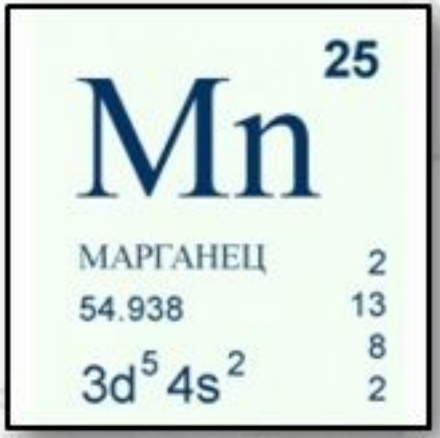
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.

МАРГАНЕЦ.

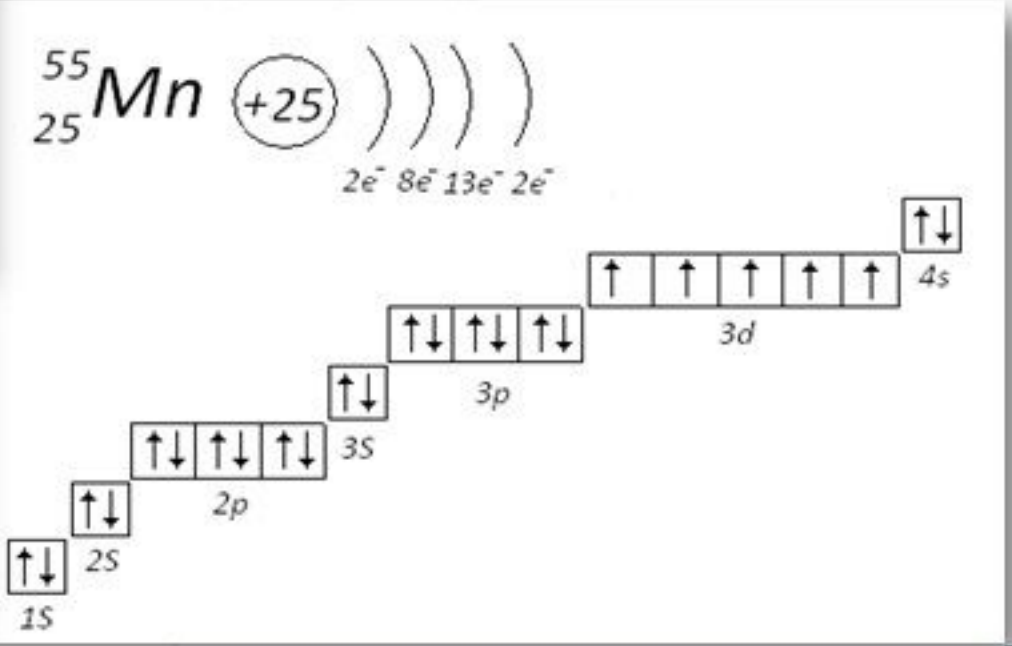
Кислородсодержащие соединения.

Готовимся к ЕГЭ вместе!
vk.com/ege100ballov

МАРГАНЕЦ



Марганец – элемент четвёртого периода, VII группы, побочной подгруппы.



В основном состоянии атом марганца имеет 2 спаренных электрона на внешнем энергетическом уровне и 5 неспаренных электронов на предвнешнем уровне.

В возбуждённом состоянии s-электроны внешнего уровня могут переходить на вакантные p-орбитали, за счёт чего валентные возможности расширяются.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

