

Неорганическая химия

Задача 1. (автор – С.А. Серяков)

1. Расчет молярных масс веществ в паровой фазе, исходя из $D(H_2)$:

Вещество	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
$M_{\text{пара}}, \text{ г/моль}$	18.5	19.0	71.0	61.0	104.0	66.0	53.0

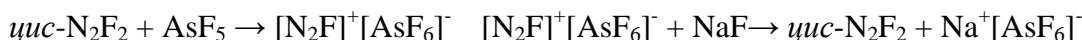
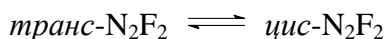
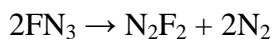
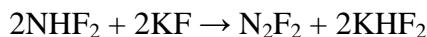
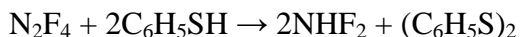
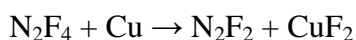
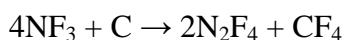
Поскольку **Е** разъедает стекло, тогда оно должно содержать фтор, поскольку это соединение бинарное, то можно предположить, что существуют такие целые x, y , что $x \cdot A + y \cdot 19 = 66$, где A – молярная масса неизвестного элемента.

Значение y	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$
1	$A = 47$ (?)	$A = 23.5$ (?)	$A = 15.7$ (?)	$A = 11.75 - CF_4$ (?)
2	$A = 28 - SiF_2$ (?)	$A = 14 - N_2F_2$ (?)	$A = 9.3$ (?)	$A = 7$ (?)
3	$A = 9$ (?)	$A = 4.5$ (?)	$A = 3$ (?)	$A = 1.25$ (?)

CF_4 и SiF_2 не могут иметь геометрических изомеров, поэтому остается **Е** – N_2F_2 , $A = N$.

Расчет бинарных соединений приводит к следующим результатам: **В** – NF_3 , **Г** – FN_3 , **Д** – N_2F_4 . **Ж** должен содержать Н, поскольку тиофенол после реакции с **Д** потерял водород. Таким образом, **Ж** содержит также F, N, то $53 = 14a + 19b + c$, (a, b, c – целые) подбором находим NHF_2 – **Ж**. Значит **А, Б** – также состоят из F, N, Н. Молярная масса NH_2F равна 35, что существенно превышает полученные значения. Из других вариантов – NH_4F , разложение которого протекает с образованием HF и NH_3 и молярной массой газовой смеси $M = \frac{1}{2}[M(HF) + M(NH_3)] = 18.5$ что соответствует веществу **А** (NH_4F), если газовая смесь будет содержать $\frac{2}{3}$ HF и $\frac{1}{3}$ NH_3 , мы получим молярную массу вещества **Б** в парах, значит **Б** = NH_4HF_2 . AsF_5 является активным акцептором фторид-иона, таким образом **З** = $[N_2F]^+[AsF_6]^-$.

Уравнения реакций:

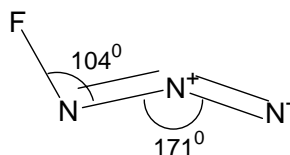


2. Расчет K_p : $p(\text{транс-}N_2F_2) = p_{\text{общ}} \cdot (1-\alpha)$, $p(\text{цис-}N_2F_2) = p_{\text{общ}} \cdot \alpha$, α – мольная доля $\text{цис-}N_2F_2$ в равновесной смеси при 373 К. $K_p = p(\text{цис-}N_2F_2)/p(\text{транс-}N_2F_2) = \alpha/(1-\alpha) = 0.982/(1-0.982) \approx 54.6$.

$$\Delta_r G = -2.303 \cdot RT \cdot \lg(K_p) = -2.303 \cdot 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 373 \text{ К} \cdot \lg(54.6) \approx -12402 \text{ Дж/моль} = -12.4 \text{ кДж/моль}.$$

3. Катион N_2F^+ изоэлектронен N_2O и, аналогично последнему, имеет линейное строение.

FN_3 имеет плоское строение, как HN_3 . S – образная форма обусловлена искажением N-N-N связи и неколлинеарностью связей $F-N_\alpha$ и $N_\beta-N_\alpha$:



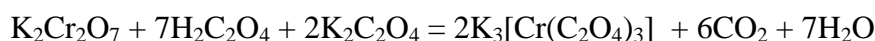
Отклонение F из плоскости означало бы уменьшение перекрывания системы π -орбиталей $N_{\beta}-N_{\alpha}$, что не компенсируется другими преимуществами неплоской конфигурации ядер.

