

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор В.Н. Хвалюк)

1. После насыщения раствора  $\text{SO}_2$  и последующей нейтрализации образовался щелочной раствор  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Поскольку **A** – единственный продукт реакции, то его формулу можно записать как  $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_x$ . Тогда молярная масса **A** равна  $2 \cdot 39.1 / 0.3582 = 218.3$  г/моль. Молярная масса  $\text{K}_2\text{SO}_3$  – 158.3 г/моль и разница  $(218.3 - 158.3) = 60.0$  г/моль точно равна массе 2 моль  $\text{NO}$  (молярная масса которого – 30.00 г/моль). Тогда брутто-формула **A** –  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$  (или  $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$ ).

2. Разумно проверить, что в состав **B** кроме  $\text{O}$  и  $\text{H}$  входят  $\text{S}$  или  $\text{N}$ , поскольку атомы этих элементов присутствуют в реакционной смеси. В случае  $\text{N}$  получаем:

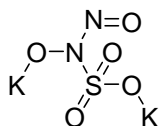
$$\text{N} : \text{O} : \text{H} = (100 - 48.44 - 9.155) / 14.01 : 48.44 / 16.00 : 9.155 / 1.008 = 3.027 : 3.027 : 8.082 = 1 : 1 : 3.$$

Простейшая формула **B** –  $\text{NOH}_3$ , это гидросиламин ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ). Именно его сернокислая соль  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  используется для перевода циклогексанона в его оксим при производстве капролактама. Структурная формула:  $\text{HO}-\text{NH}_2$ .

3. Запишем формулу **A** как  $\text{K}_2\text{S}^{+n}\text{N}^{+m}\text{N}^{-1}\text{O}_5$  и, поскольку **A** есть производное гидросиламина, то хотя бы один из атомов азота должен сохранить степень окисления равную  $-1$ , характерную для атома азота в гидросиламине. Для оставшихся атома серы и второго атома азота, исходя из электронейтральности молекулы и разумных вариантов степени окисления серы ( $+4$  и  $+6$ ), можно предложить два следующих набора степеней окисления искомых атомов:



В первом наборе непонятно, за счет какого окислителя азот в степени окисления  $+2$  в  $\text{NO}$  окислен до нитратного азота, в то время как сера в степени окисления  $+4$  (восстановитель) осталась неокисленной. Второй набор, напротив, выглядит логично: сера окислена до наиболее устойчивой степени окисления, а степень окисления азота повышена незначительно (с  $+2$  до  $+3$ ). Таким образом, в **A** должны присутствовать сульфогруппа  $-\text{SO}_3-$  и нитрозильная группа  $-\text{NO}$ . Вещество **A** является N-нитрозогидросиламин-N-сульфонатом калия. Его структурная формула:



а) При подкислении раствора **A** происходит его распад на сернокислую соль гидроксилamina (сульфат гидроксилamмония), азотистую кислоту и сульфат (гидросульфат) калия. Соль гидроксилamina и азотистая кислота сопропорционируют с образованием закиси азота  $N_2O$  (поскольку именно его свойства описаны для вещества **X**) по схеме  $N^{-1} + N^{+3} \rightarrow 2N^{+1}$ . Вещество **X** – оксид азота(I)  $N_2O$ . При температуре выше  $300^\circ C$  он разлагается по реакции:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \quad (1)$$

Его структурная формула (одна из возможных, построенных на основе правила

октета Льюиса):  $N \equiv N^{\oplus} - O^{\ominus}$

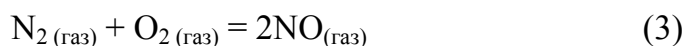
Буквами **Y** и **Z** обозначены простые вещества кислород и азот. Какой буквой зашифрован каждый из указанных газов? Обратим внимание на стандартные энтропии, указанные в части в):  $S^0(\mathbf{Y}) > S^0(\mathbf{Z})$ . Энтропия есть мера беспорядка (числа возможных движений молекулы и ее частей). Двухатомные молекулы азота и кислорода отличаются с этой точки зрения лишь числом электронов, поэтому более тяжелая молекула обладает большей энтропией. Следовательно,  $\mathbf{Y} = O_2$  и  $\mathbf{Z} = N_2$ .

б) Ни при каких условиях. Запишем предполагаемую реакцию образования оксида азота (I):

$$2N_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} = 2N_2O_{(\text{газ})} \quad (2)$$

Для этой реакции  $\Delta_r S_{298}^0 < 0$ , т.к. реакция (2) идет с уменьшением числа молей газов;  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ , поскольку образование молекулы закиси азота связано с разрывом достаточно прочной двойной ковалентной связи в молекуле кислорода и (в соответствии со структурными формулами  $N_2O$ ) образованием более слабой донорно-акцепторной связи между атомом азота молекулы  $N_2$  и атомом кислорода. Для указанного соотношения знаков энтальпии и энтропии следует, что *при любой температуре* свободная энергия образования оксида азота (I)  $\Delta_r G^0 > 0$ .

