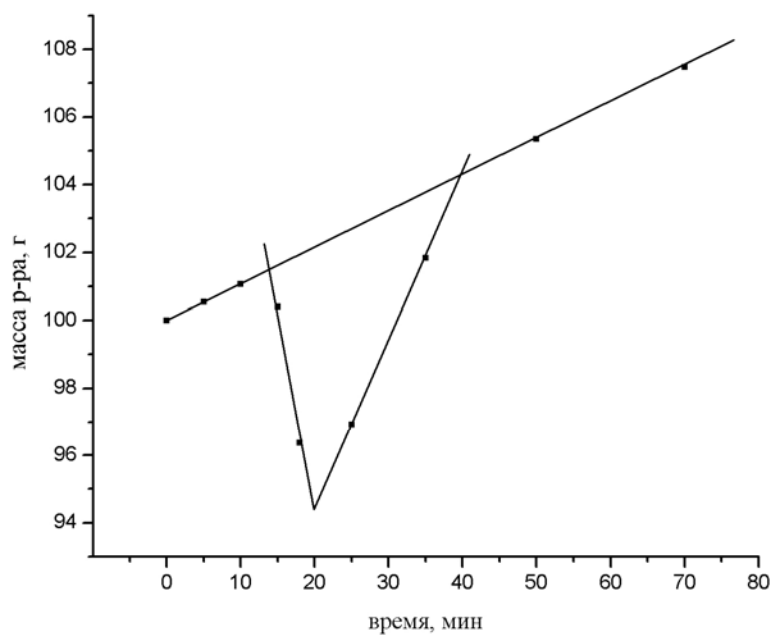


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

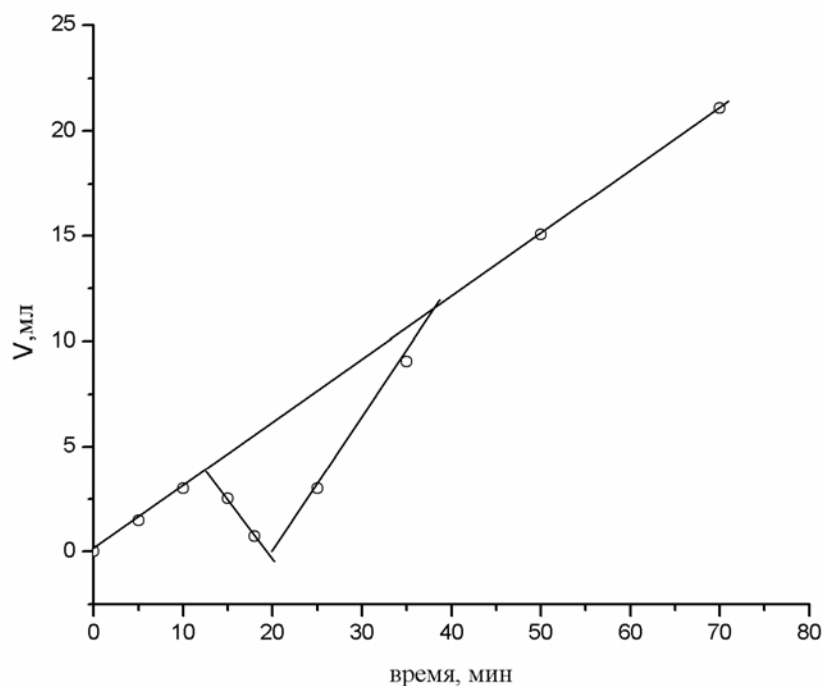
Задача 1. (автор А.И. Жиров)

1 – 2.



Изменение массы раствора (с поправкой на отбор проб)

Газ подается с постоянной скоростью (0,168 г/мин), происходящие химические процессы приводят к образованию осадка (после 17 мин) и дальнейшему его полному растворению (после 40 мин).

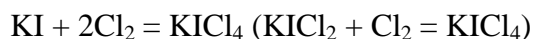
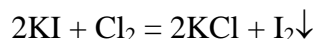
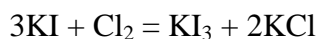


Сходную временную зависимость имеет расход тиосульфата натрия на титрование проб. Следовательно, пропускаемый газ – окислитель. Тиосульфат-ион является одноэлектронным восстановителем, можно определить массу газа, соответствующую 1 моль электронов окислительно-восстановительного процесса: $0,534 : (1,50 \times 0,1 \times 10^{-3} \times 100,534) = 35,4$ (г). Это значение соответствует хлору (двухэлектронный окислитель).