Задача 2. (автор – А.И. Жиров)

1. Взаимодействие дихромата калия (окислитель) со щавелевой кислотой (восстановитель) может привести к образованию соединений хрома (III), состав которых зависит от исходного соотношения реагентов. Количества веществ, взятых для синтеза:

$K_2Cr_2O_7$	2,5 г	0,0085 моль	(0,017 моль Cr)	1
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	3 г	0,016 моль		≈ 2
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	7,5 г	0,0595 моль		7

Тогда уравнение может иметь вид:

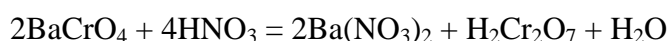
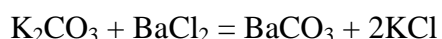
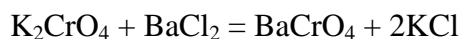


Таким образом, **1** – трисоксалатохромат (III) калия. При термическом разложении на воздухе образуется хромат(VI) калия K_2CrO_4 и карбонат калия K_2CO_3 . По приведенному значению потери массы при прокаливании следует, что в состав **1** входит еще три молекулы воды на формульную единицу $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (внешнесферная вода, т.к. координационное число Cr(III) – 6, внутренняя сфера комплекса целиком заполнена бидентатными оксалат-ионами). Уравнение термического разложения **1**:



Потеря массы составляет $\approx 46\%$.

2 – смесь хромата и карбоната калия (в мольном соотношении 2 : 1), желтую окраску придает хромат калия. Смесь растворима в воде. При добавлении раствора хлорида бария выпадают осадки хромата бария и карбоната бария, которые растворяются при добавлении азотной кислоты с выделением углекислого газа. Оранжевая окраска раствора обусловлена переходом хромата в дихромат-ион при подкислении.



3 – смесь хромата и карбоната бария.

Состав соединений **4** (на примере лантана):

$$C \quad 11,70:12 = 0,975$$

$$\text{H} \quad 3,15:1 = 3,15$$

$$\text{Cr} \quad 8,15:51,996 = 0,156$$

$$\text{La} \quad 22,20:138,91 = 0,1598$$

Мольное соотношение La : Cr может варьироваться от $0,156 : 0,1598 = 0,976$ до $0,1598 : 0,156 = 1,02$, т.е. 1:1

Мольное соотношение La:C:H составляет $1:(0,975:0,1598):(3,15:0,1598) = 1:6,10:19,7$

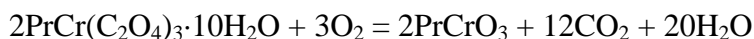
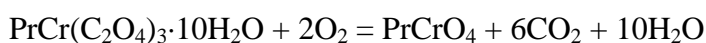
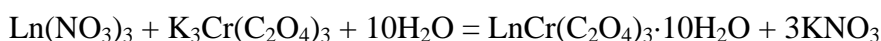
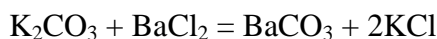
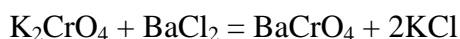
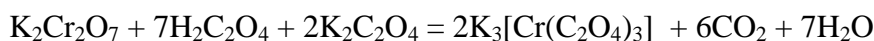
Мольное соотношение Cr:C:H составляет $1:(0,975:0,156):(3,15:0,156) = 1:6,25:20,2$

Такие соотношения соответствуют составу $\text{LaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или для всех лантанидов $\text{LnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Для празедаима **4** - $\text{PrCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Тогда **5** - PrCrO_4 (по изоструктурности циркону или по потере массы), а **6** - PrCrO_3 .

2.



3. Зеркальная изомерия.

4. **1** – Cr +3 (K +1)

2 - Cr +6 (K +1)

3 – Cr +6 (Ba +2)

4 - Cr +3, Ln +3

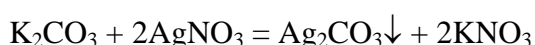
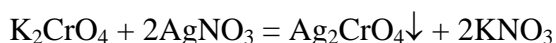
5 - Cr +4, Pr +4

6 - Cr +3, Pr +3

5. Pr(IV) – 1e; Cr(IV) – 2e. Суммарное число неспаренных электронов – 3.

Pr(III) – 2e; Cr(III) – 3e. Суммарное число неспаренных электронов – 5.

6.



(В задаче были использованы данные из работы S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalle, S. Ferlag “Molecular Chromium(III) – Lanthanide(III) Compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd) with a Polymeric,

Ladder – Type Architecture: A Structural and Magnetic Study.” **J. Inorg. Chem.**, **37** (10) 2443 – 49 (1998).)

