

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

**КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ
ПО КУРСУ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть II

Для студентов 1-го курса химического факультета
(дневное и вечернее отделение),
и для студентов факультета фармации

Воронеж - 2000 г.

Во второй части представлены вопросы по темам: “Жидкое состояние. Жидкие растворы. Окислительно-восстановительные реакции”, “Комплексные соединения”, “Твердое состояние. Физико-химический анализ. Металлохимия” в соответствии с программой курса общей и неорганической химии для студентов химического факультета ВГУ. Предлагаемые вопросы могут быть использованы студентами для самоконтроля с целью проверки глубины понимания изучаемого материала, а также могут предлагаться на коллоквиумах по различным разделам курса.

Вопросы разработаны коллективом сотрудников кафедры неорганической химии ВГУ – проф. И.Я.Миттовой, проф. Я.А.Угаем, проф. О.Б.Яценко, доц. В.Р.Пшестанчиком, доц. А.Н.Прокиным, доц. С.С.Лаврушиной, канд. хим. наук асс. А.М. Самойловым, канд. хим. наук асс. Е.В.Томиной – под общей редакцией проф. Угая Я.А.

1. Жидкое состояние. Жидкие растворы. Окислительно-восстановительные реакции

А). Общие свойства растворов

1. В чем заключается сходство и различие между жидким состоянием и твердым или газообразным?
2. Какие Вы знаете дисперсные системы и каково место истинных растворов в них? Что с этой точки зрения представляет собой воздух?
3. Почему существуют модели идеального газа и идеального кристалла, но отсутствует модель идеальной жидкости? Почему, тем не менее, существует модель идеального раствора, хотя это более сложная система?
4. Почему свойства компонента в растворе отличаются от его свойств в собственной фазе (в чистом состоянии)?
5. Как и чем различаются понятия растворителя и растворенного вещества?
6. Что такое концентрация раствора? Какие способы выражения концентрации растворов Вам известны? Как Вы думаете, почему их так много?
7. Сравните достоинства и недостатки известных Вам способов выражения количественного состава растворов. На какие две группы можно разделить эти способы? В чем основное различие между этими группами?
8. Сопоставьте определения понятий “массовая доля компонента” и “мольная доля компонента”. В чем их сравнительные преимущества и недостатки? Для каких объектов удобно пользоваться понятием “объемная доля”? Как между собой соотносятся мольные и объемные доли для газовых смесей?
9. Каков знак DH , DS , DG при образовании растворов? Что служит движущей силой и причиной образования растворов? Является ли процесс образования растворов самопроизвольным?
10. В штативе стоят три одинаковых стеклянных пробирки с растворами сульфата натрия: в одной ненасыщенный, в другой – насыщенный, в третьей – пересыщенный раствор. Как, не прикасаясь к пробиркам, идентифицировать каждый раствор?
11. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным, а ненасыщенный – концентрированным?
12. Что такое растворимость вещества? Чем ее можно охарактеризовать количественно?
13. Бывают ли абсолютно нерастворимые вещества? Почему?

14. Что такое коэффициент растворимости, произведение растворимости, коэффициент абсорбции? К каким объектам применимы эти понятия?
15. От каких факторов зависит растворимость веществ? Можно ли проанализировать эти зависимости на основании принципа Ле Шателье? Если нет – то почему, если да – то на каком основании?
16. Известно, что сера практически не растворяется в воде и не реагирует с ней при комнатной температуре. Вместе с тем, сера немного растворима в этаноле и хорошо растворима в сероуглероде. Объясните эти явления.
17. Что можно сказать о знаке $\Delta H_{\text{раств}}$ и о соотношении энтальпии гидратации и энергии атомизации, если растворимость твердого вещества в воде с ростом температуры: а) уменьшается; б) увеличивается?
18. Почему растворимость газов в жидкости всегда уменьшается с повышением температуры? Как ее можно увеличить при заданной температуре?
19. Какой из газов хуже всего растворим в воде и почему? Приведите пример газа, очень хорошо растворимого в воде. В каком из этих случаев растворимость сильнее возрастает с давлением и почему?
20. Можно считать, что воздух состоит из 21 об. % O_2 и 79 об. % N_2 (остальными компонентами воздуха можно в первом приближении пренебречь). Растворенный в воде воздух (при обычных условиях) содержит 35 об. % O_2 и 65 об. % N_2 . Как можно объяснить это различие?
21. Что такое идеальный раствор? Можно ли считать (по аналогии с идеальным газом), что в идеальном растворе отсутствует взаимодействие между частицами? Чем объяснить отсутствие теплового эффекта при образовании идеального раствора?
22. Обычно считается, что достаточно разбавленный раствор обладает свойствами идеального. Справедливо ли обратное утверждение? Ответ пояснить.
23. Как зависит растворимость вещества от температуры и давления, если раствор идеален? Почему?
24. Что служит критерием отнесения физического свойства раствора к общим свойствам растворов?
25. В чем особенность так называемых коллигативных свойств растворов? Почему они строго соблюдаются только для идеальных растворов?
26. Нередко можно слышать, что существуют три закона Рауля: тоноскопический, криоскопический и эбуллиоскопический. Как Вы относитесь к этому утверждению?

