{CN})_2$
14. Напишите реакции взаимодействия стекла с $\text{HF}_{(\text{г})}$ и плавиковой кислотой. Опишите наблюдаемые явления и объясните их.
15. Получите «растворимое стекло», имея: а) поваренную соль и песок; б) песок, сульфат натрия и уголь. Напишите уравнения реакций.

СЕМИНАР №31

ЭЛЕМЕНТЫ IV ПОДГРУППЫ (ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ)

Строение атомов. Особенности электронного строения. Характер изменения энергии ионизации, сродство к электрону. Возможные валентные состояния: сравнение устойчивости ионов и гибридных состояний для образования ковалентных связей.

Строение и свойства простых веществ. Взаимосвязь кристаллической структуры, строения атомов и характера проводимости. Реакционная способность простых веществ Ge, Sn, Pb по отношению к кислотам и щелочам. Получение и применение простых веществ.

Сравнение свойств соединений Ge, Sn, Pb. Гидриды. Ди- и тетрагалогениды. Оксиды, гидроксиды; получение, строение, окислительно - восстановительные свойства. Кластерный характер гидроксида Pb(II). Применение соединений Ge, Sn, Pb.

Литература

(1,2,15(т.2),22,3)

Задания для подготовки к семинару

1. Опишите методы получения простых веществ подгруппы Ge. Универсальны ли они? В чем их сходство и различие в применении к конкретным элементам?
2. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:

- а) $\text{Sn} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow^t$
 б) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$
 в) $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$
 г) $\text{GeCl}_4 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$
 д) $\text{SnCl}_2 \rightarrow^t$
 е) $\text{GeHCl}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$
 ж) $\text{PbSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
 з) $\text{PbO}_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 и) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_4) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow^t$
 к) $\text{Ge} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
 л) $\text{H}_2\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
 м) $\text{Pb} + \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$

3. Определите, пользуясь термодинамическими данными интервалы температур, в которых возможно протекание реакции:



где Э = Ge, Sn, Pb. Объясните полученные результаты.

	ΔH	ΔS		ΔH	ΔS		ΔH	ΔS
Ge	-	31	GeCl ₂	-177	295	GeCl ₄	-495	348
Sn	-	52	SnCl ₂	-159	312	SnCl ₄	-471	366
Pb	-	65	PbCl ₂	-174	316	PbCl ₄	-314	385

4. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитайте $K_{\text{гидр}}$ катионов Sn^{2+} и Pb^{2+} . Объясните получение результата.

	$E^\circ, \text{В}$
Pb^{2+}/Pb	-0,126
$\text{Pb}(\text{OH})^+/\text{Pb}$	-0,056
Sn^{2+}/Sn	-0,141
$\text{Sn}(\text{OH})^+/\text{Sn}$	-0,078

5. Рассчитайте, в каком интервале значений pH можно окислить Pb^{2+} в водном растворе хлором до PbO_2

	$E^\circ, \text{В}$
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,455
Cl_2/Cl^-	1,396

Корректен ли результат, полученный лишь на основе этих данных? Ответ поясните. Можно ли уточнить результат по данным задачи 4?

6. Используя данные о стандартных электродных потенциалах полуреакции восстановления PbO_2 , определите ПР ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) и $K_{\text{нест}}$ иона $(\text{Pb}(\text{OH})_2)^{2-}$.

	$E^\circ, \text{В}$
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,455
$\text{PbO}_2/\text{Pb}(\text{OH})_2$	0,386
$\text{PbO}_2/(\text{Pb}(\text{OH})_4)^{2-}$	0,210

Определите, пользуясь справочными термодинамическими данными, какая минимальная концентрация дисульфида аммония необходима для окисления SnS в SnS_2 в водном растворе. Достаточно ли приведенных данных для получения корректного решения? Почему?

СЕМИНАРЫ № 32, 33

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ

Аналитическая химия - наука о принципах и методах химического анализа. Обнаружение (идентификация, качественный анализ), разделение, собственное определение. Условность границ качественного и количественного анализа. Элементарный, молекулярный, функциональный анализ. Предел обнаружения, отрываемый минимум, предельное разбавление.

Влияние сопутствующих компонентов на определение (обнаружение) искомого компонента («мешающее влияние»). Избирательность, или селективность, метода определения (обнаружения). Реагенты (реакции) избирательные, специфичные и групповые. Способы устранения мешающего влияния. Понятия дробного и систематического качественного анализа. Необходимость последнего (в основном для катионов).

Давление анионов на группы (по растворимости солей бария и серебра). Анализ смеси анионов: проба на совместное и раздельное присутствие окислителей и восстановительный, на газообразующие ионы, на I и II группы. Схема систематического анализа анионов I группы, анионов II группы, разделение галогенид-ионов.

Литература

(11 (т.2). 22, 24)

Задания для подготовки к семинарам

1. Что означает выражение «условия протекания реакции»? Что такое селективность (избирательность) аналитической методики? Приведите пример специфического реагента; группового реагента; группового реагента. Некий реагент R образует осадки с ионами F^- , Cl^- , Br^- , I^- и не дает осадков с SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , ClO_4^- , NO_3^- . Можно ли назвать его избирательным? Специфичным? Групповым?
2. Какие приемы можно использовать для устранения мешающего влияния посторонних веществ на обнаружение искомого компонента?
3. В чем принципиальный недостаток дробного метода обнаружения компонентов смеси в сравнении с систематическими? Придумайте ситуацию, иллюстрирующую относительность границы между качественным и количественным анализом.
4. По какому принципу можно делить анионы на аналитические группы? Какой вывод о составе раствора можно сделать, если он не образует осадка ни с солями бария, ни с солями серебра?
5. При обнаружении арсенита в виде серебряной соли реакция удастся уже с 4 мкл $3 \cdot 10^{-4} M$ раствора Na_2AsO_3 . Каков открываемый минимум арсенита?
6. Анализируют слабо окрашенный раствор. После добавления к 3-4 каплям этого раствора одной капли раствора нитрата серебра и перемешивания никакого осадка не образуется. Анализируемый раствор упаривают и нагревают с H_2SO_4 и K_2CrO_7 , причем образуются интенсивные красно-бурые пары, водный раствор которых дает фиолетовое окрашивание с дефенилкарбазидом. Как объяснить эти результаты?
7. Что произойдет, если на хлорид и бромид серебра подействовать ферроцианидом калия? Посмотрите в таблице ПР этих солей. Можно ли эту

реакцию использовать для обнаружения хлорид - ионов в присутствии бромид- и иодид- ионов?

8. Какие из анионов I группы не могут быть открыты дробным методом при совместном присутствии? Как их разделить?

9. Как открыть хлориды в присутствии бромидов и иодидов? Предложите несколько методов:

а) основываясь на различном ПР их серебряных солей;

б) на различии их окислительно - восстановительных потенциалов.

10. Составьте схемы анализа для следующих смесей:

а) NO_2^- , NO_3^- , Cl^-

б) Cl^- , Br^- , I^-

в) S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^-

г) I^- , CH_3COO^- , NO_3^-

11. При добавлении раствора иода к анализируемой смеси раствор иода обесцвечивается. Можно ли на основании одной этой реакции сделать вывод о присутствии анионов восстановителей?

12. В каких условиях проводят окисление иодидов арсенатами и окисление арсенитов иодом? Обратите внимание на окислительно - восстановительный потенциал систем

13. Предложите схемы анализа для следующих смесей:

а) SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-}

б) CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-}

в) CO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-}

г) AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-}

14. Можно ли при помощи хлорида бария полностью отделить анионы II группы от анионов I группы? Посмотрите ПР бариевых солей анионов II группы.

Если при добавлении хлорида бария к раствору смеси солей анионов I и II групп осадка сразу не образовалось, можно ли судить об отсутствии анионов II группы? Какие из них могут присутствовать и не дать сразу осадка?

Почему?

ЛИТЕРАТУРА

Ахметов Н.С. «Общая и неорганическая химия», Москва, «Высшая школа», 1988г.

Полторац О.А. Ковба Л.М. «Физико - химические основы неорганической химии», Москва, МГУ, 1984г.

Киреев В.А. «Краткий курс физической химии», Москва, Химия, 1975г.

Грей Г. «Электроны и химическая связь», Москва, МИР, 1967г.

Горшков В.И., Кузнецов И.А. «Основы физ.химии», Москва, МГУ, 1993г.

Вест А.Р., «Химия твердого тела», т.1, Москва, МИР, 1988г.

Дикерсон Р., Грей Г., «Основные законы химии», т.2, Москва, МИР, 1982г.

Джонсон Д., «Термодинамические

СЕМИНАРЫ №1,2

ЗНАКОМСТВО С ХИМИЕЙ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ПОНЯТИЕ О КВАЗИХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Плотные шаровые упаковки. Тетраэдрические и октаэдрические пустоты в них. Соотношение между радиусом катиона и типом его координационного полиэдра в ионных галогенидах и халькогенидах. Примеры простейших координационных полиэдров (NaCl , ZnS , CsCl , CdCl_2 , Mg_2SiO_4)

Типы дефектов в твердом теле. Дефекты Шоттки и Френкеля в простых и бинарных соединениях. Равновесие дефектов - термодинамический выбор. Зависимость концентрации собственных дефектов кристалла от температуры. Представление о квазихимических реакциях.

Электронное строение твердого тела, зонная теория. Схема образования зон по методу молекулярных орбиталей на примере кремния (валентная зона, зона проводимости, запрещенная зона, E_g). Классификация твердых тел по величине E_g . Возникновение и ионизация дефектов при легировании кремния элементами III и V групп.

Нестехиометрия химических соединений. Примеры соединений с отклонением от стехиометрии. Твердые растворы внедрения и замещения. Отражение возможности их образования на фазовых диаграммах. Способы искусственного задания дефектности. Равновесие кристалл-пар (ZnO , KCl , TiO). Квазихимическое представление. Взаимосвязь дефектности с проводимостью соединений, легирование гетеровалентными примесями (CaF_2 , ZrO_2). Двойное легирование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вест А., "Химия твердого тела. Теория и приложения", М., "Мир", Т.1,2, 1988,
2. Хенней Н., "Химия твердого тела", М., "Мир", 1971.
3. Третьяков Ю.Д., "Твердофазные реакции", М., 1978.

Задания для подготовки к семинарам.

1. Нарисуйте схематическую зонную структуру для металлического натрия и магния. Поясните, почему они являются металлами.
2. Нарисуйте схему расположения валентной зоны и зоны проводимости для алмаза, кремния и германия. Объясните закономерность в изменении E_g при переходе от С к Ge. Почему алмаз прозрачен, а германий имеет серый цвет? ($E_g = 6; 1,1; 0,7$ эВ в

ряду C, Si, Ge).

3. Учитывая, что валентная зона в NaCl образована 3p-орбиталями Cl⁻ (полностью заполнена), а зона проводимости - 3s и 3p-орбиталями Na⁺, объясните закономерность в изменении E_g в ряду NaF, NaCl, NaBr (11,5; 8,5; 7,5 эВ, соответственно).

4. Объясните закономерность в изменении значений E_g в ряду .- KF, KCl, KBr, KI (11; 8,5; 7,5; 5,8 эВ, соответственно).