Задача 3. (автор – И.Г. Леман)

- известным шпатом (1) – CaCO_3 ;
крепкой водки (2) – концентрированной азотной кислоты (см.6)
раствор процедив (3) – фильтрация
стеклянный кривогорлец (4) – стеклянная реторта
поваренной соли (5) – хлорид натрия (NaCl)
pretворилась в королевскую водку (6) – получилась царская водка (смесь азотной и соляной кислот)
одонки (7) – осадок
по совершенной выпарке произвели кубиковатую селитру розового цвета (8) – после упаривания досуха остаток (смесь солей – хлоридов) розового цвета
преизрядные симпатические чернила (9) – раствор, пригодный для тайнописи (практически не оставляющий следов на бумаге, дающий заметную окраску при нагревании письма)
белого порошка (10) – оксохлорид висмута, выпадающий при гидролизе хлорида висмута (приблизительный состав BiOCl)
Кобальт сей Висмутом чрезмерно убожествовал (11) – кобальтовая руда содержала очень мало висмута
по ослащении и осушении онаго горючим подобно другим металлическим телам возвращен быть может (12) – после нейтрализации и прокалывания может быть восстановлен до металлического висмута
оставшаяся по растворе в пропускной бумаге не растворившаяся земля синего стекла не произвела (13) – нерастворимый в азотной кислоте остаток на фильтровальной бумаге практически не содержит больше кобальта (характеристика полноты извлечения кобальта из руды данным способом).
- В растворе могли находиться нитраты кобальта, кальция, висмута и никеля (см.п.7) и избыток азотной кислоты.
- Процессам, сопровождающимся газовой выделением. Так как в тексте указано, что данная руда содержит карбонат кальция – это руда, образованная в результате гидротермальных процессов. Основные ее компоненты – карбонаты (кроме примесей слоистых силикатов – черный роговой камень (роговая обманка), которые остаются нерастворимыми). Примером такой реакции может быть растворение карбоната кальция в азотной кислоте:



4. После выпаривания раствора с хлоридом натрия в твердом остатке могут присутствовать (хлориды и (или) нитраты) кальция, натрия, висмута, кобальта и никеля.
5. Розовая окраска соответствует гексаакваиону кобальта (II) (хлориду или нитрату).
6. Разбавленный раствор солей кобальта (II) практически не оставляет следов на бумаге. При нагревании такого письма происходит дегидратация гексаакваиона Co(II) , во внутреннюю сферу комплекса входят хлорид-ионы. Окраска таких соединений (низших гидратов или анионных хлоридных комплексов) – ярко-синяя, хорошо различимая на бумаге. Для обесцвечивания письма требовалось вновь его увлажнить: либо выдерживанием во влажном воздухе, либо в парах воды. Такие “чернила” могли использоваться для тайно́й переписки, в том числе и для тайных записок возлюбленных, отсюда и название “симпатические чернила”.

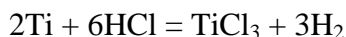
Зеленая окраска появляется, если вместе с кобальтом в растворе присутствуют соли никеля, который в рудах часто сопутствует кобальту, хотя бы в небольших количествах.

Задача 4. (автор – А.И. Жиров)

1. По данным химического анализа мольное соотношение $\text{F} : \text{Ti} = (40,0 : 18,998) : (35,7 : 47,88) = 2,105 : 0,7456 = 2,82 : 1 \approx 3$

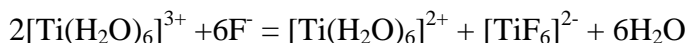
Общая молярная масса, рассчитанная по содержанию фтора и титана: 142,5 – 134, дают возможность полагать, что в состав соединения входят две молекулы воды на формульную единицу $\text{Ti(H}_2\text{O)}_2\text{F}_3$. Для достижения координационного числа равного 6, необходимо, чтобы в составе соединения были бидентатные лиганды. Так как вода, как правило, является монодентатным лигандом, то мостиковую функцию может выполнять фторид-ион. Тогда можно предположить, что окружение одного атома титана составляют 4 молекулы воды (расположенные в одной плоскости октаэдра) и вершины октаэдра дополняются двумя мостиковыми фторид-ионами. Окружение второго атома титана составляют 4 монодентатных фторид-иона (в плоскости), а вершины октаэдра дополнены двумя мостиковыми фторид-ионами. Это можно записать формулой $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_4\text{F}_{2/2}][\text{TiF}_4\text{F}_{2/2}]$.