Изменение окраски раствора, выпадение осадка свидетельствует о том, что в растворе мог находиться иодид. Стехиометрия реакции $2\Gamma + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}\Gamma$ достигается через 20 мин. Масса хлора, поглощенного раствором составит $0,1068 \times 20 = 2,136$ (г) или 0,0301 моль. Количество иодида в растворе 0,0602 моль. Молярная масса иодида составляет 166 г/моль, атомная масса катиона $166 - 127 = 39$. Следовательно, в растворе находился иодид калия в предположении, что весь газ прореагировал с раствором.

3. Скорость пропускания хлора составляет $0,1068 \times 60 = 6,41$ (г/ч) или 0,09 моль/ч.

4. При пропускании хлора в раствор иодида калия могут последовательно образоваться:



Эти реакции являются препаративным путем получения KICl_2 и KICl_4 . (см. “Руководство по неорганическому синтезу” под ред. Г. Брауэра, М., 1985, т.2, стр.343, 345)

Задача 2. (автор С.А. Серяков)

1. Наиболее подходящий вариант **В** – азид, т.к. по условию это вещество бинарное и образовано остатком кислоты и металлом.

Расчет состава для азида $\text{Э}(\text{N}_3)_x$: $M(\text{Э}) = x \cdot 3 \cdot (A_r(\text{N}) / (0.38) - A_r(\text{N})) = 68.5 \cdot x$ г/моль

x	1	2	3	4
$A_r(\text{Э})$	68.5(нет)	137(Ва)	205.5(нет)	274(нет)

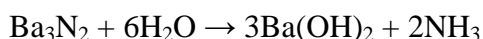
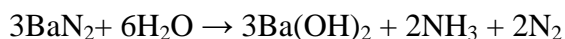
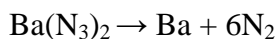
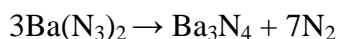
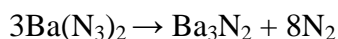
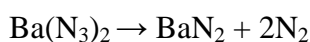
Итак, **В** = $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, **Y** = Ва, расчет состава веществ **D – F**: $n(\text{Ba}):n(\text{N}) = 1:6 \cdot (1 - \Delta m_I / \Delta m_{IV})$;

Вещество:	D	E	F
$n(\text{Ba}):n(\text{N})$	1:2	3:4	3:2

Значит, **D** = BaN_2 , **E** = Ba_3N_4 , **F** = Ba_3N_2 .

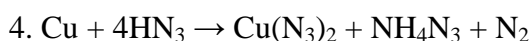
Кислота **X** – HN_3 , поскольку **В** получен по реакции обмена (кроме газообразного соединения и воды нет других продуктов), тогда **A** = BaCO_3 , **C** = CO_2 (Действие HN_3 на другие минералы Ва не приведет к образованию только газа и азиды бария). **J** = NH_3 , **K** = $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Уравнения реакций:



2. Ba^{2+} – ядовит, поэтому, (в отличие от Ca^{2+}) формирование залежей минерала BaCO_3 , благодаря его концентрированию живыми организмами невозможно.

3. Возможно получение Са и Sr. Mg и Be образуют очень устойчивые нитриды, поэтому получить соответствующие простые вещества в условиях IV эксперимента невозможно.



5. уравнения реакций $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с недостатком (а) и с избытком (б) CO_2 :