с) В данном случае  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$  (характерно для реакции образования *любого* оксида азота и связано со значительными затратами энергии на разрыв тройной ковалентной связи в молекуле азота), и если реакция идет, то это может быть только, если  $\Delta_r S_{298}^0 > 0$ . Это возможно лишь для реакции (3) образования  $NO$ , в которой не происходит уменьшения числа молей газов. Таким образом, **C** – это  $NO$ .



Оценим выход  $NO$  при  $1273\text{ K}$ .

$$\Delta_r G_{1273}^0 = 2 \cdot 91300 - 1273 \cdot (2 \cdot 210.6 - 205.0 - 191.5) = 151157 \text{ Дж.}$$

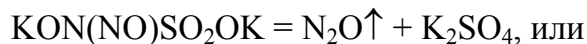
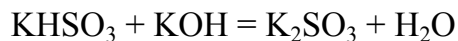
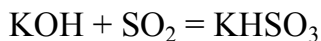
Определим константу равновесия реакции образования оксида азота (II):

$$\Delta_f G_{1273}^0 = -RT \ln K_p, \text{ откуда } K_p = e^{-\frac{151157}{8.31 \cdot 1273}} = 6.27 \cdot 10^{-7}.$$

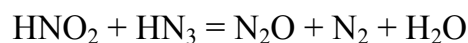
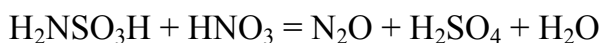
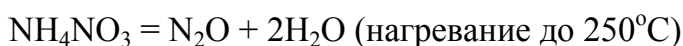
Выразим константу равновесия через долю образующегося NO –  $\alpha$ :

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(0.5 - 0.5\alpha)(0.5 - 0.5\alpha)}, \text{ откуда } \alpha = 3.96 \cdot 10^{-4} (0.0396\%).$$

4. Протекали реакции:



5. Другие способы получения  $\text{N}_2\text{O}$ :



## Задача 2 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)

1. В растворе I:  $C_{\text{Me}} = \frac{m(\text{MeCl}_n)}{M(\text{MeCl}_n) \cdot V}$ , тогда  $M(\text{MeCl}_n) = \frac{52.00}{1.335 \cdot 0.3} = 129.83 \text{ г/моль}$ . С

другой стороны:  $129.83 = M(\text{Me}) + 35.45 \cdot n$ .

При  $n = 2$ ,  $M(\text{Me}) = 58.94 \text{ г/моль}$ , значит хлорид  $\text{CoCl}_2$ .

2. Водный раствор: L –  $\text{H}_2\text{O}$ ; катион –  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; раствор I: L –  $\text{NH}_3$ ; катион –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

3.  $\text{Co}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$

$$K = \frac{PP}{K_H} = \frac{1.1 \cdot 10^{-15}}{7.8 \cdot 10^{-6}} = 2.1 \cdot 10^{-10}. \text{ Реакция не возможна.}$$

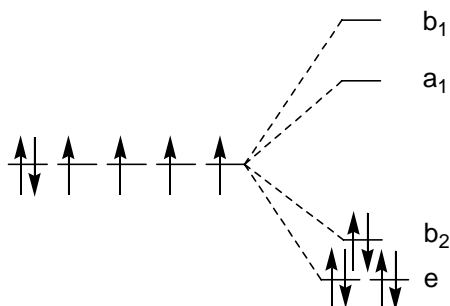
В присутствии  $\text{NH}_4^+$  связывается  $\text{OH}^-$  ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), равновесие смещается влево и реакция становится возможной.

В растворе I:  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуют буферный раствор:

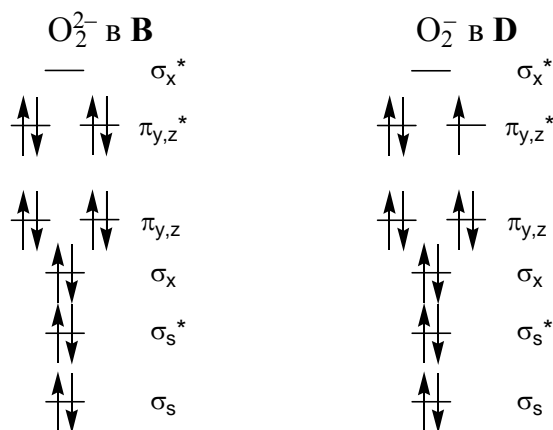
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \lg \frac{\nu(\text{NH}_4^+)}{\nu(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 14 + \lg(1.8 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{100.0 \cdot 17.03}{53.49 \cdot 300 \cdot 0.906 \cdot 0.25} = 9.58$$

4. При диссоциации  $\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  образуется три иона. Так как электропроводности одинаковы, то и в случае комплексов образуется три иона, значит, заряды по +2.

5. Так как центральные атомы в **A**, **B**, **D** и **E** одинаковы (ЭПР) и, кроме **D**, они диамагнитны, то речь идёт о  $\text{Co}^{3+}$ . На это указывают (косвенно) и цвета растворов после продувания воздуха. Число электронов на  $d$ -подуровне – 6.