2. При растворении металлического титана в соляной кислоте образуется фиолетовый раствор Ti(III) , содержащий преимущественно гексаакваион титана (III):

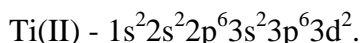
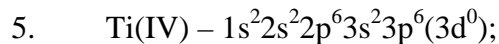


(В спектре поглощения такого раствора присутствует единственная широкая и асимметричная полоса поглощения, соответствующая d-d переходу единственного электрона, находящегося на d-орбиталях титана.)

3. При добавлении фторид-ионов к раствору, содержащему гексааква-ион титана (III), происходит диспропорционирование титана (III) с образованием иона гексафтортитана (IV) и иона гексаакватитана (II):

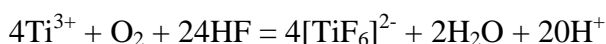
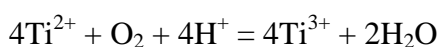


4. В координационном окружении иона титана (IV) – 4 монодентатных фторид-иона и два бидентатных (мостиковых): $[\text{TiF}_4\text{F}_{2/2}]$. В координационной сфере иона титана (II) – 4 молекулы координированной воды и 2 мостиковых фторид-иона: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_{2/2}]$. Аксиальное искажение стабилизирует (делает энергетически более выигрышным) комплексный ион титана (II).



6. Молекулы воды – монодентатные лиганды, 2/3 фторидных ионов – монодентатные лиганды, 1/3 фторидных ионов – бидентатные лиганды.

7. При длительном стоянии на воздухе происходит окисление титана (II) до титана (IV), через образование промежуточного соединения титана (III):



(В избытке фторид-ионов образуется устойчивый бесцветный гексафтортитанат(IV)- ион.)

(Использованы материалы статьи U. Kolle, P. Kolle, “Aqueous Chemistry of Titanium (II) Species”, *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, **43** (37) **2003**, p.4540-42.)

Задача 5. (автор – Ф. Н.Новиков, О.В. Матусевич)

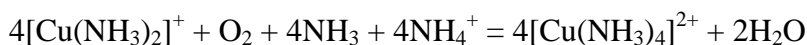
1. На поверхности меди присутствует оксидный слой (CuO), который растворяется при взаимодействии с нашатырем:



Аммиачный комплекс Cu(II) восстанавливается металлической медью до аммиаката Cu(I):



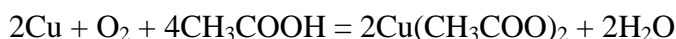
Аммиакат меди (I) окисляется кислородом воздуха:



Пары уксусной кислоты переводят аммиачный комплекс меди (II) в ацетат меди (II) или в основной ацетат:

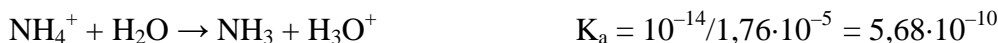


Суммарный процесс образования “зеленой меди” – окисление металлической меди в парах уксусной кислоты кислородом воздуха с образованием ацетата меди (II):



Соли аммония в данном процессе выступают, по сути, в качестве катализатора.

2. В растворе ацетата аммония устанавливаются следующие равновесия:





Из сравнения констант следует, что **главным протолитическим равновесием** в растворе будет последнее, в соответствии с которым концентрации NH_3 и CH_3COOH равны. Запишем выражение для константы последнего равновесия:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

(вместо равновесных концентраций взяты исходные ввиду малости значения K).

Выразив отсюда $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, подставим её в выражение для $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ и найдем $[\text{H}^+]$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{K \cdot C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \sqrt{K \cdot C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} =$$

$$= K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \sqrt{K \cdot C_{\text{NH}_4^+} / C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = 9,93 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,00$$

3. Раствор, содержащий 1М $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и 0,5М CH_3COOH , можно рассматривать как типичный буферный. В первом приближении это ацетатный буфер (уксусная кислота и ацетат-ионы), содержащий некоторое количество слабой кислоты (ионов аммония). Поскольку константа кислотности ионов аммония низка ($K_a = 5,68 \cdot 10^{-10}$), то содержание ионов аммония мало скажется на значении pH раствора. Тогда из выражения для константы кислотности уксусной кислоты найдём:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5}{1} = 8,9 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,05.$$

Попытаемся получить ответ, рассматривая главное протолитическое равновесие:



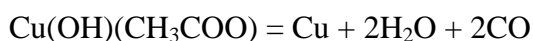
Если протолизу подвергается X моль ацетат-ионов, то ионов аммония реагирует столько же, и по X моль образуется дополнительно молекул аммиака и уксусной кислоты. Тогда:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{X \cdot (0,5 + X)}{(1 - X)^2} = 3,39 \cdot 10^{-5}$$

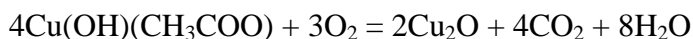
откуда $X = 6,5 \cdot 10^{-5}$. Действительно, изменение концентраций по сравнению с исходными ничтожно мало, и наш предварительный ответ следует признать правдоподобным.