5. Определите ширину запрещенной зоны в CdS, являющемся фотодетектором в видимой области спектра, если максимум поглощения света приходится на длину волны 518 нм.

6. Оцените ориентировочную ширину запрещенной зоны в халькогенидах цинка, если сульфид цинка - бесцветный, селенид цинка - желто-оранжевый, а теллурид цинка - красного цвета.

7. Для переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости для полупроводника TiO₂ требуется световое облучение с длиной волны 350 нм. Определите величину E_g .

8. Оцените равновесную концентрацию вакансий в кристаллической решетке меди при T=1000 К и T=1350 К (близкой к T_{пл}), если энтальпия образования вакансии $\Delta H = 1,0$ эВ, а энтропия образования $\Delta S = 3,4 \cdot 10^{-5}$ эВ*К.

9. Оцените соотношение концентраций вакансий и междоузельных атомов в решетке меди при T=1000 К, если энтальпии образования вакансии и междоузельного атома равны соответственно 1,0 эВ и 9,1 эВ. Считать энтропии этих двух процессов одинаковыми. Каков преобладающий тип дефектов в решетке металлов, при высоких температурах?

10. Покажите, что концентрации нейтральных точечных дефектов по Шоттки в металлах постоянны (при T= const) и нечувствительны к присутствию других дефектов. Ассоциацией дефектов пренебречь. Верно ли это утверждение для дефектов по Френкелю?

11. Определите тип проводимости германия, легированного алюминием; легированного фосфором. Нарисуйте схематически зонную структуру для каждого случая.

12. Определите тип проводимости (р или n) для:

а) галлия, легированного германием;

б) кремния, легированного германием.

13. Зная, что в бромиде серебра наблюдается катионная проводимость, которая существенно возрастает при легировании Ag_2S , предскажите преобладающий тип дефектов в AgBr . Изобразите процесс дефектообразования квазихимическими реакциями.

14. Предскажите тип проводимости в Pb_{1+x}Se , $\text{Fe}_{2+x}\text{O}_3$, Cu_{1+x}O , FeO_{1+x} , $\text{TiO}_{0.8}$ и $\text{TiO}_{1.3}$

15. Если TiO_2 нагреть в H_2 , то будет происходить частичное восстановление Ti(IV) до Ti(III) . Будет ли это соответствовать n- или p-легированию?

16. Если легировать собственный полупроводник GaAs селеном, будет ли это соответствовать n- или p-легированию?

17. Запишите возможные квазихимические реакции легирования фторида кальция фторидом лантана LaF_3 .

18. Что произойдет при легировании AgCl хлоридом кадмия? Запишите возможные квазихимические реакции и определите тип проводимости. Как изменится плотность образца, если считать, что объем кристалла при легировании не меняется?

19. Образец CaF_2 легирован добавкой 5 мольных: LaF_3 . Представьте график зависимости электропроводности этого соединения от концентрации дополнительно введенного KF .

20. Рассмотрите возможные типы легирования BaTiO_3 оксидом алюминия. Предложите способ получения легированных образцов.

СЕМИНАРЫ №№ 3,4

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, АЛЮМИНИЙ

Особенности строения щелочных и щелочноземельных металлов (малые энергии ионизации, большие радиусы атомов) и свойств простых веществ и соединений.

Ионы щелочных и щелочноземельных металлов как жесткие кислоты. Взаимосвязь устойчивости ионных соединений с поляризующей способностью ионов (кулоновский потенциал Z/r как характеристика поляризующей способности). Термическая устойчивость гидроксидов, карбонатов, сульфатов, нитратов. Растворимость солей и ее взаимосвязь с энергиями решеток и теплотами гидратации

ионов в растворах. Малорастворимые соли щелочных и щелочноземельных металлов. Подбор осадителей на основе соотношения размеров катионов и анионов. Качественные реакции на катионы.

Особое положение лития и магния, благодаря наличию низколежащих орбиталей - возможность образования связей с высокой долей ковалентности: растворимость галогенидов в органических растворителях, летучесть металлоорганических соединений, образование комплексов в растворе и в твердом состоянии. Взаимодействие лития и магния с N_2 и C - отличие от элементов-аналогов (высокая энергия кристаллической решетки).

Причины сходства химического поведения бериллия и алюминия (сравнительно невысокие потенциалы ионизации, наличие ряда близлежащих по энергии орбиталей, сходные значения Z/r - потенциала поляризации). Строение и свойства простых веществ (физические и химические). Амфотерный характер оксидов и гидроксидов бериллия и алюминия. Гидролиз солей. Строение оксо-катионов в растворе. Условия растворения и осаждения "аморфных гидроксидов". Синтез кристаллических $Be(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ и их свойства.

Галогениды бериллия и алюминия, способы их получения и химические свойства, как кислот Льюиса. Комплексные соединения на их основе: устойчивость, условия образования, π - и σ - комплексы $AlCl_3$ в органическом синтезе. Гидридные производные бериллия и алюминия - сравнение с соединениями щелочных и щелочноземельных металлов.

Методы разделения бериллия и алюминия: 1) фторидный, 2) ацетатный, 3) сульфатный, 4) карбонатный, 5) гидроксидный - условия проведения и продукты реакций.

Сравнение бериллия и алюминия с магнием. Методы его отделения при совместном присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

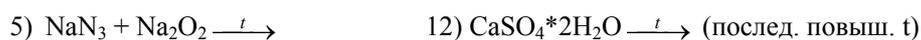
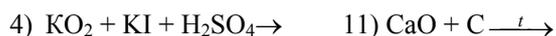
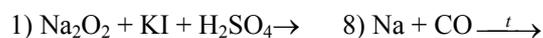
1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969.
2. Полторак О.М., Ковба Л.М., "Физико-химические основы неорганической химии", М., МГУ, 1984
3. Реми Г., "Курс неорганической химии", М., "Мир", 1974, т.2.

4. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.

5. Турова Н.Я., "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия", 1978.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРАМ

1. Напишите уравнения реакций:



2. Сравните, используя термодинамические данные, выгодность протекания реакций:



где М - щелочной металл. Объясните полученные результаты.

3. Сравните, используя термодинамические данные, выгодность протекания реакций:



где М - щелочноземельный металл. Объясните полученные результаты.

4. Сравните, используя термодинамические данные, условия разложения карбонатов магния, кальция, стронция и бария. Объясните полученные результаты.

5. В виде каких минералов встречаются в природе щелочные металлы? Как можно разделить их при совместном присутствии?

6. В виде каких минералов встречаются в природе щелочноземельные металлы? Как можно разделить их при совместном присутствии?

7. В виде каких минералов встречаются в природе щелочные металлы и магний?

Как можно разделить их при совместном присутствии?

8. В виде каких минералов встречаются в природе алюминий и магний? Как можно разделить их при совместном присутствии?

9. Рассчитайте и сравните степени гидролиза в 0,1 М; 0,05 М; 0,005 М растворах хлоридов бериллия, магния и алюминия.

Формат: Список

СЕМИНАР № 5

ДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ НА ГРУППЫ. ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Принципы подразделения катионов на аналитические группы. Представление о наиболее распространенных схемах разделения катионов (реакции, лежащие в основе разделения, групповые реагенты и свойства образующихся соединений): - аммиачно-фосфатной, - сероводородной, - кислотнo-щелочной.

Более подробная характеристика кислотнo-щелочной схемы. Группы катионов по растворимости:

- хлоридов (Ag, Pb, Hg(I)), сульфатов (Ca, Sr, Ba) - в воде и разбавленных кислотах;
- гидроксидов (Al, Cr(III), Zn, Sn (II, IV)) - в избытке щелочи;
- гидроксидов (Mg, Co, Ni, Cu, Cd, Hg) - в избытке аммиака.

Обнаружение катионов I аналитической группы дробным методом. Осаждение катионов II группы; обнаружение этих катионов и магния.

Переведение сульфатов катионов II группы в карбонаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. "Методы обнаружения и разделения элементов", под ред. И.П. Алимарина, М., МГУ, 1984

2. Алексеев В.Н., "Качественный анализ"

3. "Аноорганикум", под ред. Кольдица, М., "Мир", 1984, т.2

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Какие процессы могут быть положены в основу классификации катионов по аналитическим группам? Какие типы реакций, главным образом, используются в химических методах разделения катионов?

2. По какому принципу делятся катионы на группы в кислотнo-щелочной

схеме?

3. Какой из катионов VI аналитической группы близок по аналитическим свойствам к катионам I и II? групп и часто изучается вместе с ними?

4. В смеси катионов I группы необходимо обнаружить калий. Какой ион (ионы) будет мешать этому? Как устранить мешающее влияние?

5. Какие ионы входили в состав раствора, если при добавлении нему 2M раствора серной кислоты выпал белый осадок? Что можно сказать об относительной растворимости компонентов этого осадка? При каком соотношении концентраций сульфат- и карбонат-ионов возможно переведение осадка выпавших сульфатов в карбонаты? Как осуществить это практически?

СЕМИНАР № 6 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Характеристики центрального атома - комплексообразователя:

заряд, размер (ионный радиус), координационная емкость (координационное число). Классификация лигандов: заряд, размер (радиус), дентатность, классификация на основе теории жестких и мягких кислот и оснований.

Типы комплексных соединений: классификация по заряду (нейтральные, катионные, анионные) классификация по числу атомов комплексообразователей (моноядерные, полиядерные).

Номенклатура комплексных соединений.

Константа устойчивости (нестойкости) комплексных соединений,

ЛИТЕРАТУРА.

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, т.1.

2. Хьюи Дж., "Неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1986.

3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж., "Основные законы химии", М., "Мир", 1982.

4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И., "Неорганическая химия", МГУ, 1991.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Ливер Э., "Электронная спектроскопия неорганических соединений", М., "Мир", 1987.

2. Драго Д., "Физические методы в химии", М., "Мир", 1981.

3. Накамото К., "ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных

соединений", М., "Мир", 1991.

4. Карлин Р., "Магнетохимия", М., "Мир", 1989.

5. Гринберг А.А., "Введение в химию комплексных соединений", Л.-М., "Госхимиздат", 1951.

6. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К., "Координационная химия солевых расплавов", Киев, "Наукова думка", 1977.

7. Bailar J.C., Busch D.H., "The chemistry of the coordination compounds", N. Y. Reinhold Publishing Corporation, 1956.

8. Тоуб М., "Механизмы неорганических реакций", М., "Мир", 1975.

9. Кипперт Д., "Неорганическая стереохимия", М., "Мир", 1985.

10. Бек М., Наделал? И., "Исследование комплексообразования новейшими методами", М., "Мир", 1989.

11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р., "Равновесия в растворах", М., "Мир", 1983.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Для соединений $K_3[Fe(CN)_6]$, $K[Co(C_2O_4)C_1_2(NH_3)_2]$, $[CoEn_2Cl_2]Cl$, где En - этилендиамин, определите:

- заряд комплексного иона;
- степень окисления атома комплексообразователя;
- координационное число атома комплексообразователя;
- дентатность лигандов;
- оцените молярную электропроводность водного раствора данного соединения

($ом^{-1}$).