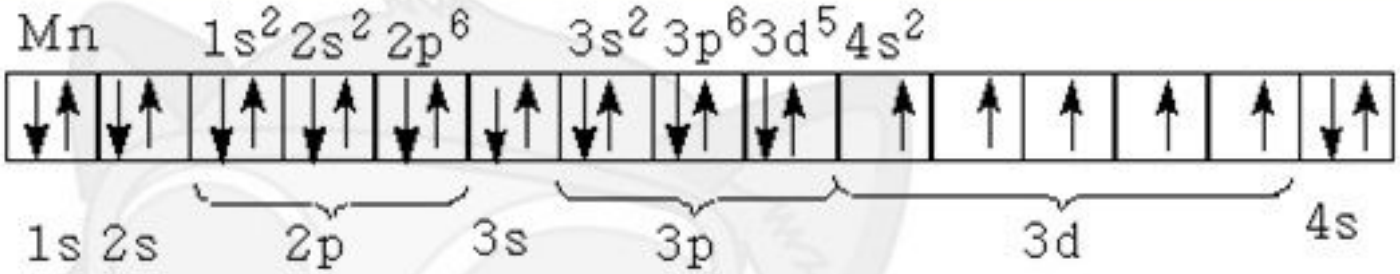
Плотность, г/см³: 7,47

t плавления, °C: 1246

Родохрозит.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ



Согласно электронной конфигурации,

максимально возможная валентность для марганца равна VII. **Возможные степени окисления марганца: 0,+1,+2, +3, +4,+5, +6, +7.** Соединения марганца в степенях окисления **+1**(крайне!), **+3 и +5 неустойчивы.**

Марганец впервые получили К.В. Шееле и Ю. Ган в 1774 г. при исследовании минерала **пиролюзита**. →

Марганец широко распространён в природе. Его содержание в земной коре составляет 0,1 % по массе.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Марганец относится к металлам средней активности: в ряду активности металлов марганец находится сразу после алюминия, уступая, таким образом, только щелочным, щелочноземельным металлам, магнию, алюминию. Однако на воздухе металл **покрывается плотной оксидной плёнкой**, которая предохраняет от дальнейшего окисления.

В измельчённом состоянии марганец взаимодействует с кислородом:

$$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$$

Активно реагирует с галогенами:

$$Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$$

Также взаимодействует (**при нагревании**) с азотом, углеродом, фосфором и кремнием:

$$3Mn + N_2 \xrightarrow{t} Mn_3N_2$$

$$Mn + S \xrightarrow{t} MnS$$

VK.COM/CHEMISTRY_100

Для выполнения заданий 30, 31 используйте следующий перечень веществ: силикат натрия, серная кислота, углекислый газ, иодид калия, оксид марганца (IV). Допустимо использование водных растворов.

МАРГАНЕЦ

Поскольку марганец в ряду активности металлов находится левее водорода, он способен **вытеснять водород из растворов кислот**:

$$Mn + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow$$

Порошкообразный марганец при нагревании вытесняет водород из воды:

$$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Реакции марганца **с кислотами-окислителями** (концентрированная серная, азотная кислота) возможны **только при нагревании**. На холоду металл покрывается оксидной плёнкой (пассивируется).

$$Mn + 4HNO_{3(конц.)} \xrightarrow{t} Mn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Mn + 2H_2SO_{4(конц.)} \xrightarrow{t} MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

При взаимодействии **с солями** марганец вытесняет металлы, стоящие в ряду активности правее него:

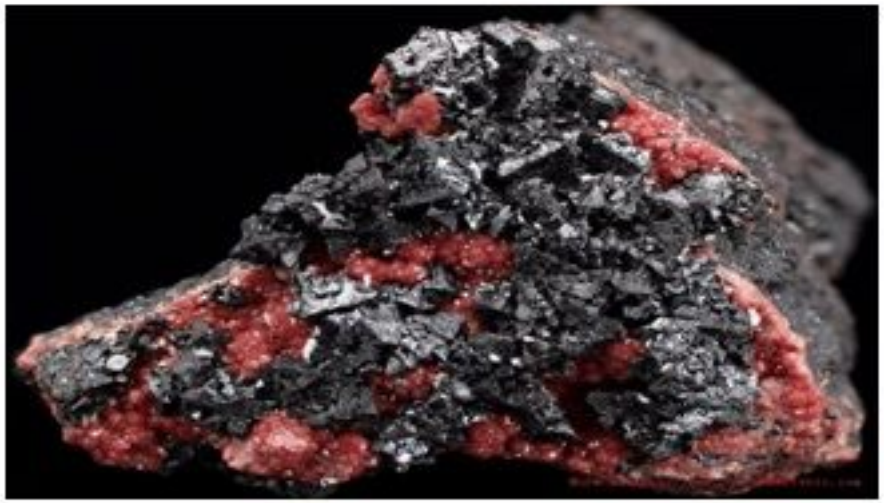
$$Mn + CuSO_4 \rightarrow MnSO_4 + Cu\downarrow$$