4. Это может быть как средний ацетат меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, так и основные ацетаты меди (ярь-медянка) $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$.

5. Продуктом разложения с “устойчивым красным цветом” может быть как металлическая медь:

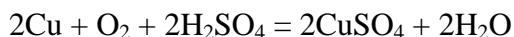


так и оксид меди (I):



Дальнейшее прокаливанием в присутствии кислорода приведет к образованию черного оксида меди (II).

6. Заменить в данном эксперименте уксусную (слабую, летучую) кислоту серной – нельзя. Но процесс окисления металлической меди кислородом воздуха в присутствии серной кислоты используется в промышленности для получения сульфата меди (медного купороса):

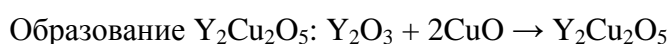


Его проводят с нагретым разбавленным раствором серной кислоты, используя специально получаемые полые шарики меди, плавающие на поверхности раствора, перемешиваемого струей воздуха.

Задача 6 (автор С.А.Серяков)

1. $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, в силу электронейтральности: $Z_{\text{Cu}} + 2 \cdot 0.15 + 3 \cdot 1.85 = 8$, откуда $Z_{\text{Cu}} = +2.15$; в данном случае мы использовали то обстоятельство, что формальные степени окисления бария, лантана и кислорода постоянны. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $3 \cdot Z_{\text{Cu}} + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 1 = 14$, $Z_{\text{Cu}} = +2.33$.

2. $x = 0$ соответствует La_2CuO_4 , степень окисления меди - +2, нет причин для неустойчивости этого соединения. $x = 2$ соответствует « Ba_2CuO_4 », степень окисления меди - +4, такого быть не может, значит соединения не существует.



4. а) Возрастание вклада ковалентной составляющей в связь Cu-O приводит к тому, что происходит гибридизация атомных орбиталей кислорода, таким образом, чтобы обеспечить максимум перекрывания (как, например, в структуре эфира).

б) 2p – орбиталь кислорода в состоянии обеспечить 180 – градусный обмен между ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} , при уменьшении этого угла, участие 2p-орбиталей в обмене заряда уменьшается, что вызывает уменьшение электропроводности.

в) Полностью ионной связи отвечают негибридные орбитали кислорода: угол равен 180°.

5. В данном случае сказывается влияние двух оговоренных выше факторов: при равных формальных зарядах у этих катионов разные размеры. В случае бария из-за размеров катиона расстояние Cu-O достаточно велико, хотя вклад ковалентной составляющей мог бы быть высок. В случае Ca – расстояние более короткое, но Ca^{2+} поляризует атомы кислорода очень сильно, уменьшая вклад ковалентной составляющей в связь Cu-O.

6. а) А катионы в структуре 1 занимают позицию с КЧ = 9 (по рисунку), в структуре 2 А – катионы (ЩМ и РЗЭ) занимают 2 неэквивалентные позиции с КЧ = 8 и КЧ = 10.

7. Крупные РЗЭ имеют достаточно близкое с барием значение ионного радиуса, что создает возможность для их взаимного замещения. Мелкие РЗЭ почти никогда не проявляют склонности к КЧ > 8, попытки получить твердые растворы приводят к неоднородным образцам.

8. Разупорядочение в А – подрешетке приводит к замещению части бария (в позиции с КЧ = 10) на более поляризующий катион лантана, что уменьшает эффективное перекрывание орбиталей меди.

9. Судя по влиянию разупорядочения А-подрешетки на T_c можно предположить, что это цепочки CuO между слоем BaO.

10. MgB_2 , $(Ba,K)BiO_3$, $(Sr,Ba)CuO_2$, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, $Bi_2Sr_2(Ca_xSr_{1-x})Cu_2O_{8+\delta}$ и т.д.

Лауреаты: В.Л. Гинзбург, А.А. Абрикосов, Э. Легетт, Бардин, Купер, Камерлинг-Оннес и др.