27. Если A – растворенное вещество, а B – растворитель, то законы Рауля и Генри можно математически выразить однотипно: $P_A = k_A x_A$ и $P_B = k_B x_B$ (x_i – молярная доля компонента). Чем, тем не менее, принципиально различаются эти законы. Каков физический смысл коэффициентов пропорциональности в этих двух случаях?
28. Что характеризуют криоскопическая и эбуллиоскопическая константы – раствор, растворитель или растворенное вещество? Почему?
29. Каков физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической постоянных?
30. Почему при криоскопических и эбуллиоскопических определениях в расчетах используется молярная концентрация, а при определении осмотического давления – молярная?
31. Какой из двух методов определения молекулярных масс вещества – криоскопический или эбуллиоскопический – более точен и почему?
32. Можно ли на графике температурной зависимости давления пара для твердого и жидкого растворителя и растворов показать, чему равна криоскопическая константа?
33. При какой температуре кипит и замерзает раствор сахарозы в воде, если молярность его равна 1 моль/кг?
34. Какой раствор, приготовленный из 1000 мл воды, замерзает при более низкой температуре: содержащий 10 г этиленгликоля или 10 г глицерина?
35. Как изменяется давление пара над смесью двух летучих жидкостей при постоянной температуре в зависимости от состава смеси при условии, что:
а) жидкости полностью смешиваются между собой, образуя идеальную смесь; б) жидкости не смешиваются друг с другом.
36. Объясните, почему в лабораторной практике очень часто используют фракционную перегонку несмешивающихся летучих жидкостей? Какие преимущества имеет данный метод и почему?
37. Этанол и метанол, имеющие при давлении 101,3 кПа температуры кипения 78,5 °С и 64,5 °С соответственно, полностью смешиваются друг с другом, образуя идеальный раствор. Постройте для этой системы: а) кривую зависимости температуры кипения смеси от состава при постоянном давлении; б) кривую зависимости давления пара от состава при постоянной температуре. Укажите вклады в давление пара от каждого компонента смеси. Как называются эти вклады?
38. Что такое полупроницаемая перегородка в осмотических явлениях?

39. Какой раствор по отношению к другому называют: а) гипертоническим, б) гипотоническим? В сторону которого из них должен быть направлен осмос?
40. В концентрированном растворе хлорида натрия красные кровяные шарики сморщиваются (плазмолиз), а в воде или сильно разбавленном растворе NaCl набухают (гемолиз). Как объяснить эти явления?
41. На основании формулировки закона Вант-Гоффа для осмотического давления, не производя расчетов, определите, каково осмотическое давление в одномолярном растворе сахара при 0 °С.
42. Почему при открывании глаз в речной воде появляется ощущение рези, а в морской воде – нет?

Б). Электролитическая ионизация. Растворы электролитов

43. Имеем два раствора одинаковой молярной концентрации – сахара в воде и соли в воде. Какой раствор замерзает при более низкой температуре и почему?
44. Расположите указанные вещества в порядке повышения температуры кипения их водных растворов одинаковой молярности: KCN, HCN, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $(NH_2)_2CO$ (карбамид или мочеви́на).
45. При одинаковой ли температуре: а) закипает вода на уровне моря и на высокогорной вершине, б) замерзает речная и морская вода? Почему обледенелые тротуары посыпают солью, а охлаждающие смеси готовят из снега и соли?
46. Если вынуть кусочек льда, образовавшегося в растворе хлорида натрия, и растопить его, то будет ли этот расплав отличаться от исходного раствора по содержанию соли?
47. В чем заключается физический смысл изотонического коэффициента, вытекающий непосредственно из его названия?
48. Что такое активность? Зачем введена эта характеристика? Какова размерность активности и коэффициента активности?
49. Что можно сказать о характере раствора, если: а) $g < 1$; б) $g = 1$; в) $g > 1$ (g - коэффициент активности)?
50. Может ли изотонический коэффициент принимать такие же значения, как коэффициент активности (см. предыдущий вопрос)? Почему?
51. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?
52. Сравните преимущества и недостатки характеристики силы электролитов

при помощи константы диссоциации и степени диссоциации.

53. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?
54. Укажите среди перечисленных ниже веществ сильные и слабые электролиты: HCl , AgCl , H_2S , PbS , H_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlPO_4 .
55. Как связана сила электролита с его растворимостью?
56. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Как при этом соотносятся по величине (примерно) последовательные константы диссоциации?
57. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ для чистой воды $\text{pH} = 7,0$. Как изменится pH , например, при $75\text{ }^\circ\text{C}$? С чем это связано?
58. Как бы Вы ответили на вопрос – что такое кислота и основание?
59. Укажите, кислотой или основанием с точки зрения протонной теории Бренстеда-Лоури является каждое из приведенных ниже веществ: S^{2-} , HCO_3^- , H_2O , NH_3 .
60. Если “растворителем” считать расплав хлорида калия (при высокой температуре), то какие вещества будут в этом “растворителе” проявлять свойства кислот и оснований с точки зрения теории сольвосистем?
61. Известно, что для хлорида свинца (II) $\text{PP} = 2 \cdot 10^{-5}$. Произойдет ли образование осадка при сливании равных объемов сантиметольных растворов нитрата свинца и соляной кислоты?
62. Известно, что сульфид висмута является “рекордсменом по нерастворимости”. Для него $\text{PP} \sim 10^{-96}$! Оцените по этим данным его растворимость.
63. К насыщенным растворам сульфата кальция, находящимся в трех различных пробирках, добавлены растворы следующих веществ: а) карбоната рубидия, б) насыщенный раствор карбоната кальция, в) сульфата лития. Увеличится ли масса осадка после добавления вторых растворов и если да, то почему?
64. Определили, что при $25\text{ }^\circ\text{C}$ синильная кислота HCN имеет $\text{pH} < 7$. Если в эту кислоту небольшими порциями добавлять цианид калия KCN , то среда сначала становится менее кислой, затем нейтральной и при избытке соли показывает щелочную реакцию $\text{pH} > 7$. Как можно объяснить полученные экспериментальные данные?
65. Раствор нашатырного спирта при $25\text{ }^\circ\text{C}$ имеет $\text{pH} > 7$. При добавлении мелкими порциями в этот раствор хлорида аммония среда становится менее

