

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор В.И. Путляев)

Поскольку массы NH_4A и B равны, то равны и массы газов NH_3 и C , а, следовательно, согласно закону Дальтона равны и молекулярные массы эквивалентов этих газов в реакции:



где n и m – взаимно простые числа, причем $n > m$, поскольку газ C , очевидно, тяжелее аммиака (легче аммиака лишь водород и метан, но они не имеют запаха и, следовательно, не удовлетворяют условию задачи). Так как нет оснований полагать сложного строения молекул участников реакции (1), то проверка $n = 4, 3, 2$ и $m = 3, 2, 1$ более чем достаточна. С учетом вышесказанного возможны лишь три варианта:

n / m	3 / 2	4 / 3	2 / 1
Молекулярная масса	25.55	22.71	34.06
$M(\text{C}) = \frac{n}{m} \cdot M(\text{NH}_3)$??	??	$M(\text{H}_2\text{S}) = 34.08$
			Точность = $(34.08 - 34.06) / 34.08 =$ $= 0.0006$ или 0.06%

Таким образом, газ C – это сероводород, и реакцию (1) можно переписать следующим образом:



Жидкость B содержит серу, и если $p = 1$, то в состав аниона A^- входит азот в степени окисления -3 (такой же, как и в аммиаке: вряд ли реакция (1) носит окислительно-восстановительный характер). Но тогда в составе аниона должен находиться атом (группа атомов) Y (которые входят и в состав B) со степенью окисления $+2$: $(\text{NH}_4)^{+1}\text{N}^{-3}\text{Y}^{+2}$. Вариант $\text{Y} =$ углерод является неверным (тогда $\text{NH}_4\text{A} = \text{NH}_4\text{CN}$, цианид-ион относится к псевдогалогенидным ионам, но вряд ли он содержится в заметных количествах в репчатом луке). Это, однако, приводит к мысли, что B может помимо серы содержать углерод. Действительно, в условии задачи свойства вещества B очень похожи на CS_2 . Дальнейшая расшифровка реакции синтеза соли NH_4A сводится к арифметическому подсчету атомов в левой и в правой частях уравнения: $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 = \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{S} \quad (1'')$

Соль NH_4A – роданид (тиоцианат) аммония. Прежде, чем расшифровать его превращения при нагревании, полезно построить список псевдогалогенидов (напоминающих по химическим свойствам крупные галогениды (иодиды); характерная реакция – окисление с образованием двойной молекулы псевдогалогена, см., например, реакция п.2 а). Помимо SCN^- и упомянутого выше CN^- , можно вспомнить цианат-ион OCN^- , который является кислородным аналогом роданидного

аниона. Нагревание цианата аммония приводит к его изомеризации в мочевины (реакция Вёлера). Аналогично, в случае роданида аммония происходит изомеризация в тиомочевину: $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2)

Реакция разложения $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{XSCN} + \text{H}_2\text{S}$ «берется» чисто арифметически, балансом атомов в левой и правой частях: $2\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow (\text{CN}_3\text{H}_6)\text{SCN} + \text{H}_2\text{S}$ (3)

Таким образом, $\text{X} = (\text{CN}_3\text{H}_6)^+$ или $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$, т.е. гуанидиний. Соответствующая ему основная форма $(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{NH}$ представляет собой гуанидин, очень сильное азотистое основание.

Следующая часть рассуждений касается вывода формулы соли Рейнеке (поскольку соль Морланда будет дешифрована после этого автоматически – это гуанидиниевая соль с тем же анионом). Следует сразу допустить, что при сплавлении происходит окислительно-восстановительная реакция и степень окисления хрома в соли Рейнеке не +6, а +3. Вряд ли это удивит, исходя из окислительных свойств бихромата аммония (вспомним знаменитый «вулкан») и очевидно восстановительных свойств расплава роданида аммония. Какие лиганды входят в состав аниона Рейнеке (рейнеката)? Возможно три кандидата: SCN^- , NH_3 , H_2O ; наименее вероятна вода – наиболее слабый лиганд, вследствие наименьшей основности. Далее, зная заряд рейнеката –1, предполагая симметричность аниона и наиболее вероятное координационное число хрома 6, можно записать формулу соли Рейнеке – диаминтетратиоцианохромата (III) аммония, как $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Для записи реакции синтеза соли Рейнеке при сплавлении бихромата и роданида аммония следует задаться вопросом, что выступает в роли восстановителя (1) атом N^{-3} или (2) атом S^{-2} . Этим будет определяться соотношение роданид/бихромат и масса выделившихся газов:

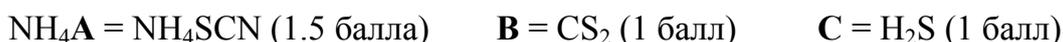


Данные условия говорят о том, что мольное соотношение роданид / бихромат = 1 / 9, следовательно, второй вариант более реалистичен (этого следовало ожидать из сопоставления восстановительных свойств NH_3 и H_2S).

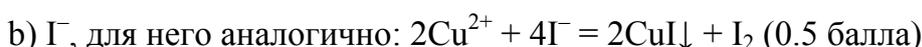
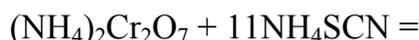
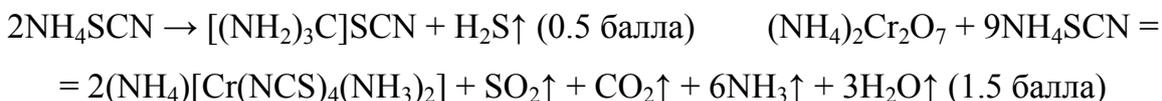
Запись реакции образования соли Морланда должна учитывать как выбранный выше восстановитель, так и реакцию разложения роданида аммония:



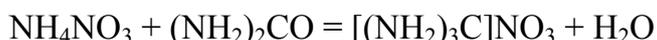
1. Список зашифрованных соединений (всего за соединения 6 баллов):



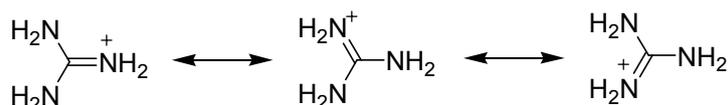
Список реакций (всего 3 балла):



3. а) Получим, например, нитрат гуанидиния, аммонолизом мочевины (0.5 балла):



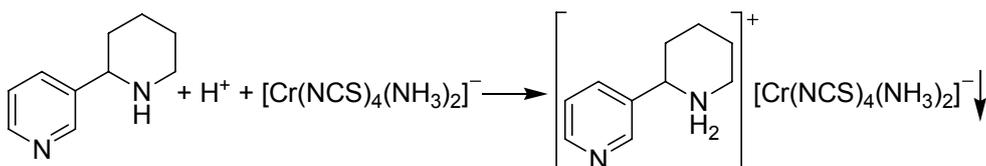
б) Ион гуанидиния стабилизирован резонансной делокализацией заряда:



Основность $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$ (1.5 балла)

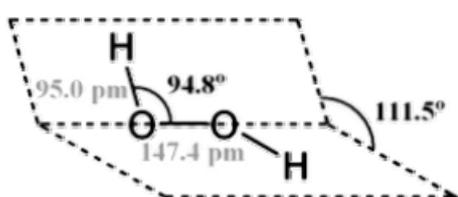
с) Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, следовательно, геометрическая форма катиона – плоский треугольник (1 балл).

4. В основе реакции - образование плохо растворимого реинеката анабазиния, образующего характерные игольчатые кристаллы (2 балла):

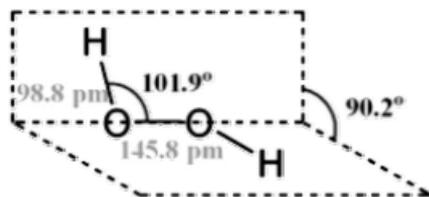


Задача 2 (автор В.Н. Хвалюк)

1. В молекуле H_2O_2 атомы водорода лежат в двух разных плоскостях (т.е. угловое строение), угол между связями зависит от агрегатного состояния (0.25 баллов):