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

В природе марганец редко встречается в свободном состоянии, а также в виде соединений — оксидов, сульфидов, карбонатов, силикатов и другие. Например, оксиды, образующие различные минералы: оксид марганца(IV) MnO_2 (**пиролюзит и манганомелан**), оксид марганца(III) Mn_2O_3 (**браунит**), оксид марганца(II,III) Mn_3O_4 (**гаусманит**), карбонат марганца(II) $MnCO_3$ (**родохрозит**). По внешнему виду марганец напоминает железо, но марганец твёрже и более хрупок. Характеризуется аномально низкой электрической проводимостью. Тугоплавкий.

Браунит.



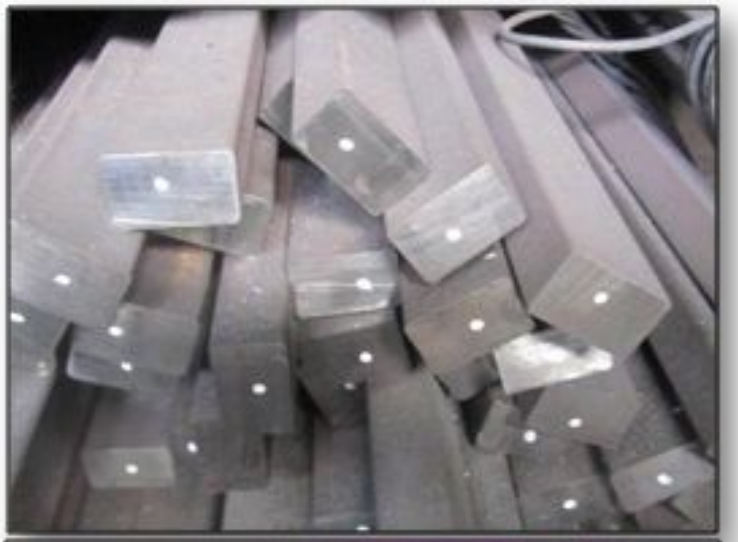
Гаусманит.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Марганец и его соединения находят широкое применение.

Главный потребитель чистого марганца – **сталелитейное производство**. Введение в состав сталей марганца придаёт стали твёрдость и износоустойчивость, не снижая при этом пластичности.



Перманганат калия $KMnO_4$ находит широкое применение как энергичный **окислитель**. Разбавленные растворы перманганата калия применяются в **медицинской практике** в качестве дезинфицирующего средства.

Для человеческого организма Mn – **незаменимый микроэлемент**, оказывает влияние на синтез гликогена, усиливает влияние инсулина.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

В организме человека содержится немного марганца: от 10 до 20 мг, однако число атомов марганца в этих количествах колоссально — порядка 10^{20}. Марганецсодержащие ферменты обеспечивают **антиоксидантную защиту клеток**; марганец нужен для **образования здоровых хрящей и костей**, он улучшают **работу нервной системы**, способствуют **усваиванию ряда витаминов, быстрому заживлению ран**. Поэтому ежедневное поступление марганца с пищей должно составлять не менее 5 мг.

Металлический марганец на воздухе окисляется, покрываясь тёмным налётом оксида.

Получают марганец, восстанавливая алюминием оксид Mn_2O_3, который образуется при прокаливании пиролюзита:

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow \ (550^oC)$$

$$Mn_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t} 2Mn + Al_2O_3$$

При восстановлении углём оксидов Mn образуется ферромарганец с высоким содержанием C и Fe. (Mn 70-90%)

Родохрозит (марганцевый шпат) $MnCO_3$.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Вскоре после открытия марганца было установлено, что уже **небольшие добавки этого металла значительно увеличивают прочность и гибкость стали**. Этим в 1850 г. воспользовался английский промышленник Генри Бессемер (1813—1898), когда разработал носящий его имя способ производства дешевой высококачественной стали. Ее получению препятствовали примеси серы и кислорода, которые делают сталь хрупкой и трудно обрабатываемой. Оказалось, что добавление марганца способствует удалению из стали серы и кислорода, которые переходят в шлак. Неудивительно, что 90% производимого в мире марганца расходуется в производстве стали. Мировое производство марганца в 2012 г. составило 16 млн тонн.

Марганец необходим и живым организмам. Атомы марганца входят в состав ряда **ферментов**, в том числе расщепляющих воду с выделением кислорода в процессе фотосинтеза в растениях.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Марганец недаром считается **химическим «хамелеоном».** Известно большое число соединений, в которых он проявляет все промежуточные степени окисления от 0 до +7. А окраска этих соединений составляет богатейшую палитру.

СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА						
ВАЛЕНТНОСТЬ	II	III	IV	V	VI	VII
ЦВЕТ	Нежно бледно-розовый	Коричневые или вишнёвые	Чёрные или коричневые	Ярко-синие	Зелёные	Малиновые

Примечание: соединения Mn^{+3} стабилизируется комплексами, Mn^{+5} стабилизируется хранением в отсутствие влаги и восстановителей. Соединения Mn^{+1} неустойчивы в принципе.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Оксид марганца(II) обладает **основными свойствами**.

Взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами:

$$MnO + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$$

$$MnO + SO_3 \rightarrow MnSO_4$$

Он может быть **получен** двумя способами.

1) Восстановлением MnO_2:

$$MnO_2 + H_2 \xrightarrow{t} MnO + H_2O$$

2) Прокаливанием карбоната марганца(II):

$$MnCO_3 \xrightarrow{t} MnO + CO_2\uparrow$$

Низшие оксиды марганца проявляют свойства восстановителей в ОВР, высшие – свойства окислителей. Высшие оксиды марганца получают окислением MnO_2.

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Наиболее устойчивый оксид марганца – **оксид марганца(IV) MnO_2**. Высшие оксиды марганца в ходе окислительно-восстановительных реакций восстанавливаются до MnO_2, низшие оксиды – окисляются до MnO_2. Диоксид марганца представляет собой твёрдое вещество тёмно-бурого цвета. При нагревании на воздухе до температуры 530°С **разлагается**, выделяя кислород:

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow$$

В кислой среде диоксид марганца – **сильный окислитель!** Это свойство используется, например, при получении хлора:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Обладает **амфотерными свойствами**, при сплавлении взаимодействует с основными оксидами и основаниями:

$$MnO_2 + CaO \rightarrow CaMnO_3$$

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Свойства **гидроксидов марганца** находятся в соответствии со свойствами оксидов марганца (в низших степенях окисления марганца – основные свойства, в промежуточных – амфотерные, в высших – кислотные).

Гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$ - основный гидроксид. Образуется в виде белого осадка при действии растворов сильных оснований на растворимые соли марганца:

$$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Mn(OH)_2\downarrow$$

Гидроксид марганца(II) неустойчив, уже на воздухе окисляется, образуя гидроксид марганца(IV):

$$2Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Mn(OH)_4$$

Гидроксид марганца(IV) обладает амфотерными свойствами. При взаимодействии с кислотами образует соли:

$$Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$$

С сильными основаниями также образует соли:

$$Mn(OH)_4 + 4NaOH \rightarrow Na_4MnO_4 + 4H_2O$$

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Все соединения марганца(+6) – сильные окислители. Однако при действии более сильных окислителей они проявляют восстановительные свойства:

$$2KMnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

В результате реакции раствор меняет цвет с зелёного (K_2MnO_4) на фиолетовый ($KMnO_4$).

