

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Ниже описан один из лабораторных способов получения вещества **X**.

В колбе растворяют 5.0 г КОН в 10 мл воды, пропускают SO₂ до насыщения, а затем добавляют примерно 6.0 г КОН до щелочной реакции раствора. Затем воздух из колбы вытесняют азотом и через раствор пропускают сильный ток NO. Единственным продуктом этой реакции является вещество **A** (массовая доля калия 35.82%), игольчатые кристаллы которого выпадают из раствора через несколько часов. Полученные кристаллы суспендируют в небольшом объеме воды (к которой добавлено небольшое количество КОН). К суспензии медленно добавляют 50%-ный водный раствор серной кислоты. При этом образуется газообразное при н.у. вещество **X** (массовая доля кислорода 36.36%), довольно инертное при комнатной температуре. При нагревании **X** разлагается на простые вещества **Y** и **Z**.

1. Установите брутто-формулу **A**. Приведите Ваши расчеты.
2. **A** является производным соединения **B**, синтезируемого в количестве 600 тысяч тонн в год для получения капролактама. Массовые доли Н и О в **B** соответственно равны 9.155% и 48.44%. Установите состав **B** и его структурную формулу.
3. Приведите структурную формулу вещества **A**.
4. а) Установите состав **X** и приведите для него возможные структурные формулы.

Идентифицируйте вещества **Y** и **Z**.

б) При каких условиях возможен синтез вещества **X** из **Y** и **Z**?

с) При нагревании смеси **Y** и **Z** с небольшим выходом можно получить вещество

C. Приведите формулу **C**. Оцените выход **C** при температуре 1000°C.

$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}) = 91.3 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0(\text{C}) = 210.6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $S_{298}^0(\text{Y}) = 205.0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $S_{298}^0(\text{Z}) = 191.5 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

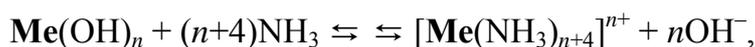
5. Приведите уравнения реакций, протекающих в описанном в задаче синтезе.
6. Какие другие способы получения вещества **X** вы знаете? Приведите уравнения еще двух способов получения **X** в лабораторных условиях.

Задача 2

Лиганды во внутренней сфере комплексного соединения **A** легко замещаются, хотя с точки зрения кинетики – это сравнительно медленный процесс. Для получения **A** 52.00 г голубого MeCl_n и 100.0 г NH_4Cl растворяют в 300 мл аммиака (25% NH_3 ;

$\rho = 0.906$ г/мл) и получают светло-красный раствор **I**, через который 3 часа продувают воздух. При этом вначале образуется коричневый **II**, а затем пурпурно-красный растворы. Последний нейтрализуют HCl, добавляют ещё 50 мл HCl, нагревают 30 мин, охлаждают до образования фиолетово-красных кристаллов **A** (23.53% – Me; 27.97% – N; 42.46% – Cl; 6.04% – H; 5 связей Me–N). Из **II** можно выделить красно-коричневую соль с катионом **B** (36.81% – Me; 43.76% – N; 10.00% – O; 9.43% – H; 10 связей Me–N). При окислении **B** образуется зелёная соль с катионом **D**, отличающимся от **B** только зарядом. Если к раствору **A** в аммиаке добавить NaNO₂, то можно выделить жёлто-коричневые кристаллы **E** (22.87% – Me; 27.06% – Cl; 12.21% – O; остальное N и H; 6 связей Me–N).

1. Расшифруйте MeCl_n, если в растворе **I** C(Me) = 1.335 моль/л; V = 300 мл.
2. Укажите лиганды в [MeL_{n+4}]ⁿ⁺ в водном (розовом) и в **I** растворах.
3. Оцените возможность протекания реакции



вычислив константу равновесия (IP(Me(OH)_n) = 1.6·10⁻¹⁵; K_H([Me(NH₃)_{n+4}]ⁿ⁺) = 7.8·10⁻⁶), и укажите роль NH₄Cl. Вычислите pH в растворе **I** (K(NH₃·H₂O) = 1.8·10⁻⁵).

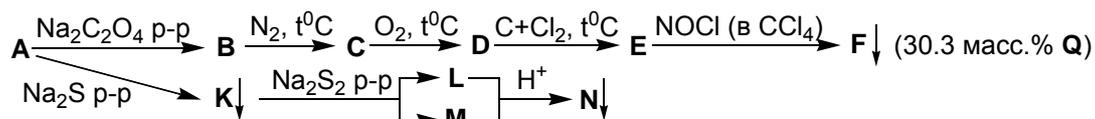
4. Укажите заряды катионов в **A** и **E**, если величины электропроводности эквимольных растворов **A**, **E** и MeCl_n близки.
5. Заполните диаграмму ТКП для центрального атома Me, если по данным ЭПР этот атом одинаков в **A**, **B**, **D** и **E**.
6. Заполните диаграммы МО для фрагмента O–O в **B** и **D**, если длины связей, Å: 1.47 – **B1** и **B2**; 1.30 – **D**; 1.21 – в O₂; 1.47 – в H₂O₂; магнитный момент 1.71 – **D**; 0 – у остальных комплексов.
7. Расшифруйте вещества **A**, **B**, **D** и **E**.
8. Напишите уравнение синтеза **A**. Напишите уравнения реакций, которые прошли бы в отсутствие NH₄Cl.

Задача 3

Энергия ионизации I – это минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления одного электрона от данного атома (иона) на бесконечно большое расстояние. В таблице представлены величины последовательных I_i (кДж/моль) для трех элементов **P**, **Q** и **R**, расположенных в одной группе Периодической системы.

Элемент	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₉	I ₁₀
P	762	1537	3202	4410	9020	11900	15000	18200	21800	27000
Q	708	1411	2943	3930	6974	9900	12200	14600	17000	20600
R	786	1577	3231	4355	16091	19784	23786	29252	33876	38732

Все три простых вещества **P**, **Q** и **R** не растворяются ни в воде, ни в растворах кислот-неокислителей. Один из вариантов перевода в раствор **Q** – это взаимодействие с 5%-ной азотной кислотой, при этом не происходит выделения газа, зато образуется раствор соединения **A**, содержащего элемент **Q**. Дальнейшие превращения соединения **A** могут быть представлены следующей схемой:



Каждое из соединений **A** – **N** содержит в своем составе **Q**. Соединение **C** имеет темно-синюю окраску, **K** – коричневую, **N** – желтую. Вещество **D** идентично природному минералу касситериту, **N** в природе не встречается, но известно под названием *aurum mosaicum*. Единственной жидкостью среди всех обозначенных буквами соединений является **E**. **L** и **M** образуются в зависимости от мольного соотношения **K** и Na_2S_2 . При этом **L** и **M** имеют одинаковый качественный состав, а массовое содержание **Q** в **M** на 30% больше, чем в **L**.

1. Часто величины энергий ионизации атомов приводятся не в килоджоулях, а в электрон-вольтах. Как связаны между собой 1 кДж/моль и 1 эВ, если 1 эВ – это энергия, которую приобретает 1 электрон, прошедший разность потенциалов в 1 В?
2. Определите элементы **P**, **Q** и **R**.
3. Определите вещества **A** – **N** и приведите уравнения всех описанных в задаче реакций.
4. Как можно более простым способом получить **E** из **Q**, а также **D** из **A**? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
5. Известно, что простые вещества **P** и **R** не растворяются в разбавленной азотной кислоте, кроме того, **P** не растворяется и в щелочи. Предложите способы перевода **P** и **R** в раствор. Напишите уравнения реакций.