2. Напишите формулы комплексных соединений:

- хлорида тетраамминплатины (II);
- тетранитродиаамминкобальта (III) натрия;
- моноамминдихлороциано платината (II) калия;
- нитрата тетраамминкарбонатохрома (III);
- гексацианоферрата (III) калия;
- тетрацианодихлороплатината (IV) калия;
- бромид аква тетраамминбромхрома (III).

3. Назовите комплексные соединения следующего состава:

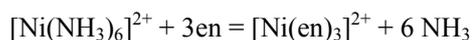
$\lg K_1$ $\lg K_2$ $\lg K_3$

7,28 6,09 4,20

а) сравните устойчивость комплексных соединений никеля с этилендиамином и аммиаком, объясните различия;

б) определите дентатность этилендиамина в комплексах никеля;

в) определите изменение стандартной свободной энергии для реакции в водном растворе



г) ΔH° для этой реакции равно -25 кДж/моль. Что вносит больший вклад в изменение свободной энергии, ΔH или ΔS ? Как объяснить знак ΔS ?

8. Логарифмы первых констант устойчивости (K_1) для комплексов, образованных органическими лигандами и двухзарядными ионами металлов, имеют следующие значения:

лиганд/ион	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
8-оксихинолин	3.3	6.8	8.0	9.1	9.9	12.6	8.5
этилендиамин	-	2.7	4.3	5.9	7.7	10.7	5.9
ацетилацетон	-	4.2	5.1	5.4	5.9	8.2	5.0
ЭДТК	10.7	13.6	14.3	16.2	18.6	18.8	16.3

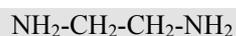
а) какие атомы в перечисленных лигандах являются донорами? Оцените дентатность перечисленных лигандов;

б) найдите закономерности в изменении констант устойчивости комплексов в зависимости от дентатности лигандов, природы координируемых атомов лигандов, электронного строения центрального атома.

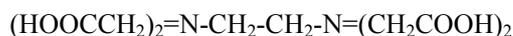
8-оксихинолин

этилендиамин

ацетилацетон



ЭДТК (этилендиаминтетрауксусная кислота)



СЕМИНАР № 7 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Внутриорбитальные и внешнеорбитальные комплексы.

Типы гибридизации орбиталей центрального атома и координационные полиэдры.

Магнитные свойства комплексных соединений (число неспаренных электронов и магнитный момент центрального атома)

ЛИТЕРАТУРА см. семинар № 6

Задания для подготовки к семинару 1. Для комплексных соединений:

- | | | |
|--|---|--|
| a) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; | b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; | c) $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ |
| d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; | | e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; |
| f) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; | | g) $[\text{CoF}_6]^{3-}$. |

Укажите:

1. Тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома;
2. Пространственную конфигурацию комплексного иона;
3. Магнитный момент (м.Б.) центрального атома.
4. Магнитный момент иона железа, входящего в состав желтой кровяной соли и красной кровяной соли составляет 0 и 1,8 м.Б., соответственно. Определите:

1. Число неспаренных электронов центральных атомов;
2. Тип гибридизации валентных орбиталей ионов железа;
3. К какому типу (внешнеорбитальных или внутриорбитальных) относятся эти комплексы;
4. пространственную конфигурацию комплексных ионов.

3. На основании магнитных свойств комплексных соединений:

- | | |
|---|---|
| 1) $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{2+}$ 3,3 м.Б. | 10) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 4,3 м.Б. |
| 2) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1,8 | 11) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 1,8 |
| 3) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 3,2 | 12) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 4,7 |

4) $[\text{Mn}(\text{CNS})_6]^{4-}$	6,1	13) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0
5) $[\text{Mn}(\text{acac})_3]^{2+}$	5,0	14) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5,0
6) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	5,5	15) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	0
7) $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$	0	16) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0
8) $[\text{FeF}_6]^{3-}$	6,0	17) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_3$	1,8
9) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	2,5		

dipy -2,2 дипиридил; acacH -ацетилацетон;

en этилендиамин; phen - о-фенантролин.

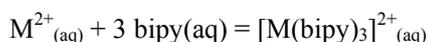
1. Установите, к каким типам комплексов относятся приведенные соединения:

- высокоспиновым или низкоспиновым
- внутриорбитальным или внешнеорбитальным
- ионным или ковалентным.

2. Для каких комплексов наблюдаемые магнитные моменты значительно отличаются от вычисленных с учетом только спиновых магнитных моментов неспаренных электронов? В чем причина этого отличия?

3. При сопоставлении магнитных моментов комплексов переходных металлов второго и третьего ряда обнаруживается, что более чем три четверти значений находятся в пределах 0 - 2,1 м.Б. Почему это происходит?

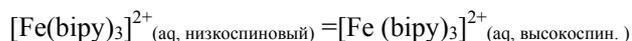
4. Основываясь на данных стандартных свободных энергий Гиббса для реакций комплексообразования:



M	$\Delta G,$	M	$\Delta G,$ кДж/моль
Mn	-65	Ni	-117
Fe	-99	u	-102
Co	-100	Zn	-78

Из шести комплексов бипиридила только $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ является низкоспиновым.

Оцените значение ΔG при 298,15 К для реакции:



Оцените, сколько низкоспиновых комплексов приходится в растворе $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ на каждый высокоспиновый комплекс при 298,15 К. Рассчитайте константы устойчивости комплексов дипиридила с различными ионами.

СЕМИНАР № 8 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Расщепление d-орбиталей в полях различной симметрии (октаэдр, тетраэдр, куб.). Параметры расщепления Δ или $10 Dq$.

Электронные спектры комплексных соединений. Окраска комплексов. Расчет параметров расщепления по спектроскопическим данным.

Спектрохимический ряд лигандов.

Энергия стабилизации комплексных соединений в зависимости от симметрии лигандного окружения и электронного строения центрального атома.

Эффект Яна-Теллера.

ЛИТЕРАТУРА

см. семинар № 6

Задания для подготовки к семинару

1. На основании данных по расщеплению полей лигандов некоторых комплексов переходных металлов:

октаэдрические комплексы	расщепление, Δ , см^{-1}	октаэдрические комплексы	расщепление Δ , см^{-1}
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 300	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 000
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 850	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12 400	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	34 500
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 300
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26 600	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 800
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	32 200	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	22 800
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35 000	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	34 100
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33 800	$[\text{RhBr}_6]^{3-}$	19 000
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	13 700	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	27 600
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10 400	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	40 000
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13 800	$[\text{NiCl}_6]^{4-}$	7 200
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 200	$[\text{NiBr}_6]^{4-}$	7 000

тетраэдрические комплексы	расщепление, Δ , см^{-1}		тетраэдрические комплексы	расщепление, Δ , см^{-1}
$[\text{VCl}_4]$	9 010		$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2 700
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3 300		$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	4 700
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2 900			
плоско-квадратные комплексы	расщепл.1 см^{-1}	расщепл.2 см^{-1}	расщепл.3 см^{-1}	полное расщ. см^{-1}
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	23 600	3 900	7 400	34 900
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	29 700	4 700	6 800	41 200

Оцените:

1) Соотношение величин расщепления в октаэдрическом, тетраэдрическом и плоско-квадратном поле лигандов;

2) Соотношение величин расщепления двухзарядных и трехзарядных ионов при однотипном лигандном окружении;

3) Соотношение величин расщепления для одинаково заряженных ионов в однотипном лигандном окружении 3d, 4d, 5d рядов;

4) Окраску комплексных соединений: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$; $[\text{TiF}_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{RhCl}_6]^{3+}$; $[\text{RhBr}_6]^{3-}$; $[\text{VCl}_4]$.

5) Качественное соотношение (диаграммы) d-орбитальных энергетических уровней и укажите распределение по ним d-электронов для следующих комплексов: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

6) Последовательность лигандов, приведенных в таблице, в спектрохимическом ряду.

7) Величину энергии спаривания электронов для элементов 3d-ряда.

2. Постройте диаграммы энергетических уровней и покажите, как вырождение 3d-орбиталей снимается в полях следующих лигандов:

1) октаэдрическом;

2) тетраэдрическом;

3) октаэдрическом с тетрагональным искажением $c > a$, так что два транс-лиганда более удалены, чем остальные;

4) квадратно-плоскостном;

5) кубическом;

6) октаэдрическом с тетрагональным искажением $c < a$, Используя эти

← Формат: Список

энергетические диаграммы, покажите, как заселены орбитали в следующих случаях:

- 1) d^4 , октаэдрическое поле, низкоспиновый комплекс;
- 2) d^6 , тетраэдрическое поле, высокоспиновый комплекс;
- 3) d^9 , плоскоквадратный комплекс;
- 4) d^7 , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс;
- 5) d^2 , кубическое поле;
- 6) d^8 , октаэдрическое поле с тетрагональным искажением $c > a$, высоко- и низкоспиновые комплексы.

Постройте подобные диаграммы с целью описания строения комплексных соединений, приведенных в первом задании предшествующего семинара.

3. На основании данных по теплотам гидратации (ΔH при 25°C) и величин расщепления в поле лигандов для некоторых двухвалентных, обладающих октаэдрической координацией ионов переходных металлов:

металл	$-\Delta H$, ккал/моль	Δ , cm^{-1}
Ca	590	0
V	664	12 600
Cr	668	13 900
Mn	654	7 800
Fe	680	10 400
Co	697	9 300
Ni	716	8 500
Cu	717	12 600
Zn	701	0

1) постройте график зависимости величин ΔH от числа d -электронов центрального иона;

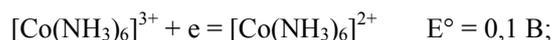
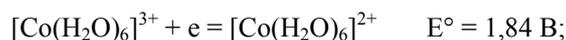
2) объясните: общее увеличение теплоты гидратации и наличие двух максимумов на кривой;

3) определите энергию стабилизации в поле лигандов в единицах $\Delta_{\text{окт}}$ для различных высокоспиновых конфигураций (от d^1 до d^9).

Используйте данные значения Δ для нахождения энергии стабилизации в поле лигандов для каждого из этих ионов (в ккал/моль).

4) Используя полученные величины, как поправку к значениям теплот гидратации, постройте график зависимости теплот гидратации от числа d-электронов при отсутствии эффекта поля лигандов. Интерпретируйте полученные результаты.

4. Окислительно-восстановительные реакции характеризуются следующими значениями потенциалов:



1) расставьте лиганды в порядке увеличения тенденции к стабилизации трехвалентного кобальта;

2) будет ли цианид-ион сильнее способствовать стабилизации кобальта в высшем или низшем валентном состоянии ?

5. На основании энергетических величин, полученных из спектральных данных, для высокоспиновых комплексов кобальта (II) и низкоспиновых комплексов кобальта (III), Δ - энергии расщепления в поле лиганда и Π - энергии спаривания электронов:

комплекс	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\Pi, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 300	22 500
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 100	22 500
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200	21 000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900	21 000

1) вычислите энергию каждой конфигурации;

2) сравните разность энергий двух аквакомплексов с разностью энергий двух аминоккомплексов. Сопоставятся ли эти величины со значениями окислительных потенциалов, приведенных в предыдущей задаче?

3) исходя из значения окислительного потенциала, оцените

4) разность величин расщепления в цианидных комплексах кобальта (II) и (III).