Марганцовая кислота $HMnO_4$ – сильная кислота. Может существовать в растворах до 20%. Её соли – **перманганаты** – являются энергичными окислителями. Степень восстановления марганца существенно зависит от среды: в кислой среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2}, в нейтральной – до Mn^{+4}, в щелочной – до Mn^{+6}:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5I_2\downarrow + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2KMnO_4 + 2K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO4 + K_2SO_4 + H_2O$$

VK.COM/CHEMISTRY_100

МАРГАНЕЦ

Оксид марганца(V) и оксид марганца(VI), а также соответствующие им кислоты крайне неустойчивы, получить их практически невозможно. Однако известны их соли (манганаты) K_2MnO_4. Марганцовистая кислота H_2MnO_4 диспропорционирует с образованием диоксида марганца:

$$3H_2MnO_4 \rightarrow MnO_2\downarrow + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

Аналогичные превращения могут претерпевать и её соли – манганаты:

$$2K2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$$

Оксиду марганца(VII) соответствует **марганцовая кислота $HMnO_4$**. Соли этой кислоты – перманганаты.

С увеличением степени окисления марганца в гидроксидах марганца ослабевают основные свойства и усиливаются кислотные.

VK.COM/CHEMISTRY_100

Оксиды и гидроксиды марганца

Mn (II)	Mn (III)	Mn (IV)	Mn (VI)	Mn (VII)
Оксиды:				
MnO Основной (серо-зел. крист., н.)	Mn_2O_3 Основной (бурые крист., н.)	MnO_2 Амфотерный (тёмно-коричн.)	MnO_3 Кислотный (не получен)	Mn_2O_7 Кислотный (зел.-чер. масл., ж., р.)
Гидроксиды:				
$Mn(OH)_2$ (нерастворимое основание белого цв.)	$Mn(OH)_3$ (нерастворимое основание темно-коричн. цв.)	$Mn(OH)_4$ (амфотерный гидроксид бурого цв.)	H_2MnO_4 (неустойчивая кислота)	$HMnO_4$ (сильная кислота. Устойчив только в растворах)

Усиление кислотных свойств

Усиление окислительных свойств

VK.COM/CHEMISTRY_100

Установите соответствие между веществом и набором реагентов, с каждым из которых оно может взаимодействовать.

ВЕЩЕСТВО	**РЕАГЕНТЫ**
А) азотная кислота	1) HCl, H_2O_2, KOH
Б) марганец	2) H_2SO_4, HNO_3, Cl_2
В) дихромат натрия	3) S, $Cr(OH)_3$, Na_2SO_3
	4) H_2SO_4, H_2S, $BaCl_2$

10 В заданной схеме превращений

$$KMnO_4 \xrightarrow{Na_2SO_3,\ H_2SO_4} X \xrightarrow{NaOH} Y$$

веществами X и Y, необходимыми для последовательного осуществления превращений, являются соответственно:

1) гидроксид марганца (III)
2) гидроксид марганца (II)
3) оксид марганца (IV)
4) сульфат марганца (II)
5) манганат калия

Запишите в таблицу номера выбранных веществ под соответствующими буквами.

Ответ:

X	Y

$KMnO_4$ (малиновый раствор)

+ ВОССТАНОВИТЕЛЬ

кислая среда:	нейтральная среда:	щелочная среда:
Mn^{2+} ($MnCl_2$, $MnSO_4$) обесцвечивание (соль той кислоты, которая участвует в реакции) $MnO_4^- + 5e^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+}$	**Mn^{+4}** ($MnO_2\downarrow$ бурый осадок) $MnO_4^- + 3e^- + H_2O \rightarrow MnO_2$	**Mn^{+6}** (K_2MnO_4, зеленый раствор) $MnO_4^- + 3e^- + OH^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

В кислой среде:

$2KMn^{+7}O_4 + 16HCl^-(конц) = 2Mn^{+2}Cl_2 + 2KCl + 5Cl_2O + 8H_2O$

В нейтральной среде:

$2KMn^{+7}O_4 + H_2O + 3K_2S^{+4}O_3 = Mn^{+4}O_2\downarrow + 3K_2S^{+6}O_4 + 2KOH$

В щелочной среде:

$2KMn^{+7}O_4 + 3K_2S^{+4}O_3 + KOH = K_2Mn^{+6}O_4 + K_2S^{+6}O_4 + H_2O$

Запишем и запомним!

