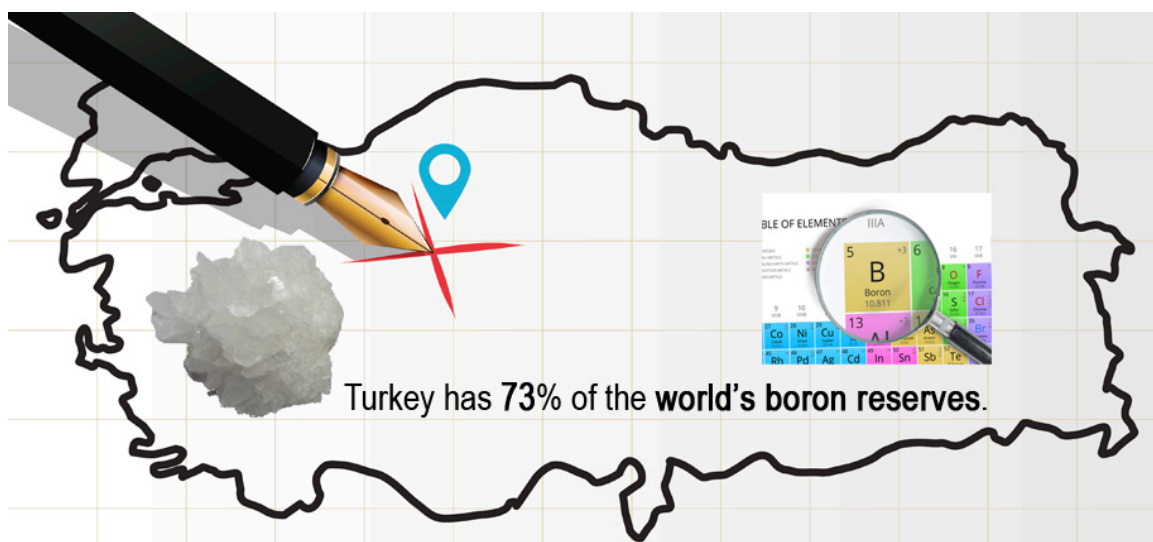




Соединения бора и хранение водорода



Боргидрид натрия (NaBH_4) и боразан (BNH_6) – одни из наиболее изученных материалов для хранения водорода. В этой задаче речь пойдет о химии бора и использовании его соединений для хранения водорода.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – минерал бора, добываемый в Турции компанией ETI Mining Company. NaBH_4 может быть получен восстановлением безводной буры металлическим натрием под высоким давлением водорода в присутствии диоксида кремния при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (процесс Байера). В этом процессе водород запасается в составе NaBH_4 . Боразан (BNH_6) может быть получен взаимодействием NaBH_4 и сульфата аммония в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Подсказка: синтез BNH_6 надо проводить в вытяжном шкафу, т.к. одним из продуктов является горючий газ.

NaBH_4 – ионное соединение, а боразан – аддукт кислоты и основания Льюиса.

8.1 Напишите уравнение реакции синтеза NaBH_4 из безводной буры, расставьте коэффициенты. 3.0pt

8.2 Напишите уравнение реакции синтеза боразана из NaBH_4 , расставьте коэффициенты. 3.0pt

8.3 Изобразите пространственные структуры иона BH_4^- и молекулы BNH_6 . 4.0pt

8.4 Рассчитайте массовую долю водорода в соединениях NaBH_4 и BNH_6 (в %). 4.0pt



Водород, запасенный в обоих веществах, может быть выделен с помощью гидролиза при комнатной температуре в присутствии подходящего катализатора. При гидролизе 1 моль NaBH_4 и BNH_6 выделяется 4 и 3 моль H_2 , соответственно. При этом также образуется метаборат-анион, содержащий связи В-О.

8.5 **Напишите** уравнения реакций гидролиза NaBH_4 и BNH_6 , расставьте коэффициенты. 4.0pt

Одним из наиболее простых устойчивых производных борной кислоты является оксид бора (B_2O_3), но известны и сложные бораты, например $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, представляющий собой циклическую структуру со связями В-О. Поскольку B_2O_3 имеет кислотный характер, он реагирует с водой с образованием борной кислоты (H_3BO_3). С другой стороны, нагревание B_2O_3 с аммиаком под давлением приводит к образованию нитрида бора, который состоит из плоских графитоподобных листов, сформированных чередующимися атомами В и N.