6. Эффективный магнитный момент комплексных соединений переходных металлов связан с тепловой энергией kT и константой спин-орбитального взаимодействия ϵ . Для октаэдрического низкоспинового комплекса с d^4 -электронной

конфигурацией центрального атома эта зависимость имеет следующий ход:

-kT/ε	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0
μ _{эфф.}	0	1,5	2,7	3,0	3,2	3,4	3,5	3,7	3,6	3,5	3,4

Магнитные моменты при комнатной температуре для d⁴-комплексов имеют следующие величины: K₂[OsCl₆]- 1,33 м.Б., K₂[RuCl₆] - 2,9 м.Б., [Cr(dipy)₃]Br₃· 4H₂O- 3,27 м.Б. Принимая, что различия в значениях обусловлены лишь спин-орбитальным взаимодействием, определите:

- 1) величину ε для Os(IV);
- 2) величину μ_{эфф.} для K₂[OsCl₆] при 500 К, считая, что при этой температуре разложение не наступает, величина kT должна быть выражена в тех же единицах, что и ε (см⁻¹);
- 3) величину μ_{эфф.} для комплекса двухвалентного хрома при 10 К, если ε = 100 см⁻¹;
- 4) температуру, до которой надо охладить K₂[OsCl₆], чтобы получить значение эффективного магнитного момента 1,7 м.Б.

7. На основании магнитных и спектральных данных:

ион	магнитный момент, м.Б.	полосы поглощения, обусловленные полем лигандов, см ⁻¹
[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺	1,75	20 300
[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	2,76	17 800, 25 700
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	3,86	12 350, 18 500, 27 900
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	3,85	17 400, 24 600, 37 900
[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	4,8	14 100
[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	4,9	21 000
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	5,3	10 400
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	0	16 600, 24 900
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	4,9	8 200, 16 000, 13 400
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	3,2	8 500, 13 500, 25 300
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	1,8	12 600
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	0	25 500, 32 800
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	0	32 700, 39 100
[RhCl ₆] ³⁻	0	19 300, 24 300

$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	0	24 100, 28 100
$[\text{IrBr}_6]^{3-}$	0	22 400, 25 800
$[\text{PtF}_6]^{2-}$	0	31 500, 36 400

определите:

- 1) величины энергетического расщепления в октаэдрическом поле;
- 2) какие из приведенных комплексов являются низкоспиновыми;
- 3) заселенность t_{2g} и e_g орбиталей.

8. К раствору 1,60 г? мочевины в 12 мл воды при 60°C было добавлено 0,80 г $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 2,80 г моногидрата оксалата калия были растворены в 8 мл воды и по каплями добавлены в первый раствор. При охлаждении выпали темно-красные кристаллы, содержащие 9,23% Ti. Эффективный магнитный момент полученного соединения при 297 К составляет 1,66 м.Б.

На титрование 0,1238 г полученного вещества в кислой среде пошло 13,7 мл 0,0244 М раствора перманганата калия. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения 1650, 1410, 1330, 900, 800 см^{-1} , в спектре диффузного отражения присутствуют две полосы 9 600 и 12 200 см^{-1} Определите:

- 1) состав образующегося соединения;
- 2) координационное число титана;
- 3) дентатность и тип координации оксалато-групп,
- 4) предполагаемое строение координационного полиэдра комплексного иона;
- 5) параметры расщепления кристаллического поля (10 Dq, см^{-1}).

9. В 5 мл 6 М раствора SbF_5 в тщательно осушенном HF растворили 0,04 г металлического хрома. После удаления газообразных продуктов реакции образовавшийся зелено-голубой раствор был окислен 8,8 мл (н.у.) фтора. Электронные спектры поглощения полученного раствора (1) имеют три максимума поглощения при 32 500, 21 000, 14 000 см^{-1} . Для сравнения: раствор $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ в безводном HF имеет три максимума в электронном спектре поглощения при 34 600, 22 300, 14 900 см^{-1} .

На основании приведенных данных определите:

- 1) состав комплексных ионов, которые образуются в растворе в процессе синтеза;
- 2) для чего был использован в синтезе раствор SbF_5 а не чистый HF;
- 3) степень окисления хрома в соединениях, которые образуются при

растворении металлического хрома и при окислении фтором;

4) рассчитайте параметры расщепления кристаллического поля для соединения (1);

5) определите положение в спектрохимическом ряду для лиганда, входящего в состав комплексного соединения (1).

СЕМИНАР № 9 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Молекулярные орбитали комплексных соединений (октаэдрические и тетраэдрические комплексы), π -связывание в комплексных соединениях.

Классификация лигандов по типу связей с центральным атомом (корреляция со спектрохимическим рядом лигандов).

Изомерия комплексных соединений: координационная изомерия; координационная полимерия; гидратная изомерия; ионизационная метамерия; оптическая изомерия; спиновая изомерия.

ЛИТЕРАТУРА см. семинар № 6

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Сколько изомеров у соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$?

1) дайте их схематические изображения;

2) назовите эти соединения.

2. Для соединения состава $\text{PtCl}_2\text{I}_2(\text{NH}_3)_2$:

1) приведите возможные геометрические изомеры;

2) отметьте среди них соединения, дающие оптические изомеры;

3) рассмотрите возможности изомеризации с учетом координационной полимерии и ионизационной метамерии, оцените молярную электропроводность водных растворов этих комплексов.

3. Для комплексного иона состава $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ определите:

1) сколько может существовать геометрических и оптических изомеров;

2) среди этого числа сколько пар изомеров являются зеркальным изображением один другого;

3) сколько изомеров имеют плоскость симметрии и, следовательно, не образуют

пары оптических изомеров;

4) рассмотрите те же вопросы применительно к пропилендиаминовому производному аналогичного состава, не принимая во внимание оптические изомеры, связанные с асимметрическим пропиленовым атомом углерода.

4. Для соединения состава $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{Br}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1:3:2$;

1) сколько возможно различных структурных изомеров? сколько различных геометрических изомеров имеет каждый из структурных изомеров?

2) сколько из этих геометрических изомеров можно попарно сгруппировать в оптические изомеры ?

5. Металл М обладает октаэдрической координацией.

1) сколько различных изомеров вида Ma_2b_4 и Ma_3b_3 можно ожидать, если а и б являются монодентатными лигандами?

2) сколько различных изомеров вида Ma_4cc , $\text{Ma}_2(\text{cc})_2$ и $\text{M}(\text{cc})_3$ можно ожидать, если а - монодентатный лиганд, cc – бидентатный лиганд ?

6. Два соединения состава $\text{Pt}[\text{P}(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Cl}_2$ являются мономерами и в нитробензоле образуются непроводящие ток растворы. Первое из них плавится при 85-86°C, имеет бледно-желтую окраску и нулевой дипольный момент. Второе плавится при 151°C, бесцветно и обладает дипольным моментом 11,5 d.

1) Напишите возможные структуры первого и второго соединений;

2) какую структуру имеют хлорид триметилплатины (II) и тетраметилплатина (II);

3) ион $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ имеет конфигурацию плоского квадрата. Ионный радиус Cl⁻ равен 1,81 Å. Какой максимальный радиус может иметь ион Pt²⁺?

7. Основные полосы поглощения в электронных спектрах соединений состава $(\text{MO}_4)^{n-}$ имеют следующие значения:

анион	поглощение, см ⁻¹	анион	поглощение, см ⁻¹
$(\text{VO}_4)^{3-}$	36 900	$(\text{MoO}_4)^{2-}$	43 200
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	26 800	$(\text{WO}_4)^{2-}$	50 300
$(\text{MnO}_4)^-$	18 700	$(\text{TcO}_4)^{2-}$	34 600
$(\text{MnO}_4)^{2-}$	14 000	$(\text{ReO}_4)^-$	43 700
$(\text{MnO}_4)^{3-}$	10 000, 16 000		

1) оцените окраску соединений, содержащих указанные анионы; с чем связано

изменение окраски соединений, содержащих изоэлектронные ионы, при изменении порядкового номера элемента ?

2) с чем связано изменение окраски манганат-ионов при изменении заряда аниона?

3) на основании диаграммы молекулярных орбиталей тетраэдрических комплексов, определите какими электронными переходами определяется окраска этих соединений.

8. Комплексные соединения меди (II) с различными координационными числами характеризуются несколькими линиями поглощения в электронных спектрах:

соединение	К.Ч.	полосы поглощения, см
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6 400, 11 540, 10 650
$\text{K}_2\text{BaCu}(\text{NO}_2)_6$	6	8 600, 16 500
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$	6	13 400, 17 100, 16 200
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2$	6	14 300, 17 500, 15 700
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HCO}_2)_2$	6	9 200, 13 200, 11 200
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TiF}_6)$	6	11 100, 16 000, 13 500
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	6	17 500, 17 800, 15 000
$\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{HCOO})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	8 400, 13 100, 10 600
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NH}_3)_2$	6	17 500, 15 000
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$	6	18 000, 19 000, 18 500
$\text{K}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{PF}_6)_2$	5	11 400, 15 500
$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$	4	17 000, 14 050, 12 500
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$	4	10 900, 14 300, 13 100

1) Оцените окраску соединений;

2) объясните число наблюдаемых полос поглощения в спектрах соединений меди (II);

3) определите, к каким переходам относятся наблюдаемые полосы поглощения;

4) определите координационные полиэдры Cu(II) в рассматриваемых соединениях.

СЕМИНАР № 10

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ

Спектральные методы (электронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия магнитного резонанса).

Электрохимические методы (потенциометрия, кулонометрия, полярография, цикловольтамперометрия).

Калориметрические методы.

Экстракционные методы.

Ионообменные методы.

Эффект образования хелатных циклов, макроциклические лиганда (краун эфиры, криптанды, сепулькрафты)

ЛИТЕРАТУРА. см. семинар № 6

Задания для подготовки к семинару

1. Для водных растворов и растворов ДМСО (диметилсульфоксид) определены ступенчатые константы комплексообразования ионов цинка, кадмия, ртути

среда		вода, 3M NaClO ₄			ДМСО, 1M NH ₄ ClO ₄		
		С1	Br	I	С1	Br	I
Zn ²⁺	lgK ₁	-0,19	-0,57	-1,50	1,94	0,84	-0,70
	lgK ₂	-0,40	-0,8		3,89	2,89	1,41
	lgK ₃	0,75	0,5		2,26	1,34	0,15
Cd ²⁺	lgK ₁	1,49	1,76	2,08	3,23	2,92	2,18
	lgK ₂	0,64	0,59	0,70	1,98	1,91	1,40
	lgK ₃	0,18	0,98	2,14	2,57	2,75	2,93
	lgK ₄	-	0,38	1,60	1,75	1,68	1,17
Hg ²⁺	lgK ₁	6,74	9,05	12,87	10,87	12,14	13,52
	lgK ₂	6,48	8,28	10,95	7,10	8,06	9,72
	lgK ₃	0,85	2,41	3,78	3,99	5,14	6,01
	lgK ₄	1,00	1,26	2,23	2,08	2,54	2,62

1) Предложите интерпретацию изменения значений констант устойчивости в пределах одного вида иона металла и одного вида лиганда;

2) объясните закономерности изменения констант устойчивости комплексов различных ионов с разными галогенид-ионами;

3) сравните значения констант устойчивости одготипных комплексных ионов в различных средах (в воде и в ДМСО) и предложите объяснения наблюдаемым изменениям;

4) какова геометрия комплексных ионов?