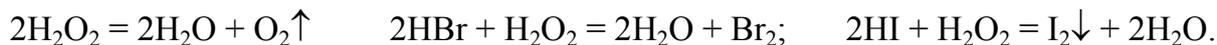


газ



кристаллическая

2. Уравнения возможных реакций (5 реакций по 0.5 балла, всего 2.5 балла):



3. В большинстве реакций с участием H_2O_2 в качестве простого вещества выделяется кислород в результате окисления двух атомов кислорода (за счет потери 2 электронов). Допустим, что вещество **В** является кислородом (O_2). Выделилось $\frac{100.6 \cdot 0.1231}{8.314 \cdot 298} = 5.00 \cdot 10^{-3}$ моль O_2 , или $2 \cdot 5.0 \cdot 10^{-3} = 10.0 \cdot 10^{-3}$ моль эквивалентов кислорода.

Следовательно, в реакцию вступило столько же эквивалентов **А**. Тогда молярная масса эквивалентов **А** (в расчете на 1 электрон) равна $\frac{3.292}{10.0 \cdot 10^{-3}} = 329.2$ г/моль. По условию **А** содержит 35,62% калия по массе, следовательно, эквивалент **А** содержит $\frac{329.2 \cdot 0.3562}{39.10} = 3$ атома калия. Это означает, что в частице, которая должна являться окислителем и присоединить 1 электрон (это соответствует уменьшению степени окисления какого-то атома, входящего в состав аниона **А** на 1) должно содержаться 3 атома калия, а кроме того – железо. Некоторый перебор окислителей, используемых в лабораторной практике, позволяет предложить в качестве **А** гексацианноферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ переходящий в гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при восстановлении за счет присоединения 1 электрона к атому железа (2 балла).

4. $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (0.5 балла)

5. Например, для количественного определения H_2O_2 используется протекающая количественно реакция с перманганатом калия в кислой среде:



На практике могут использоваться и другие реакции. (0.5 балла)

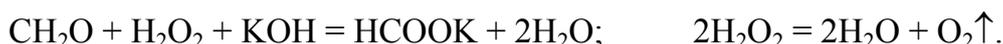
6. С большой вероятностью вещество **Е** представляет собой калиевую (за счет KOH) соль, анион которой образовался в результате окислением **С**. Поскольку **С** является газом при н.у., то в его составе, вероятно, нет калия. Следовательно, весь калий из KOH входит в состав **Е**. В состав 0.7423 г соли **Е** входит $17.65 \cdot 0.5000 = 8.825$ ммоль атомов калия (К) и $\frac{0.7423 \cdot 38.04}{16.00} = 17.65$ ммоль атомов кислорода (О).

Если допустить, что в состав соли **Е** входит 1 атом калия, то ее молярная масса равна $\frac{0.7423}{8.825 \cdot 10^{-3}} = 84.11$ г/моль. В этом случае кроме одного атома калия в состав **Е** входит 2

атома кислорода. Тогда на оставшиеся атомы приходится $(84.11 - 39.10 - 2 \cdot 16.00) = 13.01$ г/моль. Из числа химических элементов с атомной массой менее 13 г/моль, можно подобрать только одну разумную комбинацию – СН. Тогда формула соли **Е** – НСООК и это формиат калия (2 балла).

Тогда вещество **С** – метаналь (формальдегид). (0.5 баллов)

7. Очень привлекательным было бы считать, что вещество **Д** – кислород O_2 . В этом случае рассматриваемая реакция должна была бы быть суммой двух реакций:



Но это не так. В этом случае ничего уникального в этой реакции не было бы. Кроме того, согласно условию мольное соотношение вступивших в реакцию H_2O_2 и KOH равно $10.00 \cdot 0.4412 : 17.65 \cdot 0.5000 = 1 : 2$, что никак не соответствует приведенным выше уравнениям. Учитывая, что в состав исходных веществ входят атомы С, Н, О и К, а также состав образующейся соли **Е** (НСООК), единственным возможным вариантом газа **Д** в данном случае является водород (H_2). Протекала реакция:



Выделение именно водорода, вместо ожидаемого кислорода, в реакции пероксида водорода с другим веществом и является той уникальностью этой реакции, о которой говорилось в условии задачи.