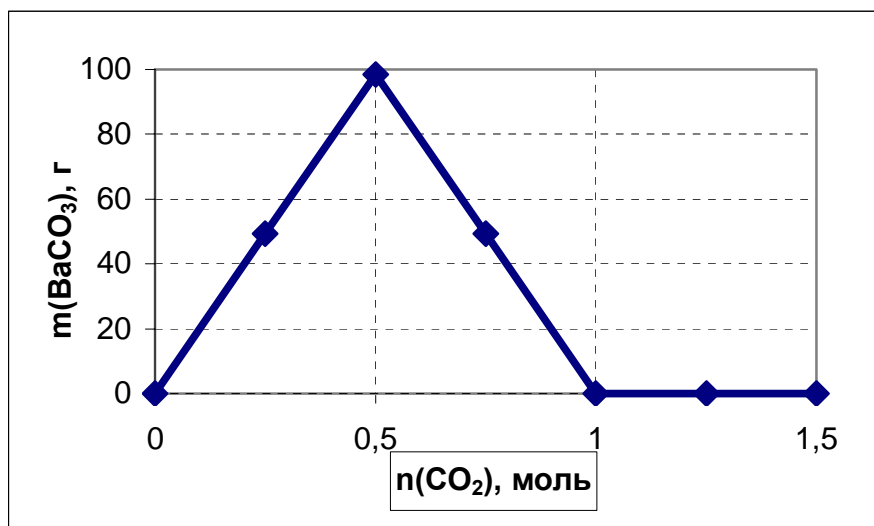


$M(\text{BaCO}_3) = 197$ г/моль

на участке $[0, 0.5]$ моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = n(\text{CO}_2) \cdot 197$.

на участке $[0.5; 1]$ моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = \{1 - n(\text{CO}_2)\} \cdot 197$.

на участке [1; 1,5] моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = 0$.



Задача 3. (автор С.А. Серяков)

1. Для вещества **Е** сумма массовых долей элементов составляет 100%, поэтому сразу можно определить его состав:

$$\omega(\text{O})/A_r(\text{O}) : \omega(\text{Na})/A_r(\text{Na}) = 3,848 : 0,719 = 2 : 1, \text{ Е} - \text{Na}_2\text{O}.$$

Аналогичный расчет мольного соотношения натрия и кислорода для веществ **А-Д** приводит к следующим результатам:

Вещество	А	В	С	Д
$\nu(\text{Na}) : \nu(\text{O})$	3 : 4	1 : 2	1 : 1	1 : 1

Вещества **А-Д** содержат помимо натрия и кислорода еще один элемент, поскольку сумма массовых долей натрия и кислорода для них меньше 100%, а каждое из упомянутых соединений не может содержать более трех элементов по условию.

Пусть молярная масса эквивалента неизвестного элемента в соединениях **А-Д** – \mathcal{E}_i , где $i = 1, 2, 3, 4$ соответственно, тогда, при условии, что наиболее электроотрицательный элемент в этих веществах – кислород, справедливо соотношение:

$$\{\omega_i(\text{O})/8 - \omega_i(\text{Na})/23\} = \{100\% - \omega_i(\text{O}) - \omega_i(\text{Na})\}/\mathcal{E}_i$$

8 г/моль – молярная масса эквивалента (O^{2-}) г/моль, 23 г/моль – молярная масса эквивалента Na^+

Результаты расчетов эквивалентной массы приведены в таблице:

Вещество	А	В	С	Д
\mathcal{E}_i , г/моль	2,8	4,7	7	14

По определению атомная масса неизвестного элемента $A_r = n_i \cdot \mathcal{E}_i$, где n_i – степень окисления элемента (обычно бывает целым), с другой стороны n_i редко превышает 7. По данным

таблицы элемент мог изменить степень окисления в 5 раз (14/2.8), вполне разумно предположить степень окисления элемента в **D** - +1 элемент, – азот.

Вещества **A-D**(расчет по массовым долям элементов; согласно условию устойчивости веществ следует удвоить молекулярную формулу в случаях **C** и **D**):

Вещество	A	B	C	D
Формула	Na_3NO_4	NaNO_2	$\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$

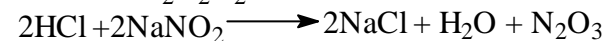
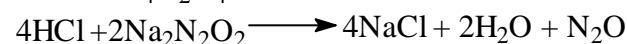
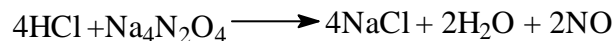
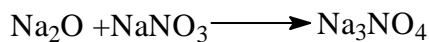
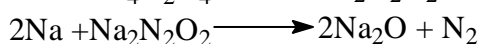
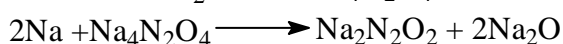
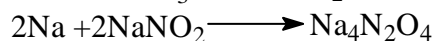
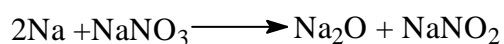
Дальнейшее восстановление **D** металлическим натрием протекает с выделением азота, в результате в смеси остается лишь Na_2O , с другой стороны в смеси присутствует соединение азота, отвечающее степени окисления +5 (Na_3NO_4). Сопоставление количества натрия, необходимого для полного восстановления **X** приводит к уравнению:

$\text{X} + 5\text{Na} \rightarrow \dots$. Это соответствует уравнению реакции восстановления нитрата натрия ($\text{X}=\text{NaNO}_3$) – этот способ получения оксида натрия в том или ином виде применяется до сих пор.

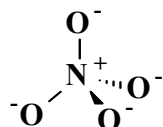
Продукты взаимодействия **B-D** с соляной кислотой представлены в таблице:

Вещество	F	G	H
Продукт	N_2O_3	NO	N_2O

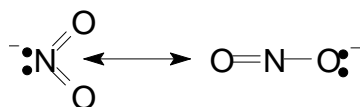
Уравнения проведенных реакций:



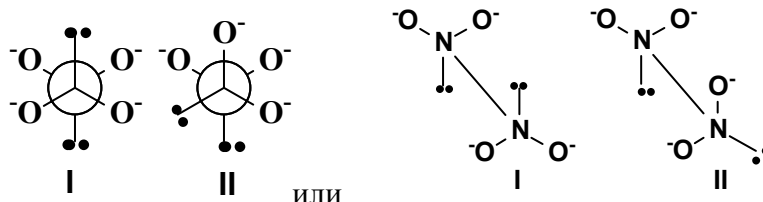
2. Анион **A** – ортонитрат-анион имеет структуру тетраэдра с атомом азота в центре:



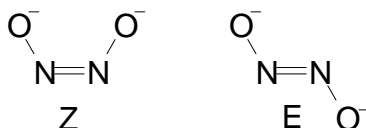
B – нитрит-ион, для которого справедливы 2 мезомерные формы:



Для аниона **C** две заторможенных конформации представлены ниже, наиболее устойчивой из них является та, одноименные заряды в которой наиболее далеки друг от друга(**I**):

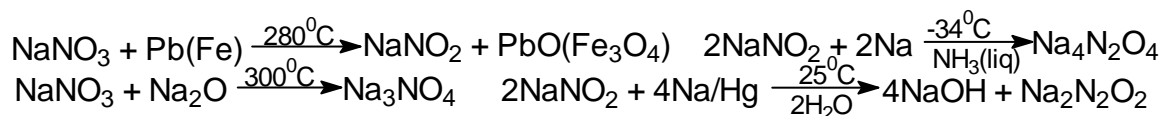


Возможные структуры аниона D:



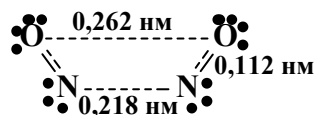
Z – изомер является термодинамически менее стабильным вследствие значительного отталкивания одноименно заряженных атомов кислорода, при Z - конфигурации двойной связи.

3. Возможные способы получения веществ A-D представлены ниже:



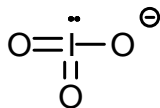
4. Fe(CO)₂(NO)₂ – т.к. Fe не может принять от лигандов более 10 электронов, в соответствии с правилом Сиджвика, CO – донор двух электронов, NO – трех.

5. С двумя фактами: 1) плоский циклический димер, 2) наличие обоих моментов, в полной мере согласуется следующая структура N₂O₂:

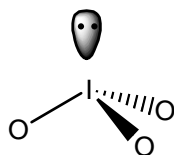


Задача 4. (автор Ю.Н. Медведев)

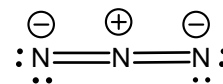
1.