2, На основании данных энтальпий ступенчатого комплексообразования (кДж/моль) галогенидных комплексов кадмия в воде (25°C, 3М NaClO₄) и в ДМСО (25°C, 1М NH₄ClO₄):

	вода			ДМСО		
	С1	Br	I	С1	Br	I
ΔН ₁	0,4	4,1	9,5	6,3	3,9	-2,4
ΔН ₂	-0,1	2,4	0,8	-15,0	-17,0	-27, 0
ΔН ₃	-7, 7	-7,2	3, 1	-1,0	-2, 0	5,0
ΔН ₄	-	-1,3	15, 9	12,2	13, 0	9,5

Используя также данные предыдущей задачи, определите:

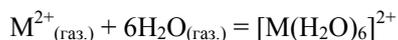
1) значение координационного числа ионов кадмия в водном растворе и в растворе ДМСО;

2) на какой стадии процесса комплексообразования галогенид-ионом происходит изменение координационного числа иона кадмия;

3) оценочные значения процессов перехода аквакомплексов цинка, кадмия и ртути в комплексные соединения этих ионов с ДМСО;

4) в случае каких ионов можно ожидать самопроизвольного комплексообразования ДМСО в водных растворах с соизмеримыми концентрациями вода и ДМСО.

3. Термодинамические константы реакций



катион	-ΔН, кДж/моль	T ΔS, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	lgβ ₆
Ca ²⁺	1217	-172	1045	184
Mg ²⁺	1289	-172	1117	196
Co ²⁺	1527	-172	1355	238
Ni ²⁺	1560	-172	1388	244

Cu^{2+}	1565	-172	1393	245
Zn^{2+}	1502	-172	1330	234

На основании приведенных данных и необходимых справочных данных оцените:

1) вклад энергии стабилизации кристаллического поля в процесс аквафикации ионов;

2) склонность аква-ионов к процессам гидролиза (расположите представленные ионы в порядке возрастания констант гидролиза);

3) зависимость энтальпии (или свободной энергии гидратации от величины ионного радиуса, есть отклонения от этой зависимости. С чем это связано ?

4) как связана геометрия аквакомплекса меди с поведением этого иона в водном растворе ?

4. Скорость замещения лиганда в комплексе можно оценить на основе теории кристаллического поля, сравнивая основное состояние с переходным, возникающим при отщеплении лиганда. В октаэдрическом поле лигандов орбитали t_{2g} имеют энергию равную $-4Dq$, а орбитали e_g - $+6Dq$, относительная энергия (относительно поля шаровой симметрии орбиталей в поле квадратно-пирамидальной симметрии имеют значения: орбитали xz, yz $-4,6Dq$, xy - $-0,9Dq$, z^2 $0,9Dq$, x^2-y^2 - $9,2Dq$. Для акваионов Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} и V^{2+} определите:

1) энергии активации кристаллического поля;

2) какие из этих ионов будут лабильны ?

5. При электрохимическом растворении металлического ванадия (анод) раствором брома в ацетонитриле (CH_3CN), содержащем перхлорат тетрабутиламмония ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$) было получено кристаллическое вещество, содержащее 65,02% брома и 9,11% азота, магнитный момент полученного соединения составляет 2,85 м.Б. Определите:

1) состав полученного соединения;

2) строение;

3) число полос в электронном спектре данного соединения (какие электронные переходы будут реализоваться)?

4) причины, которые могут обуславливать искажения координационного полиэдра центрального атома;

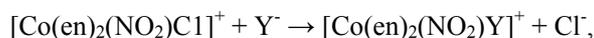
5) название соединения.

6. Известно, что $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO})]^{2+}$ (N-метилоглицин выступает как хелатный лиганд, образующий связи через N и O) дает оптически активные формы. Рацемизация и обмен протона вторичного амина описывается одним и тем же кинетическим уравнением (скорость = $k(\text{комплекс})(\text{OH}^-)$), но для реакции обмена k в 4 000 раз больше, чем реакция рацемизации.

1) Что является причиной возникновения асимметрии (оптической активности комплекса)?

2) Какие заключения о механизме протекания реакции можно сделать на основании кинетических данных?

7. Время полупревращения ($t_{1/2}$) для приведенной ниже реакции замещения в растворе ДМСО имеет порядок часов, независимо от природы входящей частицы Y^- .



где $Y = \text{SCN}^-$, NO_2^- , N_3^- и т.д.

Однако в присутствии микроколичеств основания R_3N или OH^- реакция происходит гораздо быстрее и $t_{1/2}$ - порядка минут, но никаких оснований или гидроксидов среди продуктов не обнаруживается.

1) Объясните происходящие превращения.

2) Предложите механизмы протекания реакции в отсутствие оснований и в их присутствии. Какие стадии в каждом случае могут быть лимитирующими?

8. В "Практикуме по неорганической химии" на странице 196 описан эксперимент гидратной изомерии соединений $\text{Cr}(\text{III})$.

1) Предложите механизм протекания этого процесса.

2) Какая стадия является лимитирующей ?

3) Как можно ускорить процесс изомеризации при постоянной температуре ?

4) Какие экспериментальные данные необходимы для подтверждения Вашей гипотезы?

ПРИЛОЖЕНИЕ Спектрохимический ряд лигандов:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < < \text{NCS} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

окраска соединения	область поглощаемого света	длина волны поглощаемого света, нм	разность энергий электронных уровней, см ⁻¹
Бесцветная	ультрафиолетовая	<400	>25 000
лимонно-желтая	фиолетовая	410	24 000
желтая	синяя	430	23 200
оранжевая	голубая	480	20 800
красная	зелено-голубая	500	20 000
пурпурная	зеленая	530	18 900
фиолетовая	лимонно-желтая	560	17 900
синяя	желтая	580	17 300
голубая	оранжевая	610	16 400
зелено-голубая	красная	680	14 700
зеленая	пурпурно-красная	720	13 900
бесцветная	инфракрасная	>720	<13 900

СЕМИНАРЫ №№ 11,12 ТИТАН, ЦИРКОНИИ, ГАФНИЙ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Элементы подгруппы титана. Строение электронных оболочек и степени окисления. Радиусы атомов и ионов. Проблема разделения Zr и Hf. Природные соединения и принципы их переработки. Координационные числа элементов подгруппы титана.

Оксиды и гидроксиды. Процессы оляции и оксоляции при осаждении гидроксидов из растворов. Состояние ионов в водных растворах. Строение и ионообменные свойства гидроксидов .

Материалы с ионной проводимостью на основе ZrO₂. Перекисные соединения титана.

Низшие степени окисления - образование при иодидном рафинировании и другие методы получения. Цветность и координационный полиэдр Ti(III), низшие галогениды Zr и Hf - строение соединений. Образование связей металл-металл.

ЛИТЕРАТУРА

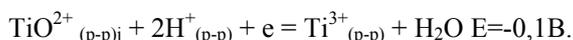
1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969.
2. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.
3. Реми Г., "Курс неорганической химии", М., "Мир", 1974, т.2.
4. Турова Н.Я., "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия", 1978.
5. Уэллс А., "Структурная неорганическая химия", М., "Мир", 1988, т.3.

Задания для подготовки к семинарам

1. Плотность оксида TiO со структурой типа NaCl 4,93 г/см³.

Вычислите расстояние Ti-O.

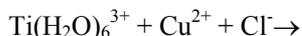
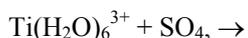
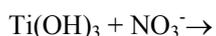
2. Покажите, устойчив ли ион Ti³⁺ в растворе по отношению к окислению кислородом воздуха и водой, если известно:



3. Предложите возможно большее число способов для перевода металлических Ti, Zr и Hf в раствор. Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Предложите возможно большее число способов для перевода оксидов Ti, Zr и Hf в раствор. Приведите уравнения реакций.

5. Составьте уравнения следующих реакций:



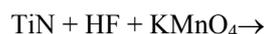
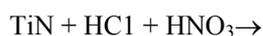
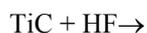
6. Используя справочные данные, установите возможность протекания реакций катиона Ti³⁺ с ионами Fe³⁺, ClO₃⁻, Cr₂O₇²⁻.

7. Составьте координационные формулы трех гидратных изомеров состава TiCl₃·6H₂O. Предложите химический метод идентификации лигандов внутренней сферы.

8. К кислому раствору, содержащему катион дигидроксотетраакватитана (IV), добавляют пероксид водорода. При этом появляется желтая окраска, характерная для катионного пероксокомплекса Ti(IV) в кислой среде. При введении избытка пероксида

натрия окраска изменяется на красную вследствие образования тетрапероксотитанат (IV)-иона. Составьте уравнения реакций, обсудите окислительные свойства всех этих соединений титана.

9. Руководствуясь справочной литературой, опишите отношение TiN, TiP, TiC к распространенным химическим реактивам. Составьте уравнения следующих реакций



10. Почему трудно растворимый TiS_2 , получаемый синтезом из элементов, не выпадает из водного раствора Ti(IV) при действии щелочных сульфидов? Составьте уравнения реакций его взаимодействия с концентрированными растворами H_2SO_4 , HNO_3 , и NaOH .

11. Цирконий и гафний переходят в раствор под действием царской водки или смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Напишите соответствующие реакции. Что произойдет при нейтрализации этих растворов концентрированным раствором щелочи?

12. Хлорид циркония (III) обладает сильными восстановительными свойствами. Составьте уравнения реакций его с:

1) водой;

2) соединениями титана (IV) в водном растворе;

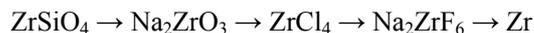
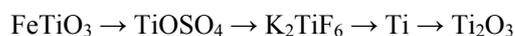
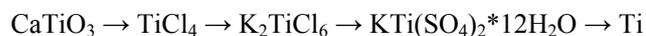
3) катионами калия в жидком аммиаке.

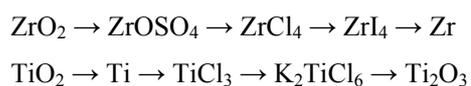
Что произойдет при нагревании хлорида циркония (III)?

13. Опишите изменение координационных полиэдров в ряду галогенидов TiBr_4 , TiI_4 , ZrBr_4 , ZrCl_4 , ZrF_4 . Чем обусловлено различие их строения.

14. Сопоставьте магнитные свойства низших галогенидов титана и циркония. Чем обусловлено их изменение?

15. Осуществите следующие превращения и составьте уравнения химических реакций:





СЕМИНАР № 13 ВАНАДИИ, НИОБИИ, ТАНТАЛ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Общая характеристика строения атомов ванадия, ниобия и тантала (характеры изменения потенциалов ионизации - ступенчатых и суммарного, близость радиусов атомов ниобия и тантала, изменение размера и энергии валентных орбиталей).

Особое положение ванадия - устойчивость низших степеней окисления в виде изолированных катионов (у ниобия и тантала - в виде кластеров).

Химические свойства простых веществ. Перевод металлов в раствор.