- щелочной, затем нейтральной и, наконец, кислой ($\text{pH} < 7$). Как объяснить результаты этого опыта?
66. Раствор хлорида железа (III) имеет $\text{pH} < 7$ при комнатной температуре. После длительного кипячения из раствора выпадает осадок состава $\text{FeO}(\text{OH})$, а среда становится почти нейтральной. Объясните все результаты данного опыта.
 67. Объясните, почему при нагревании и добавлении к концентрированному водному раствору ортофосфата натрия металлического алюминия наблюдается выделение газа. Какой это газ? Напишите уравнения протекающих реакций.
 68. Смешивают равные объемы 0,01М растворов следующих веществ: а) гидроксида натрия и хлорноватистой кислоты, б) гидроксида натрия и соляной кислоты, в) гидроксида аммония и азотной кислоты. Какое значение pH (< 7 , > 7 , $= 7$) имеет каждый конечный раствор?
 69. Раствор Na_3PO_4 имеет сильно щелочную среду, а раствор NaH_2PO_4 – слабокислую. Дайте этому объяснение.
 70. Для раствора какой соли pH больше: карбоната или гидрокарбоната натрия, хлорида алюминия или хлорида гидроксиалюминия. Ответ обоснуйте.
 71. Приготовлены водные растворы карбоната, сульфита и нитрита натрия различных концентраций при 25 °С. Оказалось, что для всех растворов $\text{pH} = 9$. Не проводя расчета, расположите соли в порядке уменьшения их молярных концентраций в данных растворах.
 72. В каких случаях наблюдается полный гидролиз? Почему сульфиды ряда малоактивных металлов (свинца, олова, висмута и т.п.) образуют в природе месторождения (полиметаллические руды), а не разлагаются в результате гидролиза? Почему алюминий не образует сульфидных месторождений?
 73. Если гидролизу подвергается соль слабой многоосновной кислоты, то какую из последовательных констант диссоциации кислоты надо использовать для расчета первой константы гидролиза соли?
 74. Известно, что, например, угольная кислота в свободном состоянии не существует. Откуда же знают, что эта кислота слабая и в справочниках даже приведены обе ее константы диссоциации?
 75. Как можно усилить гидролиз солей: карбоната натрия, хлорида железа, нитрата аммония?

В). Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз

76. Почему окисление и восстановление – два взаимосвязанных процесса,

которые не могут осуществляться один без другого?

77. Что называют окисленной формой и восстановленной формой вещества? Как различаются они по величине степени окисления? За счет каких процессов происходит их взаимное превращение?
78. Что такое “сопряженная окислительно-восстановительная пара”? Сколько таких пар должно участвовать в окислительно-восстановительной реакции? Чему соответствует каждая из них?
79. Сопоставьте понятия “сопряженная окислительно-восстановительная пара” и “сопряженная пара кислота - основание” в протонной теории Бренстеда. Что общее между этими представлениями и чем они различаются?
80. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций, в которых одно и то же вещество (а - простое; б - сложное) выступает как окислитель и как восстановитель.
81. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций, в которых; а) два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения; б) два элемента-окислителя входят в состав одного соединения.
82. Что такое реакции диспропорционирования? Какую информацию общехимического плана можно извлечь из факта склонности элемента в данной степени окисления к диспропорционированию?
83. Установите, можно ли приготовить водный раствор, содержащий одновременно следующие вещества: а) перманганат калия и сульфит калия; б) перманганат калия и сульфат калия; в) азотную кислоту и сероводород; г) серную кислоту и хлороводород; д) гексагидрохромат(III)-ион и бром; е) нитрит калия и иодоводород. Если Вы отвечаете отрицательно, подтвердите свой ответ уравнением окислительно-восстановительной реакции.
84. В какой среде – кислой, нейтральной или щелочной – перманганат калия проявляет наибольшую окислительную активность и почему?
85. Какой элемент и в какой степени окисления определяет возможность для указанных ниже веществ проявлять окислительные или восстановительные свойства:
- $$\text{PbO}_2, \text{BaO}_2, \text{KH}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{H}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{CaOCl}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8?$$
86. Всегда ли элемент, находящийся в максимальной или минимальной степени окисления, проявляет высокую окислительную или восстановительную способность соответственно? Ответ подтвердите примерами.
87. Какие ионы окисляют металлы при растворении их в разбавленной и

концентрированной серной кислоте?