8.6 **Напишите** уравнения реакций получения борной кислоты и нитрида бора, расставьте коэффициенты. 4.0pt

8.7 **Нарисуйте** структурные формулы иона $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, борной кислоты и двумерного листа нитрида бора. 6.0pt
Указание: в структуре нитрида бора приведите не менее 10 атомов В.

Бороводороды, называемые боранами, – важный класс соединений бора. Простейший стабильный боран – диборан (B_2H_6), пиролизом которого могут быть получены высшие бораны. Диборан может быть получен обменной реакцией галогенидов бора с гидридами.

8.8 **Напишите** уравнение реакции синтеза диборана в реакции BF_3 с LiBH_4 , расставьте коэффициенты. 3.0pt
Подсказка: оба продукта содержат бор.

8.9 **Нарисуйте** пространственную структуру молекулы диборана. 2.0pt
Подсказка: в этой молекуле нет связи В-В.

BH_3 (боран) – нестабильная и крайне реакционноспособная молекула. Из-за этого ее невозможно выделить в индивидуальном состоянии при обычных условиях. Однако, ее можно стабилизировать в реакции с монооксидом углерода, что дает карбонилборан (BH_3CO), являющийся аддуктом. Образование BH_3CO важно для химии боранов, т.к. указывает на возможность существования молекулы борана.

8.10 **Нарисуйте** структуру Льюиса молекулы BH_3CO с указанием формальных зарядов. 3.0pt

8.11 Какое утверждение относительно связи С–О в реакции CO с BH_3 верно? 2.0pt
Отметьте правильный ответ в листе ответов.



Боразол ($B_3N_3H_6$) изоструктурен бензолу и содержит одинарные и двойные связи B–N, а также связанные с ними атомы водорода. Боразол может быть получен в двухстадийном синтезе, первой стадией которого является взаимодействие хлорида аммония и трихлорида бора с образованием хлорпроизводного боразола ($B_3N_3H_3Cl_3$), а второй – восстановление $B_3N_3H_3Cl_3$ с помощью $LiBH_4$ в ТГФ.

8.12 Напишите уравнения реакций двухстадийного синтеза боразола из хлорида аммония в ТГФ. 4.0pt
Подсказка: ТГФ стабилизирует один из продуктов за счет образования аддукта кислоты и основания Льюиса.

8.13 Нарисуйте структурную формулу боразола и его симметричного трехзамещенного хлорпроизводного. 4.0pt

Катализаторы – вещества, ускоряющие реакцию за счет понижения энергетического барьера. Активность катализатора характеризуется частотой оборотов (TOF), которая определяется как отношение числа молей продукта, образующегося в единицу времени, к числу молей катализатора:

$TOF = \text{моль продукта} / (\text{моль катализатора} \times \text{время})$.

Гидролиз 100.0 мМ раствора $B_3N_3H_6$ в 10.0 мл воды провели с добавлением 5.0 мг катализатора CuPt/C (наночастицы сплава CuPt на угле, содержание Pt – 8.2 масс.%). При этом выделилось 67.25 мл водорода за 5 минут.

8.14 Считая, что реакцию проводили при нормальных условиях (1 атм и 273.15 К), рассчитайте TOF (в мин^{-1}) катализатора CuPt/C в расчете только на атомы Pt в реакции гидролиза $B_3N_3H_6$. Используйте в расчете объем выделившегося водорода. 4.0pt

Анализ кристаллической структуры наночастиц сплава Cu_xPt_y (нижние индексы указывают мольное соотношение атомов в сплаве) показал, что она представляет собой ГЦК (гранецентрированную кубическую) упаковку из атомов Pt, в которой атомы в центрах граней заменены на атомы Cu. Используя эту информацию, ответьте на следующие вопросы.

8.15 Определите состав сплава, рассчитав x и y в формуле Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Изобразите элементарную ячейку сплава Cu_xPt_y , приведите обозначения элементов. 2.0pt

8.17 Другой сплав имеет состав Cu_2Pt_1 . Этот сплав также имеет решетку ГЦК с параметром ячейки 380 пм, но атомы Cu и Pt в ней распределены случайным образом. Рассчитайте плотность сплава в г/см^3 . 4.0pt