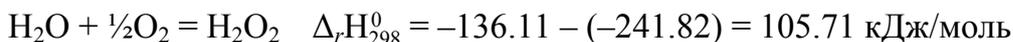
8. Для оценки константы равновесия следует рассчитать величину $\Delta_r G^0$ при 1000К из величин $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$.



$$\Delta_r S_{298}^0 = (232.95 - 205.138 - 130.684) = -102.872 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -136.11 - \frac{1000 \cdot (-102.872)}{1000} = -33.238 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-33238}{8.314 \cdot 1000}\right) = 54.48 \text{ (1 балл)}.$$



$$\Delta_r S_{298}^0 = 232.95 - \frac{1}{2} \cdot 205.138 - 188.83 = -58.449 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

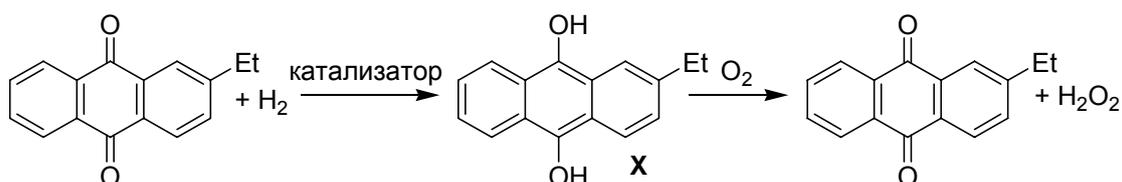
$$\Delta_r G_{1000}^0 = 105.71 - 1000 \cdot (-58.449) / 1000 = 164.159 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{164159}{8.314 \cdot 1000}\right) = 2.66 \cdot 10^{-9} \text{ (1 балл)}.$$

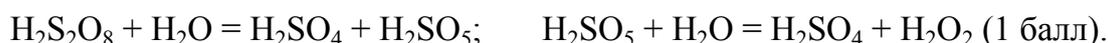
Полученные значения констант не могут служить для оценки равновесных концентраций H_2O_2 (и соответствующие реакции не используются для промышленного получения перекиси водорода) из-за ее разложения при высокой температуре на

воду и кислород. При низких же температурах скорость процесса ничтожна. Итак, несмотря принципиальную возможность получения H_2O_2 из H_2 и O_2 , реализовать этот процесс в экономически выгодном варианте до сих пор не удалось (0.25 баллов).

9. Основной процесс включает восстановление 2-этилантрахинона водородом – **D** на катализаторе (никель Ренея или палладий). Образующийся хинол **X** окисляют кислородом воздуха до исходного реагента. H_2O_2 экстрагируют водой и концентрируют при пониженном давлении. Образующийся 2-этилантрахинон возвращают в производство (на стадию восстановления). То есть фактически исходными веществами являются водород и кислород (1.5 балла).



Гораздо реже используется электролиз. В качестве исходных веществ используют H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 и др. Например, при использовании серной кислоты протекают следующие реакции:



Задача 3 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)



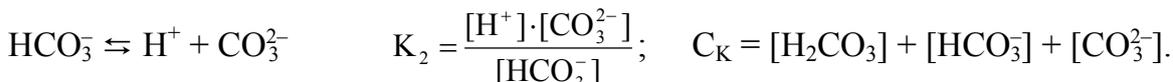
$$\Delta H^0 = -1073 - 2 \cdot 692 + 1172 + 2 \cdot 677 = 69 \text{ (кДж)} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta S^0 = 97 + 2 \cdot 91 - 117 + 2 \cdot 57 = 276 \text{ (Дж/К)} \quad (1 \text{ балл})$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Если ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от T, то растворение начнётся при

$$T \geq \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{69000}{276} = 250\text{K} \text{ (1 балл). (это, конечно же, нереально для раствора в воде)}$$

При 40°C : $\Delta G^0 = 69000 - 313 \cdot 276 = -17388 \text{ (Дж)}$. Поскольку $\Delta G_{313}^0 < 0$, то растворение будет количественным (0.5 балла).