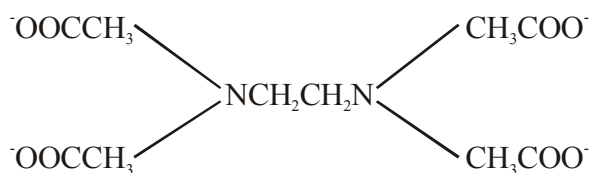
88. Необходимо посеребрить медную пластинку. Будет она катодом, или анодом при электролизе?
89. Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых свинец являлся положительным, а в другом - отрицательным электродом.
90. Составьте гальванический элемент, имея в распоряжении Sn, Ag, SnCl_2 , AgNO_3 . Какой из электродов будет окислителем, а какой – восстановителем? На каком основании Вы решили эту проблему?
91. Какие изменения концентраций растворов солей на электроде-окислителе и электроде-восстановителе приводят: а) к увеличению ЭДС; б) к уменьшению ЭДС.
92. В каком порядке должны восстанавливаться на катоде при электролизе ионы металлов, одновременно присутствующие в водном растворе?
93. Если металл расположен в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, то с точки зрения термодинамики при электролизе водного раствора его соли на катоде должен восстанавливаться водород. Почему, тем не менее, возможно осуществление таких процессов, как электрохимическое никелирование, хромирование и т.п.?

2. Комплексные соединения

1. Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении избытка AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу соединения.
2. Составьте формулы следующих комплексов: а) гексанитрокобальтат (III) натрия; б) тетрагидроборат калия; в) гексафторорутенат (V) натрия; г) пентакарбонилжелезо; д) гексафторостибат (V) калия; е) аквапентахлороферрат (III) кальция; ж) гидроксотрихлороаурат (III) аммония; з) сульфат дихлоротетраамминкобальта (III); и) хлорид нитропентаамминкобальта (III); к) бромид амидосульфато-бис-(этилендиамин)дикобальта (III).
3. Составьте уравнения реакций образования следующих комплексов из катионов центральных атомов и лигандов и напишите выражения общих констант устойчивости: а) сульфат тетраамминмеди (II), сульфат бис-(этилендиамин) меди (II); б) гексацианоферрат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия; в) трииодомеркурат (II) натрия, тетраиодомеркурат (II) натрия. Какой из комплексов каждого набора наиболее устойчив? Дайте аргументированный ответ.

4. К какому классу комплексных соединений относятся медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?
5. Составьте уравнения получения комплексов в водном растворе:
 - а) $\text{CuSO}_4(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{изб.}) =$
 - б) $\text{HgI}_2(\text{тв.}) + \text{HI}(\text{изб.}) =$
 - в) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH}(\text{изб.}) =$
 - г) $\text{AgI}(\text{тв.}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{изб.}) =$
 - д) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH}(\text{изб.}) =$
 - е) $\text{PbSO}_4(\text{тв.}) + \text{NaOH}(\text{изб.}) =$
6. Составьте уравнения реакций, протекающих при прокаливании на воздухе следующих комплексных соединений: дигидроксотетрааквахром (II), гексагидроксохромат (III) натрия, декакарбонилдимарганец, тринитротриамминкобальт (III), хлорид гексаамминникеля (II), моногидрат сульфата тетраамминмеди (II).
7. При действии избытка раствора AgNO_3 на 1 моль растворов $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ обнаружено, что из первых двух растворов осаждается 3 моля AgCl , из третьего - 2 моля, из четвертого - 1 моль. Каково строение и название этих соединений? Как они диссоциируют в водных растворах?
8. Как будет изменяться молярная проводимость в ряду растворов следующих солей: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$?
9. Как связано координационное число со степенью окисления комплексообразователя для одинаковых лигандов?
10. Чем отличаются двойные соли от комплексных солей? Что представляют собой такие классы двойных солей, как квасцы и шениты?
11. Что является комплексообразователем в ионе NH_4^+ ? Каково здесь координационное число? Как следует назвать этот ион в соответствии с общими принципами номенклатуры?
12. Можно ли считать, что координационное число определяется числом лигандов, окружающих комплексообразователь?
13. Какое понятие более общее – хелаты или внутрикомплексные соединения? В чем сущность хелатного эффекта?
14. Почему, исходя из $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, можно получить только цис-изомер $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а исходя из $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - только транс-изомер?
15. С каких позиций можно объяснить факт существования: а) $[\text{BF}_4]^-$, но $[\text{AlF}_6]^{3-}$; б) $[\text{AlF}_6]^{3-}$, но $[\text{AlF}_4]^-$ ($\text{F} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?

16. Каковы достоинства и недостатки МВС при описании комплексных соединений? Как этот метод объясняет существование высоко- и низкоспиновых комплексов?
17. Какие пространственно-геометрические формы комплексов и типы гибридизации соответствуют координационным числам комплексообразователя 2, 4 и 6?
18. Какой комплекс - $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ или $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ является более прочным и почему?
19. Какими свойствами обладают карбонилы металлов и где они находят применение?
20. Какие элементы образуют карбонилы кластерного типа? Изобразите, как у них образуются связи.
21. Известно, что комплекс $[\text{MX}_2\text{Y}_2]$ имеет геометрические изомеры. Что можно сказать о его строении?
22. Известно, что этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА⁴⁻)



является в комплексах гексадентатным лигандом. Изобразите октаэдрическое расположение лиганда вокруг центрального атома в комплексном ионе $[\text{La}(\text{ЭДТА})]^-$.

23. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих диамагнитных комплексов: а) катион диамминсеребра (I), б) анион тетрацианоникелат (II), анион трихлоростаннат (II), анион трииодомеркурат (II), анион тетрахлороплатинат (II), анион тетрацианоцинкат (II), анион гексахлоростаннат (IV), анион гексагидроксостибат (V), анион тетрагидроксоаурат (III), катион гексаакваалюминия (III).
24. Будет ли сниматься вырождение d-орбиталей в сферическом электрическом поле?
25. По какому физическому свойству комплекса можно судить о том, что он низко- или высокоспиновый?
26. Низкоспиновыми или высокоспиновыми являются в большинстве своем

- цианидные комплексы? гидроксокомплексы? Почему?
27. Почему среди тетраэдрических комплексов больше парамагнитных, чем среди октаэдрических?
 28. Справедливо ли утверждение: высокоспиновые комплексы парамагнитны, а низкоспиновые – диамагнитны?
 29. Среди октаэдрических комплексов каких элементов – триады железа или платиновых металлов – больше парамагнитных веществ и почему?
 30. Координационные соединения какого элемента – хрома или вольфрама – прочнее и почему?
 31. У какого иона – MnO_4^- или MnO_4^{2-} энергия расщепления больше и почему?
 32. Какие из перечисленных координационных соединений окрашены: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_6$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Почему?
 33. Какие из перечисленных выше координационных соединений (см. предыдущий вопрос) диамагнитны, а какие парамагнитны?
 34. Укажите, какие из перечисленных комплексов являются диамагнитными, а какие – парамагнитными: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.
 35. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$.
 36. На основе теории кристаллического поля установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
 37. Как, используя спектрохимический ряд лигандов, объяснить изменение окраски в следующих комплексах меди: $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (зеленоватый), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (голубой), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (интенсивно синий)?
 38. Можно ли объяснять строение комплексов на основе Al^{+3} , Ti^{+3} , Ti^{+4} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , V^{+3} , V^{+5} с позиций ТКП? Как ответить на этот вопрос, исходя из общих соображений?

3. Твердое состояние. Физико-химический анализ. Металлохимия

1. Каковы характеристические признаки твердого состояния?
2. Охарактеризуйте различные типы кристаллических веществ: 1) по типу структурных частиц; 2) по типу связи между структурными элементами; 3) по прочности связи; 4) по температуре плавления; 5) по электрической проводимости; 6) по координационным числам в кристалле.
3. Почему жидкость можно переохладить ниже температуры кристаллизации, а кристалл нельзя сколько-нибудь заметно перегреть выше температуры плавления?
4. Каковы особенности стеклообразного состояния вещества? Можно ли его считать четвертым агрегатным состоянием? Для каких веществ наиболее характерно стеклообразование?
5. Чем различаются термодинамическое понятие фазы (например, в правиле фаз Гиббса) и понятие фазы как носителя свойств вещества с немолекулярной структурой?
6. Чем различаются понятия "компонент" (составная часть системы) и "независимый компонент" (в правиле фаз Гиббса)?
7. Чем различаются понятия вариантность и условная вариантность в правиле фаз Гиббса?
8. В закрытом сосуде содержится насыщенный раствор сульфата натрия с избытком соли при его температуре кипения. Сколько фаз и компонентов имеется в этой системе? Сколько здесь степеней свободы?
9. Чем различаются понятия "диаграмма состояния" и диаграмма "состав – свойство"?
10. Чем будут различаться диаграммы состояния однокомпонентных систем, если кристалл плавает в своем расплаве (например, лед в воде), или тонет (например, медь)? Для каких веществ, в принципе, можно ожидать, что плотность расплава будет выше плотности кристалла?
11. Почему в области гетерогенной смеси диаграмма состав – свойство представляет собой аддитивную прямую, а в области твердого раствора – плавную кривую?
12. В чем заключается принципиальное отличие метода физико-химического анализа от классических методов анализа?
13. Какие требования предъявляются к эталонному веществу при использовании дифференциальной записи в методе физико-химического анализа?
14. Почему при построении диаграмм состояния предпочтительны кривые

нагрева, а не охлаждения?

15. На каких примерах можно проиллюстрировать принцип непрерывности и принцип соответствия Курнакова?
16. Чем различаются “конгруэнтное” и “инконгруэнтное” плавление?
17. Что представляет собой эвтектика?
18. В чем сходны и чем различаются эвтектическое и перитектическое превращения?
19. Как по диаграмме состояния определяется состав фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной области?
20. Найдите число степеней свободы в системе свинец – серебро, если из расплава одновременно выделяются кристаллы свинца и серебра.
21. Что позволяет определить правило рычага при анализе диаграмм состояния?
22. Какие известны типы диаграмм состояния для бинарных систем, в которых образуются твердые растворы?
23. Изобразите кривую охлаждения для состава, отвечающего экстремальной точке для случая неограниченной растворимости с max (min) на диаграмме состояния. Обоснуйте такой ход кривой.
24. Постройте фазовую диаграмму системы CaO - SiO₂ по следующим данным:

CaO, мас. %	0	20	32	49	57	71	75	100
t, °C	1710	1600	1450	1550	1480	2090	2060	2580

25. Постройте фазовую диаграмму системы PbO - SiO₂ по следующим данным:

SiO ₂ , мас. %	0	6	8	13	16	22	29	100
t, °C	890	800	710	740	716	760	726	1710

Определите состав и формулы химических соединений, образующихся при сплавлении этих оксидов.