(одна из граничных структур)



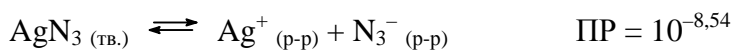
тригональная пирамида



линейная молекула

2. Насыщенными называют растворы, находящиеся в термодинамическом равновесии с твердой фазой. Уравнения равновесных реакций и константы равновесий:

Гетерогенное равновесие между осадком и раствором:

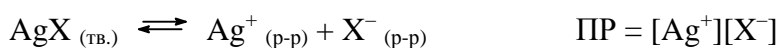


Протолиз анионов:



3. Оба аниона, проявляя основные свойства, подвергаются в воде протолизу (см. п. 2). Уменьшение pH раствора (т.е. подкисление) приведет к увеличению степени протолиза (т.е. к смещению равновесия вправо по принципу Ле Шателье – Брауна) и к увеличению растворимости осадков.

4. Запишем ещё раз уравнения равновесных процессов и константы равновесий:



Без учета протолиза растворимость $s = [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-]$. С учетом протолиза:

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] + [\text{HX}].$$

Выразим [HX] из выражения для K_b (или K_a): $[\text{HX}] = \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{K_a}$. Тогда:

$$s = [\text{X}^-] + [\text{HX}] = [\text{X}^-] + \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{K_a} = [\text{X}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) = \frac{\text{ПР}}{s} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

(т.к. $[\text{X}^-] = \text{ПР}/[\text{Ag}^+] = \text{ПР}/s$).

$$s^2 = \text{ПР} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

$$\text{Отсюда: } \text{ПР}_{\text{AgN}_3} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}\right) = \text{ПР}_{\text{AgIO}_3} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HIO}_3}}\right)$$

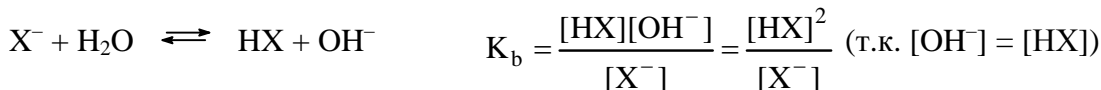
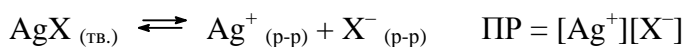
Решая это уравнение относительно $[\text{H}^+]$, получим:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 K_2 (\text{ПР}_1 - \text{ПР}_2)}{K_1 \text{ПР}_2 - K_2 \text{ПР}_1}$$

Подставив значения констант из условия, найдём: $[\text{H}^+] = 1,81 \cdot 10^{-4}$, pH = 3,74.

Растворимость при этом значении pH составит $s_1 = s_2 = 1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. СТРОГОЕ РЕШЕНИЕ. Без учета протолиза $pH = 7$ и растворимость равна $s = \sqrt{PP} = 5,37 \cdot 10^{-5}$. Протолиз увеличивает растворимость соли и повышает pH насыщенного раствора. Запишем ещё раз уравнения равновесных процессов и константы равновесий:



С учетом протолиза $s = [Ag^+] = [X^-] + [HX]$. Из выражения для K_b получим $[HX] = \sqrt{K_b \cdot [X^-]}$. Следовательно $[Ag^+] = [X^-] + [HX] = [X^-] + \sqrt{K_b \cdot [X^-]}$.

С учетом этого выражение для PP запишем так:

$$PP = [Ag^+][X^-] = ([X^-] + \sqrt{K_b \cdot [X^-]}) \cdot [X^-]$$

$$PP = [X^-]^2 + \sqrt{K_b} \cdot \sqrt{[X^-]^3}$$

что равносильно уравнению:

$$[X^-]^4 - K_b [X^-]^3 - 2PP \cdot [X^-]^2 + PP^2 = 0$$

Подстановка $K_b = 5,25 \cdot 10^{-10}$ и $PP = 2,88 \cdot 10^{-9}$ даст:

$$[N_3^-]^4 - 5,25 \cdot 10^{-10} [N_3^-]^3 - 5,76 \cdot 10^{-9} \cdot [N_3^-]^2 + 8,29 \cdot 10^{-18} = 0$$

Решение этого уравнения методом последовательных приближений приводит к результату

(в качестве первого приближения взято $[N_3^-] = \sqrt{PP} = 5,37 \cdot 10^{-5}$):

$$[N_3^-] = 5,42 \cdot 10^{-5}$$

$$[HN_3] = \sqrt{K_b \cdot [N_3^-]} = 1,69 \cdot 10^{-7}$$

$$s = [Ag^+] = [N_3^-] + [HN_3] = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = [HN_3] = 1,69 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = 5,92 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = 7,23$$