Линия 29

Для выполнения задания используйте следующий перечень веществ:

перманганат калия, гидрокарбонат натрия, сульфит натрия, сульфат бария, гидроксид калия, пероксид водорода.

Допустимо использование водных растворов веществ.

Из предложенного перечня веществ выберите вещества, между которыми окислительно-восстановительная реакция протекает с изменением цвета раствора. Выделение осадка или газа в ходе этой реакции не наблюдается.

В ответе запишите уравнение только одной из возможных окислительно-восстановительных реакций с участием выбранных веществ.

Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.

Анализ задания 31

Перманганат калия, гидрокарбонат натрия, сульфит натрия, сульфат бария, гидроксид калия, пероксид водорода.

Перманганат калия содержит марганец в степени окисления +7 следовательно может быть только окислителем.

Перекись водорода также может выступать в роли окислителя, но она бесцветна и изменения окраски не произойдет. Не подойдет пероксид водорода также в качестве восстановителя, т.к. в этом случае выделяется кислород, что не соответствует условию.

В качестве восстановителя будет выступать сульфит натрия, т.к. сера находится в степени окисления +4 (не в высшей).

Среду можно создать гидроксидом калия.

В щелочной среде перманганат калия восстанавливается до манганата, окраска с малиновой изменится на зеленую.

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

$$2 \quad Mn^{+7} + \bar{e} \rightarrow Mn^{+6}$$

$$1 \quad S^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow S^{+6}$$

Сульфит натрия (или сера в степени окисления) является восстановителем. Перманганат калия (или марганец в степени окисления) – окислителем.

Линия 32

1.Нитрат марганца (II) прокалили, к полученному твердому бурому веществу прилили концентрированную хлороводородную кислоту. Выделившийся газ пропустили через сероводородную кислоту. Образовавшийся раствор образует осадок с хлоридом бария. Напишите уравнения описанных реакций.

$Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2$

$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$

$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$

Линия 32

2. Бурый осадок, полученный при взаимодействии сульфита натрия с водным раствором перманганата калия, отфильтровали и обработали концентрированной серной кислотой. Выделяющийся газ при нагревании реагирует с алюминием, а образующееся вещество – с раствором соляной кислоты. Напишите уравнения описанных реакций.

$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$

$2MnO_2 + 2H_2SO_4$(конц.) $= 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$

$3O_2 + 4Al = 2Al_2O_3$

$2Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$

Закрепление

1. Закончить уравнения реакций:

а) $Mn + H_2SO_4$ (разб.) = …;

б) $MnCl_2 + KOH$ = …;

в) $MnCl_2 + H_2O \leftrightarrow$ …;

г) $Mn + HNO_3$ (разб.) = ….

2. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия в щелочной среде протекает по уравнению $KMnO_4 + FeSO_4 + KOH = FeOHSO_4$ + ….

Какая масса перманганата калия потребуется для окисления 7,6 г $FeSO_4$?

(Ответ: 7,9 г).

Закрепление

3. Закончить уравнения реакций: $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$ ….

4. Закончить уравнения реакций: а) $KMnO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = …;
б) $Mn_2O_7 + HCl$ = …;
в) $Mn_2O_7 + NaOH$ = …;
г) $MnO_2 + KOH$ = ….

5. Закончить уравнения реакций:
а) $K_2MnO_4 + Cl_2$ = …;
б) $Mn(NO_3)_2 + H_2O \leftrightarrow$ …;
в) $MnSO_4 + H_2O \leftrightarrow$ …;
г) $MnCl_2 + NaOH$ = ….