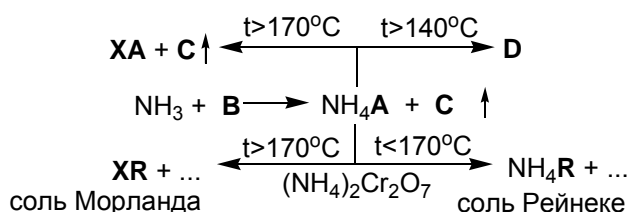


РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Соль NH_4A ($t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$) кристаллизуется в виде прозрачных призм при взаимодействии NH_3 с бесцветной легкокипящей жидкостью **B** ($t_{\text{кип}} = 46^\circ\text{C}$), воспламеняющейся даже легче, чем диэтиловый эфир. Анион A^- относят к псевдогалогенидам; в числе других соединений он обеспечивает антибиотические свойства репчатого лука. Синтез этой соли сопровождается выделением газа **C** с отвратительным запахом, а масса образующейся NH_4A равна массе реагирующей **B** (с точностью до 0.1%). При нагревании NH_4A протекают конкурирующие реакции ее изомеризации в **D** и разложения (вследствие аммонолиза **D**) до соли **XA**, содержащей крупный катион X^+ . Сплавление 6.85 г NH_4A с 2.52 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает 6.73 г соли Рейнеке NH_4R (остальное – смесь газов). В состав последней входит крупный комплексный анион R^- с двумя типами лигандов. Повышение температуры сплавления приводит к соли Морланда **XR**, нерастворимой в воде вследствие прочной кристаллической решетки из-за соразмерности ионов X^+ и R^- .



1. Установите формулы зашифрованных веществ, запишите уравнения всех упомянутых реакций.
2. а) Запишите уравнение реакции, которая иллюстрирует сходство A^- с галогенид-ионом. б) Какой из галогенид-ионов ближе всего по химическим свойствам к A^- ?
3. а) Предложите другой способ получения какой-либо соли **X**. б) Сопоставьте силу основания, из которого образуется катион X^+ , с основностью CH_3NH_2 и NH_3 . с) Какую геометрическую форму имеет катион X^+ ?
4. Алкалоиды анабазин (2-пиперидил-3-пиридин) и его изомер никотин содержатся в табаке. Соль Рейнеке используется для обнаружения этих алкалоидов. Запишите уравнение реакции NH_4R с солянокислым раствором анабазина.

Задача 2

Пероксид водорода H_2O_2 и его производные играют очень важную роль в живой природе, в химии и медицине. Среди продуктов взаимодействия H_2O_2 с другими веществами часто присутствуют простые вещества. Для количественного определения H_2O_2 была предложена его реакция с веществом **A** (в состав **A** входят Fe и K, массовая доля K равна 35.62%) в щелочной среде, в результате которой выделяется газообразное (при н.у.) простое вещество **B**. При взаимодействии навески **A** массой 3.292 г с эквивалентным количеством H_2O_2 образуется 123.1 см^3 (25°C , 100.6 кПа) **B**.

Совершенно уникальной является реакция H_2O_2 в щелочной среде с газообразным (при н.у.) веществом **C**, в результате которой выделяется простое вещество **D**. Если к 10.00 мл 0.4412 М раствора H_2O_2 прибавить 17.65 мл 0.5000 М раствора KOH и избыток водного раствора **C**, то выделяется 105.6 см^3 газа **D** (20°C и 101.8 кПа), а выпаривание раствора дает 0.7423 г твердого остатка, представляющего собой индивидуальное вещество **E** (массовая доля кислорода равна 38.04%).

Широкому использованию H_2O_2 способствует наличие экономически выгодных методов ее получения в промышленных масштабах. На первый взгляд очень привлекательным является синтез H_2O_2 из водорода и кислорода, а также кислорода и воды. Например, при определенных условиях, используя смесь 97% H_2 с 3% O_2 удалось получить 87%-ную H_2O_2 с выходом более 80%. В таблице приведены термодинамические данные для исходных веществ и продуктов.