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ.

$$K_b = \frac{[HN_3][OH^-]}{[N_3^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[N_3^-]} \quad (\text{т.к. } [OH^-] = [HN_3]), \text{ отсюда } [OH^-]^2 = K_b \cdot [N_3^-].$$

Предположим, что ввиду малой константы протолиза концентрация азид-ионов изменилась не сильно. Тогда $[N_3^-] \approx \sqrt{PP}$ и $[OH^-]^2 = K_b \cdot [N_3^-] = K_b \cdot \sqrt{PP}$.

После подстановки констант:

$$[\text{OH}^-]^2 = 2,82 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,68 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{HN}_3] = [\text{OH}^-] = 1,68 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,96 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,23$$

$$[\text{N}_3^-] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} = 5,38 \cdot 10^{-5}$$

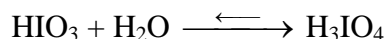
$$s = [\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3] = 5,40 \cdot 10^{-5}$$

Ответы практически совпадают.

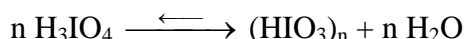
И, наконец, **самое приближительное решение**. Примем, что протолиз практически не изменяет величину pH раствора, а именно $\text{pH} = 7$. Тогда, используя формулу, связывающую растворимость и pH, выведенную в пункте 4, получим:

$$s = \sqrt{PP \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} = 5,38 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

6. По правилу Полинга HIO_3 – одноосновная кислота с двумя концевыми атомами кислорода $(\text{HO})\text{IO}_2$ – сильная кислота. Оценочное значение $\text{pK}_a \approx -3$. Экспериментальное значение $\text{pK}_a = -\lg(10^{-0,79}) = 0,79$. Это значение можно объяснить, предполагая, что в водном растворе происходит дополнительная гидратация кислоты (образование ортоформы):



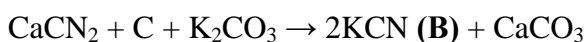
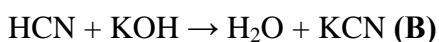
В этой форме кислота является трехосновной кислотой с одним концевым атомом кислорода $(\text{HO})_3\text{IO}$ – кислотой средней силы $\text{pK}_a \approx 2$. Возможны процессы конденсации ортоформы:

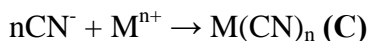


И в этом случае каждый атом иода связан только с одним концевым атомом кислорода (остальные – мостиковые). Равновесие между такими формами может давать промежуточное значение pK_a ($2 > \text{pK}_a > -3$).

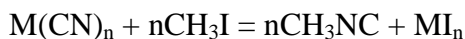
Задача 5. (автор С.А. Серяков)

1. Синтез соединения А из CO и NH_3 и ядовитость аниона X^- (см. вопрос 4) наводят на мысль, что X^- может быть CN^- .

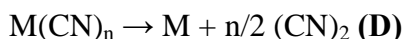




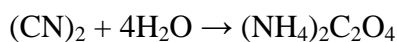
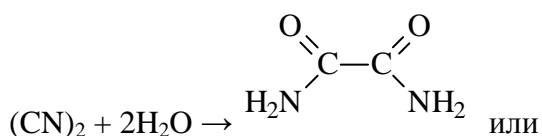
Согласно вопросу 3:



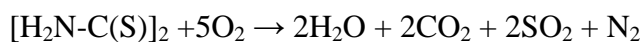
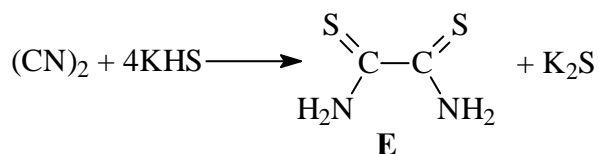
Соединение **D** должно содержать цианидный фрагмент, тогда превращение **C** → **D**:



Гидролиз дициана представляет собой присоединение воды по связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Образующийся амид может подвергаться дальнейшему гидролизу, поэтому «1 продукт» или амид или оксалат аммония