26. Постройте схематически диаграмму плавкости для системы оксид стронция - оксид кремния в координатах “температура – массовая доля”, если температуры плавления SrO и SiO₂ равны соответственно 2430 °C и 1710 °C. Температуры эвтектик соответственно равны 1588 и 1399 °C. В первой эвтектике содержится 33 мас. % SiO₂, а во второй - 57 мас. % SiO₂. Образованию химического соединения соответствует экстремум на кривой ликвидус при 1605 °C. В химическом соединении содержится 38 мас. %

SiO_2 . Определить, сколько степеней свободы имеет система при содержании 60; 80 и 90 мас. % SiO_2 и при температурах 1700; 1560 и 1399 °C соответственно.

27. Постройте фазовую диаграмму системы $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ по следующим данным:

NaCl , мас. %	100	80	60	40	20	0
t начала кристаллизации, °C	801	732	669	597	516	455
t конца кристаллизации, °C	801	680	576	503	470	455

28. Золото плавится при 1063 °C, а таллий при 302 °C. Постройте фазовую диаграмму системы золото - таллий по следующим данным:

Au , мас. %	80	60	50	40	20	0
t начала кристаллизации, °C	835	610	315	140	160	232
t конца кристаллизации, °C	131	131	131	131	131	131

Постройте кривую охлаждения для сплава, который содержит 72 мас. % золота. Сколько степеней свободы имеет система при 500 °C ?

29. Как MgO , так и NiO - тугоплавкие материалы. На основании приведенных ниже данных построьте диаграмму "температура - состав" для системы $\text{MgO} - \text{NiO}$ (x - состав твердой фазы, y - состав жидкой фазы в мольных долях).

t , °C,	1960	2200	2400	2600	2800
x (MgO)	0	0,35	0,60	0,83	1,00
y (MgO)	0	0,18	0,38	0,65	1,00

30. При сплавлении лантан и таллий образуют интерметаллическое соединение, имеющее состав: 42 мас. % Tl и 58 мас. % La . Установите формулу этого соединения. Какой из металлов находится в свободном состоянии при охлаждении расплава, содержащего 30 мас. % Tl и 70 мас. % La ?

31. Нарисуйте эскиз фазовой диаграммы для системы медь - магний в координатах "температура – массовая доля меди" на основе следующей информации: $t_{\text{пл}}(\text{Mg}) = 648$ °C, $t_{\text{пл}}(\text{Cu}) = 1083$ °C; образуются два интерметаллических соединения с температурами плавления: $t_{\text{пл}}(\text{MgCu}_2) = 800$ °C, $t_{\text{пл}}(\text{Mg}_2\text{Cu}) = 580$ °C; эвтектики имеют состав и температуры плавления соответственно 10; 33; и 65 масс. % Mg и 690; 560 и 380 °C.

32. В системе $\text{Be} - \text{Zr}$ существует конгруэнтно плавящееся соединение Be_{13}Zr

(1645 °C), а также соединения Be_9Zr , Be_5Zr и Be_2Zr , инконгруэнтно разлагающиеся при температурах соответственно 1555, 1475 и 1235 °C. Эвтектика со стороны бериллия вырождена, со стороны циркония ее координаты 965 °C и 65,2 ат.% Zr. Твердые растворы в системе отсутствуют. Изобразите общий вид диаграммы состояния в координатах “температура - мольная доля”.

33. В системе Co - Gd существует соединение Co_4Gd , конгруэнтно плавящееся при 1680 °C, а также соединения Co_5Gd , Co_3Gd , Co_2Gd , Co_3Gd_2 , $CoGd$ и $CoGd_3$, инконгруэнтно разлагающиеся при температурах соответственно 1440, 1210, 1060, 960, 880 и 780 °C. В системе существуют две эвтектики: 1260 °C; 7 ат.% Gd и 620 °C; 66 ат.% Gd. Температуры плавления Co и Gd составляют соответственно 1490 и

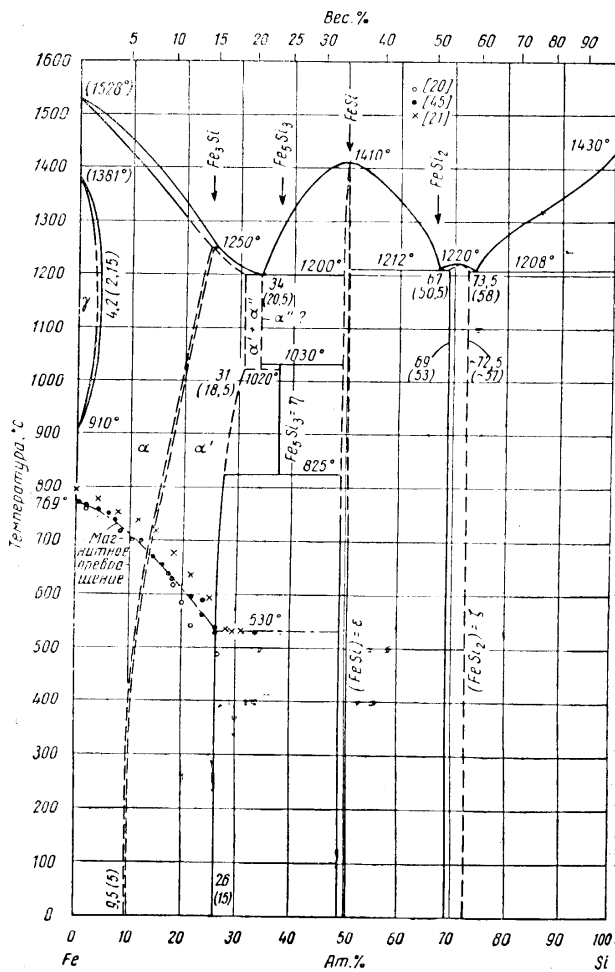


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Fe - Si “температура - мольная доля”.