Гидраты оксидов M(V). диаграмма состояния ванадия(V) в растворе в координатах C-pH. Представление об аналогичных диаграммах Nb (V) и Ta(V) . Различие структурных принципов построения ванадатов и ниобатов (танталатов) - понижение прочности и кратности связи M=O. Оксиды M(V) -различия в строении и реакционной способности. Галогениды ванадия, ниобия и танталла - состав, строение и устойчивость. Анионные фторокомплексы.

Пероксосоли, тиосоли ванадия (V). Бронзы M_xVO_3 . Восстановление ванадия (V) в водном растворе.

Изменение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств по ряду V(II)-V(III)-V(IV)-V(V). Анализ устойчивости и реакционной способности комплексных соединений V(II)-V(III)-V(IV) на основе ТПЛ. Стабилизация V(I) и V(III) в комплексных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. "Современная неорганическая химия" ,М. , "Мир" ,1969.
2. Полторак О.М., Ковба Л.М. "Физико-химические основы неорганической химии", М., МГУ, 1984
3. Реми Г., "Курс неорганической химии", М., "Мир", 1974, т.2.
4. Турова Н.Я. "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия", 1978.

СЕМИНАРЫ №№ 14, 15 ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Сравнительная характеристика строения атомов хрома, молибдена и вольфрама (характер изменения потенциалов ионизации - полного и ступенчатых, радиусов атомов, размеров и энергий валентных орбиталей). Причины, обуславливающие устойчивость изолированных d^3 и d^4 состояний у хрома и связи М-М для молибдена и вольфрама в низших степенях окисления. Сходство и различие в строении и свойствах ацетатов хрома (II), молибдена (II) и вольфрама (II). Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных характеристик Cr^{2+} и Cr^{3+} .

Комплексные соединения хрома (III). Кластерные производные молибдена и вольфрама. Сравнительная характеристика соединений М(VI): равновесие полимеризации хромовой кислоты в растворах (на примере системы хромат - дихромат). Сравнение и кислотно-основные свойства "кислот" молибдена и вольфрама. Изо- и гетерополисоединения - условия образования, строение, свойства и применение. Окислительно-восстановительные свойства хроматов, молибдатов и вольфраматов (VI). Бронзы и сини.

Условия образования и свойства тиосолей молибдена (VI) и вольфрама (VI). Сравнительная характеристика пероксосоединений хрома, молибдена и вольфрама.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969.
2. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988,
3. Турова Н.Я., "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия", 1978.

СЕМИНАРЫ №№ 16 , 17 МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные закономерности изменения свойств в подгруппе: активность металлов, устойчивость высших степеней окисления, устойчивость низших степеней окисления, кластеры. Изменение кислотных свойств в ряду Mn(II) - Mn(VII) Изменение кислотных свойств в ряду $HMnO_4$ - $HTcO_4$ - $HReO_4$. Координационные числа в

комплексных соединениях марганца, технеция и рения.

Комплексные соединения марганца. Соединения марганца (0): карбонилы. Соединения марганца (II): конфигурация d^5 - свойства тетраэдрических и октаэдрических комплексов. Соединения марганца (III): устойчивость, эффект Яна-Теллера, структура шпинели на примере Mn_3O_4 . Соединения марганца (IV, VI, VII): спектры с переносом заряда.

Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца: диспропорционирование, зависимость E от pH среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969.
2. Полторак О.М., Ковба Л.М., "Физико-химические основы неорганической химии", М., МГУ, 1984
3. Реми Г., "Курс неорганической химии", М., "Мир", 1974, 1.2.
4. Турова Н.Я. "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия", 1978.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРАМ

1. В чем сходство и различия соединений марганца (VII) и хлора (VII)?
2. В соединении $MnOОН$ из шести межуатомных расстояний $Mn-O$ четыре имеют длину 1,85 - 1,92 А, а две - 2,34 А. Объясните, почему не все длины связей равны.
3. Соединения рения каких степеней окисления диспропорционируют в кислой среде? Будет ли образование хлоридных комплексов стабилизировать рений (III)?
4. Укажите условия образования и растворения MnS .
5. Что будет наблюдаться и какие будут протекать реакции при:
 - а) нагревании на воздухе марганца, технеция и рения;
 - б) продувании воздуха через раствор соли марганца (II) при избытке ионов OH^- ;
 - в) при окислении марганца, технеция и рения концентрированной азотной кислотой;
 - г) при нагревании марганца, технеция и рения в атмосфере Cl_2 ?

6. Получите:

I) Из $MnSO_4$ - а) $Mn_{(тв.)}$, б) $MnCl_2$, в) $KMnO_4$;

II) Из $KMnO_4$ - а) $MnS_{(зел.)}$ б) Mn_2O_3 , в) MnC_2O_4 ;

III) Из MnO_2 - а) Mn_2O_7 , б) K_3MnO_4 , в) $MnSO_4$;

IV) Из $Mn(NO_3)_2 - MnO$ минимум тремя способами;

V) из природного соединения марганца - $MnSO_4 \cdot H_2O$ и $KMnO_4$. Напишите уравнения реакций; укажите условия их проведения и пути выделения.

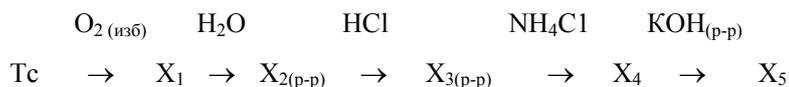
7. На основании расчетов покажите, будет ли раствор манганата калия устойчив на воздухе.

8. При каких концентрациях гидроксид-ионов MnO_4^{2-} не диспропорционирует самопроизвольно?

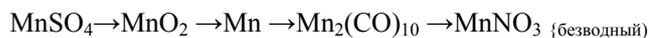
9. Определите при каких температурах парциальное давление кислорода над оксидами марганца будет равно P_{O_2} в воздухе?

	MnO_2	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO	Mn
ΔH° (кДж/моль)	-521,5	-957,7	-1387,6	-385,1	-
ΔS°_{298} (Дж/мольК)	53,1	110,5	154,8	61,5	32

10. Осуществите следующие превращения и составьте уравнения химических реакций:



11. Осуществите следующие превращения и составьте уравнения химических реакций?:



13. Танталит (изоморфная смесь $Fe(TaO_3)$, и $Mn(TaO_3)_2$) сплавили со щелочью. Какие получены продукты? Как получить из этой смеси металлы: тантал, марганец и железо?

СЕМИНАР № 18 ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Железо, кобальт, никель в свободном состоянии. Сплавы на их основе. Чугун, сталь, их производство. Коррозия металлов, влияние на нее различных факторов.

Катодные и анодные процессы. Способы защиты металлов от коррозии.

Катодные и анодные покрытия.

Соединения железа с различными степенями окисления. Различие устойчивости высших степеней окисления для железа, кобальта и никеля. Влияние pH среды.

Гидролиз солей M (II) и M (III).

Изменение ионных радиусов и энергии кристаллической решетки оксидов M (II) и M(III) в ряду Ti - Zn . Энергия стабилизации. Изменение электропроводности оксидов состава MO. Оксиды со смешанной степенью окисления.

Комплексные соединения железа, кобальта и никеля. Высоко- и низкоспиновые соединения. Стабилизация степеней окисления. Комплексы M(0). Изменение стехиометрии карбониллов d-элементов. Полиядерные карбонилы. Сопоставление карбониллов с комплексами, содержащими молекулы азота.

Комплексные соединения M (II) и M (III) с координационным числом 4,5 и 6. Изомерия и строение анионных комплексов кобальта. Качественные реакции на железо, кобальт, никель. Роданиды железа. "Берлинская лазурь", "Турнбулева синь"

ЛИТЕРАТУРА

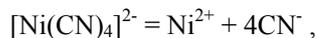
1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, т.3.
2. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.
3. Уэллс А., "Структурная неорганическая химия", М., "Мир", 1988, т.3.
4. Вест А., "Химия твердого тела. Теория и приложения", М., "Мир", т.1, 1988.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Можно ли в стандартных условиях окислить в щелочной среде Fe^{2+} в Fe^{3+} с помощью хромата калия, если для процесса:



2. Вычислите ΔG процесса:



если $K_H = 10^{-22}$ при $20^\circ C$.

3. Почему при взаимодействии растворов соды и нитрата железа (III) в осадок выпадает гидроксид железа (III)? Объясните это явление и приведите соответствующие уравнения реакций.

4. Напишите уравнения следующих реакций:

- a) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 c) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{WO}_3 \rightarrow$
 e) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ f) $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 g) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ h) $\text{FeS} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

5. При действии света пентакарбонил железа разлагается по уравнению:



Какая масса пентакарбонила разложилась, если при нормальных условиях образовалось 5,6 л CO?

6. Объясните изменение скорости растворения железа в серной кислоте в зависимости от концентрации.

7. Составьте схему коррозии оцинкованного и луженого железа. Какой из способов защиты представляется Вам предпочтительным?

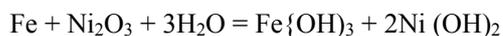
8. Составьте схему гидролиза иона Fe^{3+} ?. Какие процессы происходят при нагревании этого раствора, при повышении и понижении pH среды? Почему гидроксид железа (III) имеет переменный состав?

9. Будут ли железо, кобальт и никель при нормальных условиях взаимодействовать с чистой водой? С водой в присутствии воздуха?

10. Определите ЭДС гальванического элемента:

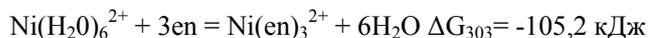
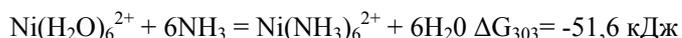
$\text{Fe} / 0,1\text{M FeSO}_4 // 0,01\text{N NaOH} / \text{H}_2(\text{Pt})$, если степень электролитической диссоциации FeSO_4 и NaOH равна соответственно 60% и 100%.

11. Уравнение реакции работы щелочного железоникелевого аккумулятора имеет вид:



Какая масса железа и оксида никеля (111) расходуется при разрядке аккумулятора для получения 6,7 А-час электричества?

12. Изменение энергии Гиббса для реакций образования аммиачного и этилендиаминового комплексов никеля (II) при 30°C составляет:



а) обоснуйте возможность протекания реакции замещения молекул аммиака в гексаамминокомплексе никеля (II) на молекулы этилендиамина.

б) вычислите изменение энтропии при этой реакции, если

$$\Delta H_{303} = -25,1 \text{ кДж/моль}$$

в) сопоставьте $K_{уст}$ аммиачного и этилендиаминового комплексов никеля (II).

СЕМИНАР № 19

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ И ИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сходства и различия платиновых металлов с элементами триады железа. Типичные степени окисления. Окислительные свойства фторидов и оксидов. Использование соединений платиновых металлов в качестве фторирующих агентов.