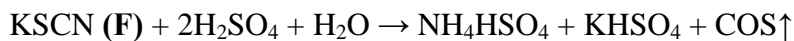
Брутто-формулу вещества **E** ($\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4$) легко определить по стехиометрии правой части уравнения сгорания. Строение **E** становится понятным, исходя из взаимодействия $(\text{CN})_2$ с KHS (присоединение гидросульфида ионов по связи $\text{C}\equiv\text{N}$):



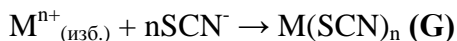
Взаимодействие $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})]_2$ со щелочью:



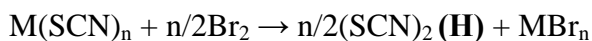
При переборе продуктов этой реакции, которые могут реагировать с серной кислотой, можно остановиться лишь на роданиде калия, т.к. при его взаимодействии с серной кислотой образуется газ с молярной массой 60 г/моль:



Роданид калия реагирует с избытком M^{n+} :



Остальные реакции:



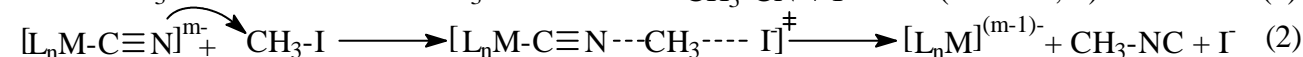
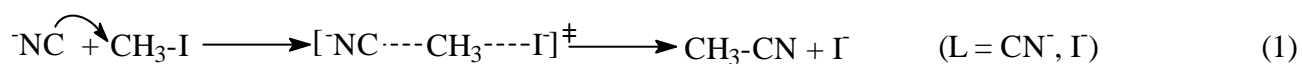
Следовательно,

A – HCN, **B** – KCN, **C** – M(CN)_n, **D** – (CN)₂, **E** – H₂N-C(S)-C(S)-H₂N, **F** – KSCN, **G** – M(SCN)_n, **H** – (SCN)₂. (**X** – CN, **Y** – SCN)

2. Mⁿ⁺ должен образовывать прочные цианиды, способные к термическому разложению, малорастворимые иодиды. Этим условиям удовлетворяют ионы тяжелых металлов, например, Ag⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺.

3. Обе реакции представляют собой бимолекулярное нуклеофильное замещение у метильного углерода. Нуклеофил преимущественно атакует углерод метильной группы центром с наибольшей электронной плотностью. Отрицательный заряд цианид-иона почти целиком сосредоточен на атоме углерода, поэтому основное направление реакции – образование ацетонитрила по уравнению (1). Цианиды тяжелых металлов – малорастворимые (малодиссоциирующие) соединения, отрицательный заряд углерода скомпенсирован зарядом металла. Единственная альтернатива – взаимодействие по азоту с соответствием с уравнением (2). Более корректное объяснение основано на теории ЖМКО Пирсона.

В соответствии с теорией ЖМКО Р. Пирсона углерод метильной группы CH₃I – мягкая кислота Льюиса и будет реагировать преимущественно с мягкими основаниями. В цианид-ионе отрицательный заряд распределен между азотом и углеродом. Т.к. углерод – более мягкий по Льюису, то преимущественное направление реакции «свободного» цианид-иона – образование ацетонитрила (1). Ионы металлов Mⁿ⁺ – мягкие кислоты Льюиса, связывают CN⁻ по атому углерода в прочный комплекс, поэтому атакуется атом азота в соответствии с (2).



4. CN⁻ – эффективно координируется по железу гемоглобина, блокируя, таким образом, способность связывать кислород. Координация происходит через атом углерода. Устойчивость комплекса с SCN⁻ (связывание через атом серы) невелика и практически не препятствует переносу кислорода, что делает роданид-ион менее ядовитым.

Задача 6. (автор А.И. Жиров)

1.