Величина $\alpha(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_K}$. Из выражения для C_K получаем:

$$C_K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} + [\text{HCO}_3^-] + \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = [\text{HCO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}{K_1[\text{H}^+]} \right);$$

$$\alpha(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1 \text{ балл}).$$

Аналогично: $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1 \text{ балл}).$

Если $[\text{CO}_3^{2-}] = 2[\text{HCO}_3^-]$, то и $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 2\alpha(\text{HCO}_3^-)$. Тогда:

$$\frac{2 \cdot K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_2}{2} = \frac{4.7 \cdot 10^{-12}}{2} = 2.35 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{pH} = -\lg(2.35 \cdot 10^{-12}) = 11.63 \quad (1 \text{ балл}).$$

3. $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белая вольфрамовая кислота. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18.02n}{231.85 + 18.02n} = 0.1345$,

тогда $n = 2$ и $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 балла).

Анион $\text{WO}_x\text{Cl}_y^{(6+2x-6)-}$. Тогда $\frac{16.00 \cdot x \cdot 100}{183.85 + 16.00 \cdot x + 35.45 \cdot y} = 9.93$ или $145.13x - 35.45y = 183.85$ (1)

Т.к. анион тригонально-бипирамидальный, то: $x + y = 5$ (2).

Решая систему уравнений (1) и (2), имеем (1.5 балла):

$$x = 2 \quad y = 3; \quad \text{А} - \text{WO}_2\text{Cl}_3^-.$$

4. $\text{W}^{+6} + ne^- = \text{W}^{(6-n)+}$, тогда $Q = \frac{M}{n}$ и $\frac{m \cdot n}{M} = \frac{J \cdot t}{F}$; С учётом выхода по току и по

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 249.86$) имеем:

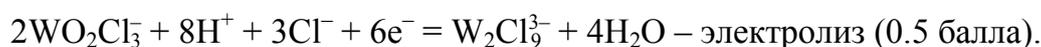
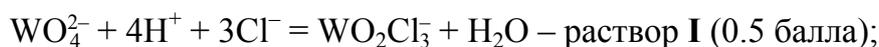
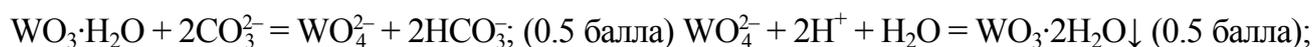
$$\frac{m \cdot n \cdot \eta_{\text{В}}}{M} = \frac{J \cdot t \cdot \eta_{\text{Т}}}{F}, \quad \text{откуда} \quad n = \frac{M \cdot J \cdot t \cdot \eta_{\text{Т}}}{m \cdot F \cdot \eta_{\text{В}}} = \frac{249.86 \cdot (0.056 \cdot 150) \cdot 8832 \cdot 0.1575}{15.99 \cdot 96500 \cdot 0.63} = 3 \quad (1.5 \text{ балла}).$$

5. Соль **В**: $a\text{KCl} \cdot b\text{WCl}_3$. $\nu(\text{WCl}_3) = \frac{15.99 \cdot 0.63}{249.86} = 0.0403$ (моль);

$$\nu(\text{KCl}) = \frac{16.21 - 0.0403 \cdot 290.2}{74.55} = 0.0606 \quad (\text{моль});$$

$$\nu(\text{KCl}) : \nu(\text{WCl}_3) = 0.0606 : 0.0403 = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

Соль **В** – $3\text{KCl} \cdot 2\text{WCl}_3$ или $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ (1 балл).



6. В анионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ все электроны спарены $\mu = 0$, что соответствует связи $\text{W} \equiv \text{W}$. В

частице $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ количество неспаренных электронов равно 3 ($3.80 = \sqrt{m \cdot (m+2)}$;

$m = 2.93 \approx 3$ электрона), а значит нет связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ (по 0.5 балла, всего 1 балл):