Комплексные соединения платиновых металлов. Координационные полиэдры. Изомерия комплексов платины (II) и платины (IV). Эффект трансвлияния. Реакции внутрисферного замещения комплексов платины (II) и платины (IV). Интерпретация трансвлияния в рамках теории молекулярных орбиталей. Образование одномерных цепочек в частично окисленных формах $K_2[Pt(CN)_4]$. Объяснение природы этого явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. "Современная неорганическая химия" ,М., "Мир"М, 1969.
2. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.
3. Реми Г., "Курс неорганической химии", М., "Мир", 1974, т.2.
4. Турова Н.Я. "Справочные таблицы по неорганической химии", Л., "Химия" Л. 1978.
5. Уэллс А., "Структурная неорганическая химия", М., "Мир", 1988, т.3.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Какой изомер дихлордиамминплатины (II) образуется при нагревании хлорида тетраамминплатины (II)?
2. Как протекает аквазация соединений $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ и $[Pt(NH_3)_3NO_2]Cl$? Какое из соединений более устойчиво в водном растворе?
3. Какие изомеры отвечают формуле $Pt(NH_3)_4Cl_4$? Докажите строение каждого из них. Разберите взаимодействие каждого из изомеров с NH_3 , KBr , KNO_2 , $K_2C_2O_4$.
4. Охарактеризуйте изомерию комплексов состава $PtNH_3CH_3NH_2Br_2$. С

помощью реакций внутрисферного замещения докажите строение изомеров. Предложите метода их получения из K_2PtCl_4 . Напишите реакции изомеров с тиомочевинной, оксалатом калия и этилендиамином.

5. Напишите уравнения реакции, происходящей при сплавлении рутения со смесью гидроксида калия и хлората калия. Какая масса соединения рутения образуется, если в реакцию вступило 3,24 г рутения, в котором массовая доля примесей составляет 7%.

6. В нитрогенильных комплексах частоты валентных колебаний связи N-N меньше, чем в свободной молекуле N_2 .

	N_2	$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$	$[Os(NH_3)_5N_2]Cl_2$
ν, cm^{-1}	2331	2102	2012

Объясните этот экспериментальный факт. Используя теорию валентных связей, опишите пространственную конфигурацию приведенных диамагнитных комплексов. Какова реакционная способность диазотного лиганда?

СЕМИНАР № 20 МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Общая характеристика элементов подгруппы меди. Сопоставление свойств элементов главной и побочной подгрупп. Сопоставление свойств элементов в подгруппе. Проявляемые степени окисления. Примеры.

Взаимодействие металлов с кислотами.

Галогениды. Свойства и химическая связь в галогенидах. Получение галогенидов элементов в неустойчивых степенях окисления.

Гидроксиды.

Термическая устойчивость солей кислородных кислот.

Комплексные соединения меди, серебра и золота. Эффект Яна-Теллера. Окислительно-восстановительные свойства ионов и комплексных соединений. Перевод в раствор металлов и их соединений за счет комплексообразования.

Медь-кислородные соединения - материалы, обладающие свойствами ВТСП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В., "Основы общей химии", М., "Химия", 1970, т.3
2. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир",

1969, т.3..

3. "Аноорганикум", под ред. Кольдица, М., "Мир", 1984, т. 2

4. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.

← Формат: Список

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Какие химические процессы лежат в основе технологии получения меди, серебра и золота из природного сырья?

2. В чем можно растворить CuCl, AgCl, AgI?

3. Какие вещества получают при действии на раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$:
1) раствора NaOH; 2) тока H_2S ? Что произойдет, если этими же реагентами подействовать на раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$?

4. Почему ионы Ag^+ и Cu^+ - бесцветны, а (Cu^{2+}) - окрашен?

5. Какие степени окисления проявляет золота в своих соединениях? Какие из них наиболее устойчивы? Как меняется устойчивость в ряду Cu(II) - Ag(II) и почему?

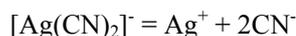
6. Какой ион и почему легче окисляется на воздухе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ или $[\text{CuCl}_2]^-$?

7. Какой комплексный ион устойчивее и почему

$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$?

8. Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ полоса поглощения при 3040 А, а для иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - при 3650 А. Каковы энергии электронных переходов и как изменяется сила поля лигандов при переходе от NH_3 к H_2O ? (о какой полосе речь???)

9. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1,0 \cdot 10^{-21}$. Вычислите ΔG_{298}^0 процесса:



10. Растворимость AgCl равна $1,26 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте E° для пары AgCl/Ag, если $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799$ В.

11. Рассчитайте, как изменится растворимость иодида серебра в 1 М растворе аммиака по сравнению с водным раствором?

12. Используя приведенную диаграмму Латимера, рассчитайте

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{2+})$	$K_{\text{уст}}([\text{AuCl}_4]^-)$	$K_{\text{нест.}}([\text{AuBr}_4]^-)$		
1,50 В	1,29В	1,69В	1,0 В	0,87 В
Au^{3+}	$\rightarrow \text{Au}^{2+}$	$\rightarrow \text{Au}^+$	$\rightarrow \text{Au}$	$\rightarrow [\text{AuCl}_4]^- \rightarrow$
0,96 В				

Отформатировано:
немецкий (Германия)



13. Как осуществить превращения?

- 1) $\text{Cu} \rightarrow [\text{CuCl}_2]^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$
- 2) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 3) $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$
- 4) $\text{Au} \rightarrow \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4]$
- 5) $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{AgO} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{AgCN}$

СЕМИНАР № 21 ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ СОЕДИНЕНИИ

Положение элементов в периодической системе. Электронные конфигурации атомов, как завершение рядов переходных металлов.

Формы нахождения в природе, принципы их переработки. Использование соединений в технике.

Простые вещества, получение и их свойства. Оксиды, гидроксиды, устойчивость. Амфотерность соединений цинка.

Соли. Комплексные соединения. Сулема.

Осаждение сульфидов из водных растворов и их растворение в растворах щелочных сульфидов и кислотах.

Азотсодержащие соединения ртути (II).

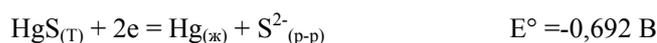
Соединения кадмия (I) и ртути (I). Окислительно-восстановительные свойства, устойчивость к диспропорционированию $[\text{Hg}_2]^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$; условия смещения равновесия. Качественные реакции на соединения ртути (II) и ртути (I)

ЛИТЕРАТУРА

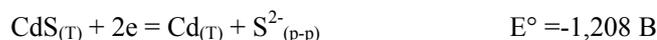
1. Некрасов Б.В., "Основы общей химии", М., "Химия", 1970, т.3
2. Коттон Ф., Уижинсон Дж. "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, т.3..
3. "Аноорганикум", под ред. Кольдица, М., "Мир", 1984, т.3
4. Ахметов Н.С., "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ.

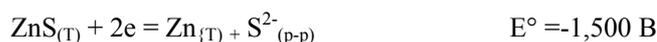
1. Вычислите ПР HgS , если известно:



2. Вычислите ПП CdS, если известно:



3. Вычислите ПП ZnS, если известно:



4. Вычислите K_p реакции диспропорционирования Hg (I), если известно:



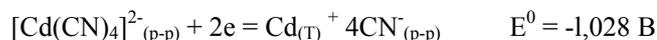
5. Смесь солей Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} по 10^{-5} моля каждой соли растворена в 1 л соляной кислоты, содержащей 110 г HCl. Раствор насыщен газообразным H_2S . Выпадет ли осадок? Если выпадет, то каков будет его состав? После этого раствор разбавили в 5 раз и снова насытили газообразным H_2S . Выпадет ли осадок? Если выпадет, то каков будет его состав?

6. При постепенном добавлении бесцветного раствора KI к бесцветному раствору перхлората ртути (II) сначала выпадает осадок, который при введении избытка KI растворяется. Составьте уравнения всех протекающих реакций. Укажите окраску осадка и конечного продукта.

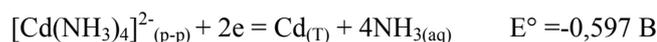
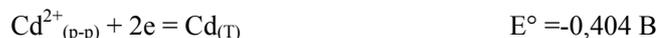
7. Вычислите стандартную энтальпию образования кристаллов ZnSO_4 на основании следующих данных:



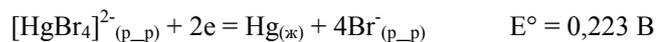
8. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



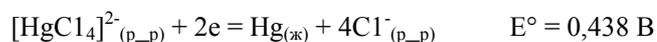
9. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



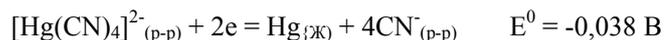
10. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



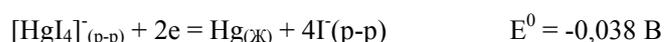
11. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



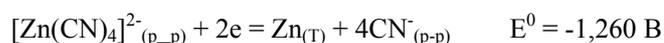
12. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



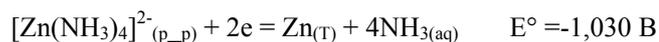
13. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



13. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



15. Вычислите $K_{\text{нест}}$ комплекса, если известно:



16. Укажите, как изменится pH водного раствора аммиака при внесении в него гидроксида цинка.

17. В водном растворе перхлората ртути (I) катионы имеют состав $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Определите тип гибридизации атомных орбиталей ртути (I) в этом катионе и его геометрическую форму.

СЕМИНАР № 22 ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Характерные качественные реакции катионов металлов (кроме главных подгрупп I и II групп периодической системы элементов). Катионы III-VI аналитических групп. Использование реакций окисления-восстановления при их обнаружении. Применение комплексообразования при обнаружении катионов переходных металлов (на примере Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Различные ионные состояния элементов IV-V аналитических групп в растворах (на примере Al, Cr, Zn, Sn,

As, Fe, Mn, Sb, Bi) в зависимости от pH.

Взаимодействие органических реагентов с неорганическими ионами. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона). Обобщенный ряд жесткости лигандов. Типы соединений: хелаты, внутриккомплексные соединения. Факторы, определяющие устойчивость хелатов природа доноров: атомов и структура реагента, размер и число циклов, связь металл-лиганд, кислотно-основные свойства реагента. Примеры органических реагентов: 8-оксихинолин, этилендиаминтетраацетат, дитизон, дифенилкарбазид, диметилглиоксим, ализарин S. Применение органических реагентов для обнаружения катионов переходных металлов.

Теория и практика осаждения сероводородом. Теория растворения сульфидов в кислотах.

Дробный и систематический методы анализа катионов III, IV, V и VI аналитических групп. Схемы анализа смеси переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. "Методы обнаружения и разделения элементов", под ред. И.П. Алимарина, М., МГУ, 1984
2. Алексеев В.Н., "Качественный анализ"
3. "Аноорганикум", под ред. Кольдица, М., "Мир", 1984, т.2
4. Золотов Ю.А.. "Экстракта в неорганическом анализе", М., МГУ
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В., "Задачи и вопросы по аналитической химии"

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кальция CaY при pH 5,0 (ионная сила равна 0,1), если константа устойчивости его при pH 10 (ионная сила 0,1) равна $5,0 \cdot 10^{10}$.
2. Определите связь общей, равновесной концентраций и активности. Определите связь термодинамической, реальной и условной констант.
3. Рассчитайте pH полного осаждения гидроксида алюминия ($C_{\text{Al}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$).
4. Какие органические реагенты используют для идентификации Hg(I), Hg(II), Cd, Al, Ni, Cr(III)? Какого типа соединения образуются (ВКС?, хелат)?

С помощью какого органического реагента удобно обнаруживать редкие (Zr, Hf) и редкоземельные элементы? Какого состава комплексы образуются?