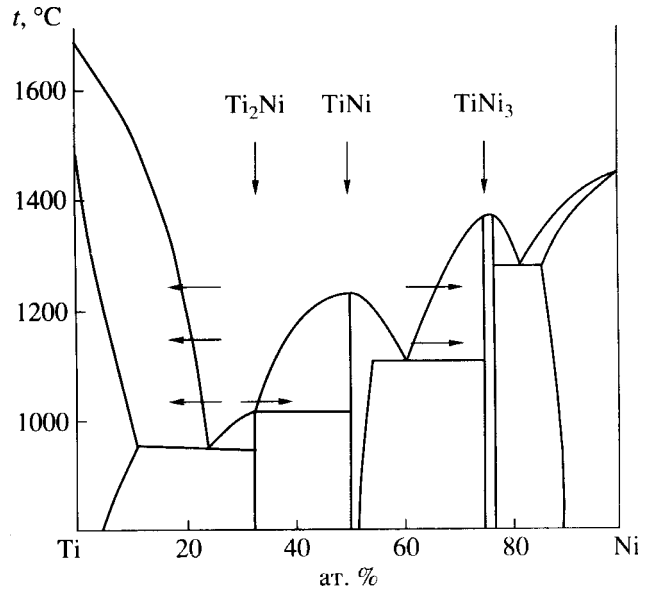


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti - Ni (“Неорганические материалы”. 1999. Т. 35, № 8, с. 1015)

1310 °C. Твердых растворов в системе нет. Изобразите общий вид диаграммы состояния в координатах “температура - мольная доля”.

34. В системе Fe - Y отмечены три конгруэнтно плавящиеся соединения: Fe_9Y (1425 °C), Fe_4Y (1300 °C), Fe_3Y (1400 °C), а также Fe_2Y , инконгруэнтно плавящееся при 1130 °C. Существуют четыре эвтектических точки: 1350 °C и 8 ат.% Y; 1280 и 13; 1250 и 24; 900 и 65. Температуры плавления железа и иттрия 1525 и 1500 °C соответственно. Твердые растворы в системе отсутствуют. Изобразите общий вид диаграммы состояния в координатах

35. Найдите на представленной диаграмме состояния (рис.1) ошибки:

36. Д и а г р а м м а состояния системы железо - кремний имеет вид, представленный на рис 2. Установите формулы химических соединений, образующихся при сплавлении этих веществ.

37. По диаграмме состояния системы никель - сурьма (рис. 3) установите формулы интерметаллических соединений, образуемых при сплавлении этих металлов.