6. У **D** – 1 неспаренный электрон ( $1.71 = \sqrt{n \cdot (n+1)}$ ;  $n = 0.98$ ),  $l(\text{O}-\text{O}) = 1.30 \text{ \AA}$  меньше, чем у  $\text{O}_2$ , но больше, чем у  $\text{O}_2^-$  в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Значит, это  $\text{O}_2^-$ . У **B**:  $l = 1.47 \text{ \AA}$ , как у  $\text{O}_2^-$ .



7. Для **A**:  $v_{\text{Co}} : v_{\text{N}} : v_{\text{Cl}} : v_{\text{H}} = \frac{23.53}{58.93} : \frac{27.97}{14.01} : \frac{42.46}{35.45} : \frac{6.04}{1.00} = 1 : 5 : 3 : 15$ ;

**A** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

Для **B** и **D**:  $v_{\text{Co}} : v_{\text{N}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = \frac{36.81}{58.93} : \frac{43.76}{14.01} : \frac{10.00}{16.00} : \frac{9.43}{1.00} = 1 : 5 : 1 : 15 = 2 : 10 : 2 : 30$ ;

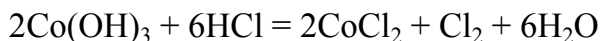
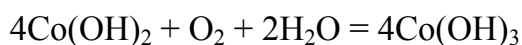
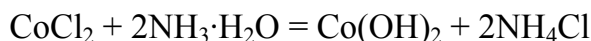
**B** –  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2]^{4+}$  и **D** –  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2]^{5+}$ .

Для **E**:  $v_{\text{Co}} : v_{\text{Cl}} : v_{\text{O}} = \frac{22.87}{58.93} : \frac{27.06}{35.45} : \frac{12.21}{16.00} = 1 : 2 : 2$ . Значит 1  $\text{Cl}^-$  в **A** заместится

на  $\text{NO}_2^-$ , тогда **E** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .

8. Синтез **A**:  $4\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Без  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



### Задача 3 (автор Р.В. Панин)

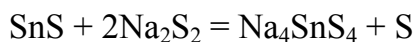
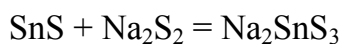
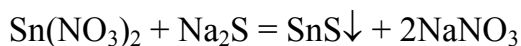
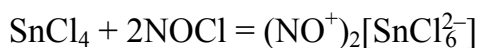
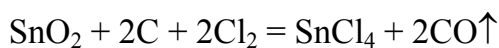
1. В этом случае 1 моль электронов приобретает энергию, равную  $N_A \cdot q \cdot U$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $q$  – заряд электрона,  $U$  – разность потенциалов. Тогда  $1 \text{ эВ} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 96472 \text{ Дж/моль} \approx 96.5 \text{ кДж/моль}$ .

*Примечание.* 1 эВ, выраженный в Дж/моль, в точности равен числу Фарадея  $F$  (которое обычно округляют до 96500 Кл/моль). Это неудивительно, ведь  $F = N_A \cdot q$ , соответствует заряду, переносимому 1 моль электронов. Поскольку числа Авогадро и Фарадея обычно хорошо запоминаются, указанные выше взаимоотношения между константами могут быть полезны для перевода эВ в Дж, или для запоминания такой важной постоянной, как заряд электрона.

2. Анализ таблицы показывает, что наибольшее увеличение энергии ионизации происходит при переходе от  $I_1$  к  $I_2$ , а также от  $I_4$  к  $I_5$ . Очевидно, что указанные элементы не могут быть щелочными металлами, так как по условию задачи не взаимодействуют с водой. Следовательно, зашифрованы элементы 4 группы. При увеличении атомного номера увеличивается количество электронов в атоме, и внешние электроны становятся все более экранированными от ядра, отчего энергия ионизации уменьшается. Поэтому можно сделать вывод, что наиболее легкий из элементов обозначен буквой **R**, а наиболее тяжелый – **Q**. Очевидно, что **R** не может быть углеродом, так как в атоме углерода всего 6 электронов, а в таблице для **R** приведены значения энергии ионизации до  $I_{10}$ . **Q** не может быть свинцом, так как соединения свинца, особенно в степени окисления +4, являются сильными окислителями (так называемый «эффект инертной  $6s^2$  пары»), поэтому для свинца значения энергии ионизации должны быть несколько больше, чем у олова. Поэтому, единственный разумный вариант **P** = Ge, **Q** = Sn, **R** = Si.

3.

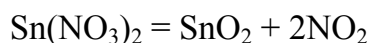




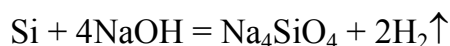
$\text{SnS}_2$  – желтый осадок, «сусальное (облицовочное) золото», или *aurum mosaicum*.

4. Хлорированием олова при слабом нагревании можно сразу получить тетрахлорид:  $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$

Диоксид олова напрямую получается при термическом разложении  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ :



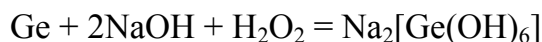
5. Кремний действительно лучше всего растворять в щелочи:



или в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:



Германий в щелочи не растворяется, но его можно растворить в смеси «щелочь+окислитель» (например, пероксид водорода):



или в «царской водке»:

