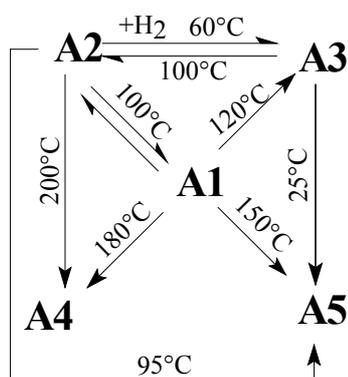


# РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ЗАДАЧА I.

Простое вещество  $X$  при действии галогена  $Y_2$  дает удушливый газ  $XY_3$ . При действии раствора  $YZ$  на  $XY_3$  образуется кислота.

При действии  $NaZ$  на  $XY_3$  образуется бинарное вещество  $A1$ , принадлежащее к обширному классу соединений. Взаимопревращения между некоторыми веществами из этого класса показаны на схеме.



$A1$ ,  $A2$ ,  $A4$  и  $A5$  воспламеняются во влажном воздухе. В следующей таблице собраны некоторые свойства веществ  $A1$ - $A5$ .

Вещество	Агрегатное состояние	$\omega(X),\%$	Количество атомов $X$ в молекуле
$A1$	газ	78,3	?
$A2$	газ	81,2	4
$A3$	жидкость	83,1	?
$A4$	жидкость	85,7	?
$A5$	твердый	88,5	10

1. Определите  $A1$ - $A5$ ,  $X$ - $Z$ .
2. Напишите уравнения реакций, о которых шла речь.
3. Почему растворы  $YZ$  не хранят в стеклянной посуде?
4. Нарисуйте структуру  $A1$ .
5. При действии избытка  $NaZ$  на  $XY_3$  образуется соль. Изобразите пространственное строение аниона этой соли. Предложите формулы двух частиц с таким же пространственным и электронным строением.

## ЗАДАЧА 2

Смесь  $XCl_n$  ( $m = 12,41$  г) и  $YCl$  (четырёхкратный избыток,  $m = 12,52$  г) поместили в закрытую с одной стороны трубку, другой конец которой соединен со склянкой с разбавленной

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , и нагревали при  $145^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Хлориды прореагировали в эквимольных количествах, и выделилось 5,24 л (н.у.)  $\text{HCl}$ . Из образовавшейся смеси при  $50^\circ\text{C}$  петролевым эфиром экстрагировали вещества **Б** и **В**, а из остатка выделили масло **Г** ( $M = 1577\text{--}2389\text{г/моль}$ ), при кипячении которого образовался каучукоподобный полимер **Д** и осталось 0,21 г  $\text{XCl}_n$ , не вступившего в реакцию. После испарения эфира **Б** и **В** разделили перегонкой при  $140^\circ\text{C}$  и давлении  $P$ , Па. Элементный состав **Б**, **В** и **Д** оказался одинаков, а изменение температур кристаллизации растворов в петролеинном эфире ( $W_{\text{Б}}=W_{\text{В}}$ ) относятся как  $\Delta t_{\text{В}}:\Delta t_{\text{Б}} = 0,75:1$ . Некоторые данные о строении веществ приведены в таблице.

Вещество	$t^0$ , кипения		Длина связи, Å		Угол, град		Форма молекулы	Ароматичность
	$1,7 \cdot 10^3$ , Па	$10^5$ , Па	X–Y'	X–Cl	X–Y'–X	Y'–X–Y'		
Б	127	256	1,56	1,99	120			Да
В	188	329			132	123	кресло	
Г	–	–	1,56 1,67	1,92 1,98 2,15	–	–	линейный полимер	–
Д	–	–			–	–		–
$\text{XCl}_n$ (твердый)	–	–	–	1,92 2,15	–	–	–	–

1. Выполните расчеты и расшифруйте вещества. Напишите уравнения реакций.
2. Изобразите структурные формулы веществ **Б**, **В**, **Д**,  $\text{XCl}_n$ (газ) и фрагменты структуры  $\text{XCl}_n$ (твердый).
3. Укажите степень полимеризации в масле **Г**.
4. Заполните пропуски в таблице.
5. Предложите простой способ фиксации окончания реакции.
6. Оцените энтальпию кипения вещества **Б** и давление ( $P$ ) при вакуумной перегонке.

### ЗАДАЧА 3

Одним из структурных типов сложных оксидов является шпинель. Ионы кислорода образуют плотноупакованную кубическую решетку с 8 тетраэдрическими и 4 октаэдрическими пустотами, приходящимися на одну формульную единицу  $\text{XY}_2\text{O}_4$ . В так называемой "нормальной шпинели" двухзарядные ионы ( $\text{X}^{2+}$ ) занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а трехзарядные ионы ( $\text{Y}^{3+}$ ) — половину октаэдрических пустот. В шпинелях с "обращенной" структурой ионы  $\text{X}^{2+}$  и половина ионов  $\text{Y}^{3+}$  меняются местами, т.е.

ионы  $X^{2+}$  и половина ионов  $Y^{3+}$  занимают октаэдрические пустоты, а другая половина ионов  $Y^{3+}$  — тетраэдрические пустоты. Шпинели используются как керамические красители ("Тенарова синь" —  $CoAl_2O_4$ ), магнитные материалы.

1. Рассчитайте число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку для шпинели.
2. На диаграммах трёхкомпонентных систем  $ZnO - CoO - Al_2O_3$ ;  $MgO - CoO - Al_2O_3$ ;  $MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3$  укажите область, соответствующую шпинельным фазам. Приведите общие формулы шпинельных фаз в указанных системах. Укажите формулы, отвечающие их граничным составам. (Диаграммы приводятся в моль.%, вершины треугольников соответствуют 100 моль % указанной фазы).
3. Для приведенных шпинельных фаз укажите, являются ли они нормальными или обращенными (ненужное зачеркнуть).
4. Окраска шпинелей (и не только шпинелей) определяется  $d-d$  электронными переходами ионов, входящих в состав соединения. Например, окраска минерала рубина (твердый раствор до 5 % моль  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$ , состав которого можно записать  $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ , где  $x \leq 0,05$ ) определяется  $d-d$  электронными переходами иона хрома (минерал  $Al_2O_3$  — лейкосапфир — бесцветный). Отметьте (обведите) на диаграмме область составов, соответствующую рубину. Сколько неспаренных электронов содержит ион хрома, определяющий окраску рубина?
5. На вершине короны работы Позье, в которой короновалась Екатерина II, находится крупный красный камень, длительное время считавшийся рубином. Более поздние исследования показали, что камень является благородной шпинелью. Отметьте (обведите) на диаграмме область, соответствующую составу этого камня.
6. Для шпинели состава  $CoAl_2O_4$  определите координационный полиэдр иона кобальта (тетраэдр или октаэдр). Определите число неспаренных электронов иона кобальта.
7. Твердые растворы  $CoO$  в  $ZnO$  (с гексагональной структурой типа  $ZnS$  вюрцит) до 7% моль. имеют зеленую окраску (Ринманова зелень). Какую окраску имеют твердые растворы  $CoO$  в  $MgO$  (с кубической решеткой типа  $NaCl$ )? Отметьте эти составы на диаграммах.
8. Предложите составы керамических красителей красного и белого цвета:
  - а) составленные только из соединений со структурой шпинели;

б) из соединений, обладающих любой структурой.

Используйте только соединения из приведенных тройных диаграмм.