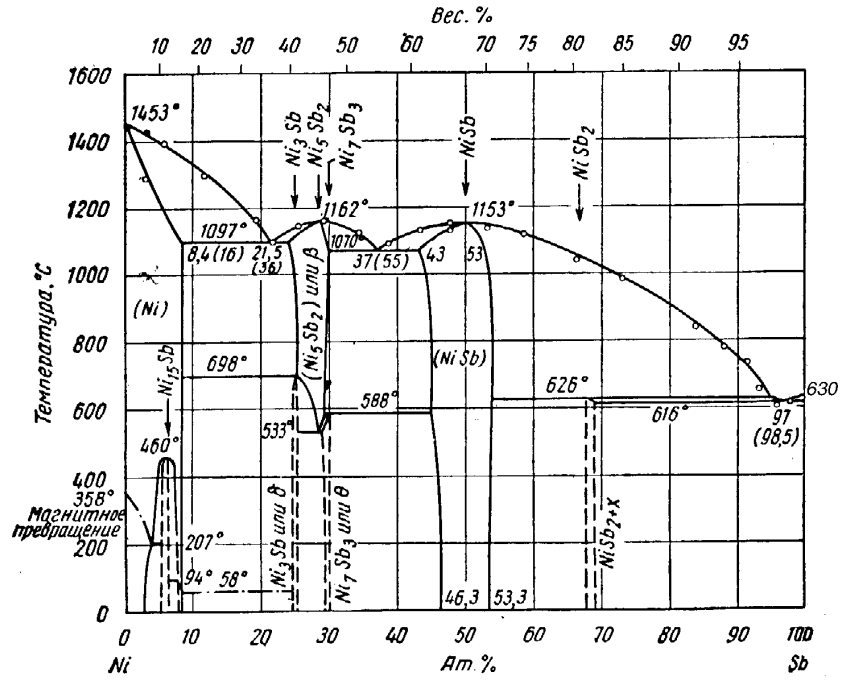


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ni - Sb

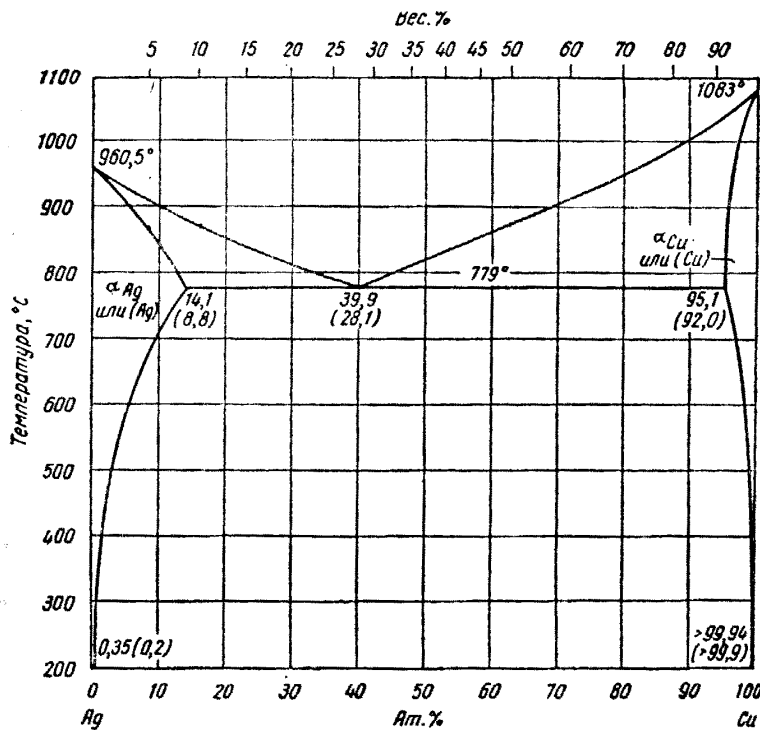


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Ag - Cu

38. Каково число степеней свободы в системе медь - серебро, если массовая доля меди составляет 40 % при 800 °C (рис. 4)?

39. Почему абсолютно нерастворимых в твердом состоянии веществ в природе не существует?

40. По какому механизму образуются неограниченные твердые растворы и почему?

41. Почему твердые растворы внедрения могут быть только ограниченными?

42. Какова роль размерного фактора в образовании различных типов твердых растворов?

43. Каковы основные типы твердых растворов? Какие из них в принципе могут быть непрерывными? Каков критерий возможности образования непрерывных твердых растворов? Какие условия при этом должны быть соблюдены?

44. Каков критерий возможности образования твердых растворов внедрения?

45. Какие факторы в первую очередь определяют результат металлохимического взаимодействия?
46. Какую роль играют разность относительных электроотрицательностей и соотношение радиусов взаимодействующих атомов на характер взаимодействия в бинарной системе?
47. Как Вы думаете, какой тип взаимодействия будет наблюдаться в системах Zr - Hf, Li - Mn, Li - Al, H - Ti, N - W, Mg - Zn, Cu - Zn, Na - K, K - Cs?
48. Как меняется тип диаграмм состояния в металлических системах в зависимости от соотношения металлохимических свойств исходных компонентов?
49. Как будут изменяться физические свойства в металлических системах с примитивным типом химического взаимодействия?
50. Какие свойства исходных компонентов будут благоприятствовать образованию непрерывных твердых растворов?
51. Правильны ли утверждения : а) интерметаллические соединения являются металлидами ; б) металлиды – это интерметаллические соединения?
52. Чем различаются термины “металлид” и “интерметаллическое соединение”? Могут ли существовать “интерметаллические полупроводники” или “полупроводниковые интерметаллиды”?
53. Признаком бертоллидной фазы является отсутствие сингулярной точки на диаграмме состав – свойство внутри области гомогенности. То же самое характеризует и твердые растворы. В чем их отличие?
54. Что представляют собой соединения Курнакова – дальтониды или бертоллиды?
55. Какое место занимают соединения Курнакова в генезисе диаграмм состояния металлических систем?

56. В системе магний - медь образуется два соединения: $MgCu_2$ и Mg_2Cu . К каким из известных Вам классов интерметаллических соединений Вы сможете отнести эти вещества? Дайте обоснованный ответ.
57. В чем отличие твердых растворов внедрения от фаз внедрения?
58. Какими свойствами обладают фазы внедрения и о чем эти свойства свидетельствуют?
59. Что представляют собой фазы внедрения – дальтони́ды или бертоллиды?
60. При образовании каких соединений в металлических системах существенную роль играет размерный фактор?
61. Какими признаками характеризуются фазы Лавеса?
62. В каких случаях применяют правило Хэгга?
63. Соблюдение каких условий приводит к возможности образования электронных соединений Юм-Розери?
64. Чем отличаются “законы Курнакова” от принципов Курнакова? Что такое фазы Курнакова?

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Жидкое состояние. Жидкие растворы.	
Окислительно-восстановительные реакции _____	3
<i>А). Общие свойства растворов</i> _____	3
<i>Б). Электролитическая ионизация. Растворы электролитов</i> _____	6
<i>В). Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз</i> _____	8
2. Комплексные соединения _____	10
3. Твердое состояние. Физико-химический анализ. Металлохимия _____	13

Составители: Угай Яков Александрович, Миттова Ирина Яковлевна,
 Яценко Олег Борисович, Пшестанчик Валерий Рафаилович,
 Прокин Александр Николаевич, Лаврушина Светлана Семеновна,
 Самойлов Александр Михайлович, Томина Елена Викторовна

Редактор Бунина Т.Д.