	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{г})$
S_{298}^0 , Дж/моль·К	130.684	205.138	188.83	232.95
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	0	0	-241.82	-136.11

1. Какое пространственное строение имеет молекула пероксида водорода?
2. Приведите 5 уравнений реакций с участием пероксида водорода, в результате которых образуется 5 разных простых веществ.
3. Установите формулы веществ **A** и **B**. Приведите ваши расчеты.
4. Приведите уравнение реакции, предложенной для количественного определения H_2O_2 с помощью вещества **A**.
5. Приведите уравнение еще одной реакции, которая используется на практике для количественного определения H_2O_2 .
6. Установите формулы веществ **C** и **E**. Приведите ваши расчеты.
7. Приведите уравнение реакции **C** с пероксидом водорода в присутствии KOH.

8. Оцените константу равновесия (K_p) реакций синтеза H_2O_2 при 1000K из H_2 и O_2 , а также O_2 и H_2O . Почему эти процессы не используются в промышленности?
9. В промышленных масштабах H_2O_2 получают окислением соединения **X**, превращающегося в 2-этилантахинон, который затем переводят в соединение **X** под действием **D**. Существенно меньше H_2O_2 получают принципиально иным методом, используя неорганические вещества. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе этих двух способов промышленного получения H_2O_2 .

Задача 3

15.99 г жёлтой вольфрамовой кислоты $WO_3 \cdot H_2O$ растворили в концентрированном растворе K_2CO_3 и получили раствор **I**, в котором $[CO_3^{2-}] = 2[HCO_3^-]$. Раствор **I** обработали концентрированной HCl , нагрели до $40^\circ C$, а затем охладили до $0^\circ C$. Осадок белой вольфрамовой кислоты (содержание H_2O – 13.45%) отфильтровали, а раствор, содержащий тригонально-бипирамидальный анион **A** (9.93% O, Cl и W), поместили в электролизер со свинцовым электродом ($S = 150 \text{ см}^2$) и подвергли электролизу при плотности тока 0.056 А/см^2 в течение 8832 сек. Из полученного раствора выделили 16.21 г зелёной хлоросоли калия – **B**.

1. Вычислите ΔH^0 и ΔS^0 растворения $WO_3 \cdot H_2O$, если $\Delta_f H^0$, кДж/моль: -1172 ($WO_3 \cdot H_2O$), -1073 (WO_4^{2-}), -677 (CO_3^{2-}), -692 (HCO_3^-); S^0 , Дж/моль·К: 117 ($WO_3 \cdot H_2O$), 97 (WO_4^{2-}), -57 (CO_3^{2-}), 91 (HCO_3^-). Установите минимальную температуру растворения. Величиной ΔG^0 при $40^\circ C$ докажите количественное растворение $WO_3 \cdot H_2O$ (ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от T).
2. Приведите формулы для расчёта мольных долей $\alpha(CO_3^{2-})$ и $\alpha(HCO_3^-)$. Вычислите pH в растворе **I** (для H_2CO_3 : $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-12}$).
3. Установите состав белой вольфрамовой кислоты и аниона **A**.
4. Вычислите n в процессе электролиза $W^{+6} + ne^-$, если выход **B** по току $\eta_T = 15.75\%$, выход $WO_3 \cdot H_2O$ $\eta_B = 63.00\%$, а закон Фарадея $\frac{m}{Q} = \frac{I \cdot t}{F}$ ($F = 96500 \text{ Кл/моль}$; $Q = \frac{M}{n}$).
5. Расшифруйте соль **B** и напишите ионные уравнения реакций.
6. Изобразите структурные формулы диамагнитного ($\mu = 0$) аниона в **B** и аналогичного по составу аниона Cr ($\mu = 3.80$).