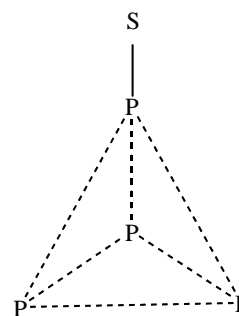
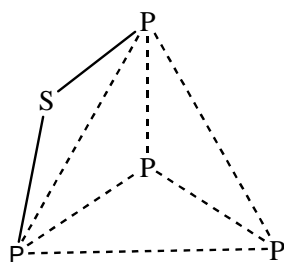
№	ω(A),%	ω(B),%	z = ω(B)/ ω(A)	y(A _x B _y) = z _i /z ₁
1	79,43	20,57	0,2590	1
2	65,88	34,12	0,5181	2
3	56,29	43,71	0,7765	3

4	49,13	50,87	1,0354	4
5	43,59	56,41	1,294	5
6	35,56	64,44	1,812	7
7	27,87	72,13	2,588	10

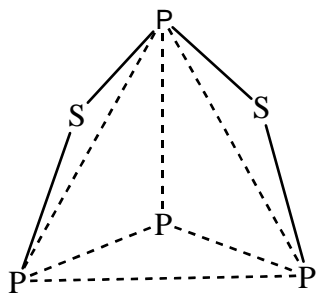
Аналогичный расчет по соотношению $\omega(A)/\omega(B)$ показывает, что во все соединения входит одинаковое количество атомов А ($x = \text{constant}$). Из приведенных данных следует, что для соединений 1 – 4 две связи А – В заменяют одну связь А – А, которых исходно было 6 в простом веществе. Атом В образует две связи с атомами А. Кроме того, в соединениях 5 – 7 появляются связи А – В, где атом В связан только с одним атомом А. Тогда из числа связей в соединении 7 можно определить число атомов А в этих соединениях: $x = 16 - 6 \times 2 = 4$. По составу соединения A_4B_4 (соединение 4) следует, что атомные массы А и В близки, тогда А – фосфор, В – сера.

2. Состав соединений: 1 – P_4S ; 2 – P_4S_2 ; 3 – P_4S_3 ; 4 – P_4S_4 ; 5 – P_4S_5 ; 6 – P_4S_7 ; 7 – P_4S_{10} .

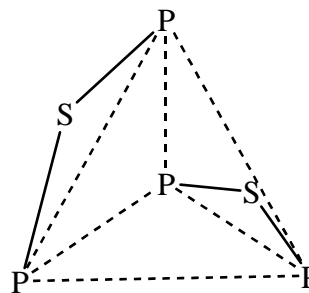
3.



4.

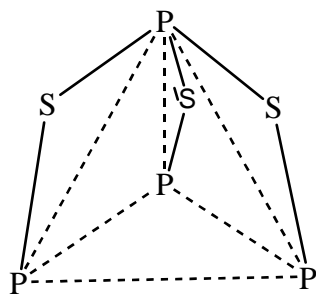


α - P_4S_2 (более полярный)

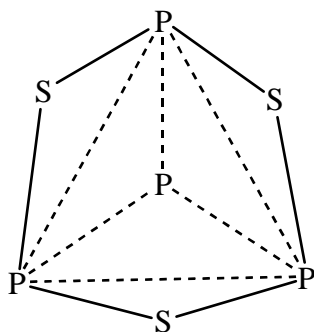


β - P_4S_2 (неполярный)

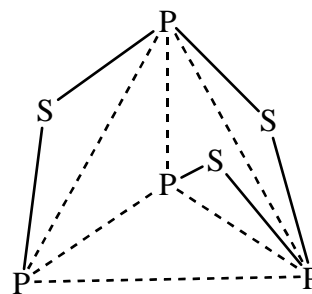
5. Три изомера P_4S_3 (все связи P-S-P по граням тетраэдра):



α -P₄S₃



β -P₄S₃



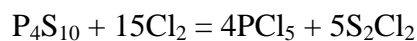
γ -P₄S₃

6. Сероуглерод, CS₂.

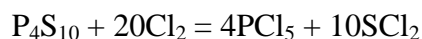
7. Соединение 6 – P₄S₇, обладает самой низкой растворимостью в CS₂. Реакция получения:



8.



Так как пентахлорид фосфора может проявлять свойства кислоты Льюиса, то результатом хлорирования S₂Cl₂ будет SCl₂. Уравнение хлорирования может иметь вид:



Реакционные продукты будут представлять раствор PCl₅ (в молекулярной форме) в SCl₂ (раствор может содержать избыток хлора).

9. Еще возможны соединения P₄S₆; P₄S₈; P₄S₉.