5. При использовании органических реагентов для идентификации катионов переходных металлов удобно использовать капельные реакции. Как их проводят? Как создают необходимые условия (рН)? Приведите примеры.

6. В соответствии с рядом Ирвинга-Вильямса расположите катионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в порядке возрастания устойчивости их диметилглиоксиматов.

7. Возможны два пути превращения AuCl_3 в координационно-насыщенный комплекс в присутствии Cl^- и L:



По какому из этих путей пойдет реакция, если: а) L - серосодержащий экстрагент; б) L - кислородсодержащий экстрагент? Ответ обоснуйте.

9. Приведите примеры разделения катионов с применением комплексообразования: а) отделение меди от кадмия; б) отделение никеля от кобальта; в) отделение серебра от ртути.

10. Образование каких комплексных соединений используется для обнаружения Hg(I) и Pb ?

11. К некоему раствору добавили смесь серной и фосфорной кислот и подействовали H_2O_2 раствор окрасился в желтый цвет. Какой вывод следует сделать?

12. При определении катионов каких переходных металлов используются тиоцианатные комплексы? Зачем тиоцианатный комплекс кобальта экстрагируют амиловым спиртом? Как устранить мешающее влияние ионов Fe^{3+} при обнаружении кобальта?

13. Тетрароданомеркуриат (II) аммония используется для микрокристаллоскопических обнаружений ряда катионов. Каких? Для какого из ионов эта реакция селективна? Почему?

14. Почему не рекомендуется осаждать сульфиды катионов переходных металлов в присутствии ионов перманганата и хромата, перекиси водорода, азотной кислоты и других окислителей?

15. Выведите формулу для расчета растворимости KtS на основании его произведения растворимости при действии насыщенным (0,1 M) раствором H_2S в среде 0,3 M HCl .

16. Расскажите о теории растворения сульфидов в кислотах на следующих примерах:

- а) Почему сульфид цинка растворим в HCl?
- б) Почему сульфид меди не растворим в HCl?
- в) Почему сульфид кадмия растворим в HNO₃?
- г) Почему сульфид ртути (II) не растворим в HNO₃?
- д) Почему сульфид ртути растворим в царской водке?

17. Составьте схемы анализа:

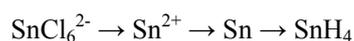
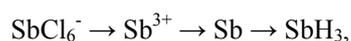
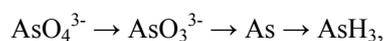
- а) Fe²⁺, Mn²⁺
- б) Fe²⁺, Al³⁺, Cr³⁺
- в) Mn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺
- г) Ni²⁺, Co²⁺
- д) Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Sb(III)
- е) [Hg₂]²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, As(III)
- ж) Cu²⁺, Cd²⁺, Sn(IV), As(V).

Отформатировано: русский (Россия)

Отформатировано: русский (Россия)

Отформатировано: русский (Россия)

18. Как осуществить превращения?



СЕМИНАР № 23 ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ, ПОДГРУППА СКАНДИЯ, РЗЭ: РАЗДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ

Общая характеристика элементов 111 группы: Подгруппа галлия; подгруппа скандия; лантаниды.

Металлы, получение, способы перевода в растворимое состояние.

Химия трехвалентных редкоземельных элементов. Растворимые и нерастворимые соединения. Кислотно-основные равновесия. Особенности комплексообразования.

"Аномальные" степени окисления РЗЭ.

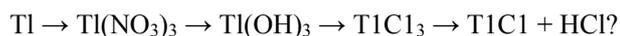
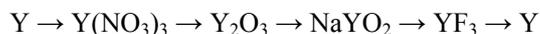
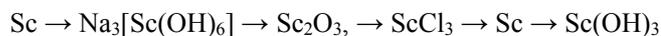
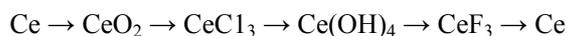
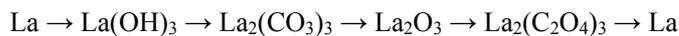
Принципы методов разделения РЗЭ. Фракционное осаждение и дробная кристаллизация. Ионообменная хроматография, экстракция, фракционная сублимация.

Практическое применение соединений РЗЭ в материаловедении.

ЛИТЕРАТУРА

Задания для подготовки к семинару

1. Осуществите следующие превращения и составьте уравнения химических реакций:



2. Вычислите K_3 $\text{Ga}(\text{OH})_3$, исходя из того, что 0,5 М раствор GaCl_3 имеет $\text{pH} = 1$. Как изменяется способность к гидролизу M^{3+} в рядах Ga - Tl, Sc - La, La - Ln ?

3. Вычислите pH начала осаждения $\text{Ln}(\text{OH})_3$ из 0,1 М раствора $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, если PР свежееосажденных $\text{Ln}(\text{OH})_3$ имеют следующие значения а) $1,0 \cdot 10^{-19}$; б) $2,5 \cdot 10^{-24}$.

Какие РЗЭ входят в состав двух фракций, последовательно осаждаемых при барботировании газообразного аммиака через раствор нитратов суммы РЗЭ?

4. Как отделить церий от суммы РЗЭ? Как отделить европий, иттербий и самарий от суммы РЗЭ? Напишите уравнения соответствующих реакций?

5. Какие РЗЭ останутся в растворе после пропускания смеси анионных комплексов РЗЭ через колонку с катионитом HR , если известно, что разница в $K_{\text{уст}}$ комплексов $[\text{LnA}^-]$ с этилендиаминтетрауксусной кислотой составляет 10000 раз? Что произойдет, если через катионит пропустить раствор смеси хлоридов РЗЭ? Как и почему в ряду РЗЭ (III) меняется устойчивость комплексных соединений?

6. Постройте схемы фазовых диаграмм систем $\text{LiF} - \text{LnF}_3$ используя следующие данные:

$\text{Ln} - \text{Pr}$ - эвтектическая система;

$\text{Ln} - \text{Tb}$ - в системе есть инконгруэнтно плавящееся соединение состава 1:1;

$\text{Ln} - \text{Yb}$ - в системе есть конгруэнтно плавящееся соединение состава 1:1 .

Изобразите кривую охлаждения для составов, содержащих 25 и 50 мол % LnF_3 и укажите число фаз и степеней свободы, соответствующих каждому участку кривой.

ОБЩИЙ ХОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Типы анализируемых объектов (сплавы, минералы, руды, шлаки, шламы, почвы, вода).

Химические, физико-химические и физические (качественные люминесцентный и спектроскопический) методы идентификации веществ. Различия в подходах при обнаружении основных компонентов и примесей. Обнаружение следов. Фазовый анализ.

Понятие о методах разделения и концентрирования: экстракция, сорбция. Основные количественные характеристики (коэффициент распределения, константа распределения, фактор распределения). Индивидуальное и групповое концентрирование. Одноступенчатые и многоступенчатые процессы разделения.

Хроматографические методы качественного анализа. Плоскостная хроматография (ТСХ и бумажная). Проявление. Использование для идентификации веществ.

Основные этапы качественного химического анализа неизвестного вещества:

1) Предварительные морфологические исследования и подготовка к анализу:

рассматривание под лупой или микроскопом;

измельчение;

отбор пробы для анализа; представительность пробы.

2) Предварительные испытания:

тесты на присутствие органических примесей;

прокаливание с содой на угле (образование королька, губчатой массы или окрашенных налетов)

пирохимические реакции (пламя);

проба на выделение воды, газовых продуктов и возгонов

обработка кислотами (выделение CO_2 , SO_2 , HCl , I_2 , Br_2 , Cl_2 , NO_2)

3) Переведение вещества в раствор. Агенты, используемые для этого (щелочи, кислоты и др.). Интенсификация растворения: разложение под давлением (автоклавное вскрытие) микроволновое (СВЧ)-разложение.

Технологические объекты: определение типа образца (например, сплава) по характеру взаимодействия с H_2O ; NaOH $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и 6M HNO_3 ; растворение в вы?бранном

растворителе и анализ ожидаемых добавок (например, легирующих элементов, характерных для данного сплава).

Минералы: определение типа по характеру взаимодействия с H_2O , CH_3COOH , HCl , HNO_3 ; растворение в выбранном растворителе. Реакции растворения карбонатных, фосфатных и сульфидных минералов. Рациональные схемы анализа с учетом возможных примесных компонентов.

Перевод труднорастворимых объектов в раствор сплавлением и спеканием. Наиболее распространенные плавни для разложения силикатов, окисленных минералов и некоторых сплавов. Методика сплавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скуг Д., Уэст Д., "Основы аналитической химии", М., "Мир", 1979, ч.2.
2. "Методы обнаружения и разделения элементов", под ред. И.П. Алимарина, М., МГУ, 1984
3. "Руководство по аналитической химии.(Аналитикум)", под ред. Клячко Ю.А., М., "Мир", 1975
4. Бок Р., "Методы разложения в аналитической химии", М., "Мир", 1984

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К СЕМИНАРУ

1. Какие полезные выводы о природе анализируемого вещества можно сделать при визуальных наблюдениях?
2. Почему при проведении пирохимических реакций рекомендуют вводить испытуемое вещество в пламя в виде хлоридов? Назовите окраску пламени, возникающую при введении в него соединений натрия, калия, бария, стронция и лития.
3. Как установить наличие элементов, образующих летучие соединения?
4. По каким критериям можно отнести испытуемое вещество к простым или сложным?
5. Как установить, является ли вещество органическим или неорганическим?
6. Почему при измельчении вещества рекомендуется отсеивать мелкие частицы?
7. Что такое представительная проба? Как правильно отобрать пробу из твердых, жидких и газообразных веществ?
8. Составьте кратчайший путь испытаний для отнесения минерала к

карбонатам, фосфатам, сульфидам или силикатам. Напишите реакции.

9. В каких случаях для перевода силикатов в раствор необходимо сплавление?

10. Почему для сплавления силикатов рекомендуют использовать не индивидуальные карбонаты калия или натрия, а их смесь?

11. По каким признакам и характерным реакциям можно установить, что исследуемый сплав является сплавом алюминия, железа, меди, сурьмы, свинца?

12. Дайте определения и сопоставьте понятия "константа распределения" и "коэффициент распределения".

13. Рассмотрим некоторую систему: Растворенное вещество - вода - не смешивающийся с водой органический растворитель с коэффициентом распределения вещества, равным 10. Объем водной фазы равен 25 мл. Определите долю вещества, оставшегося в водной фазе: а) после однократной экстракции 250 мл органического растворителя; б) после трехкратной экстракции 25 мл органического растворителя; выразите эти результаты через значения процента экстракции.

14. Соединение А прошло 7,7 см от линии старта на хроматографической пластине, в то время как фронт растворителя прошел 16,2 см. а) рассчитайте R_f соединения А; б) на идентичной пластинке фронт растворителя продвинулся на 14,3 см от линии старта; найдите положение соединения А на этой пластинке.

15. При анализе каких объектов важно определение воды? Почему? Как это можно сделать?

16. Предложите экспрессный метод обнаружения урана (VI) в минералах.

17. Как можно определить состав сплава без растворения образца?

18. Для быстрого отнесения сплавов меди к латуням или бронзам используют капельную маркировочную реакцию с неким реагентом. Каким? Что наблюдают?