

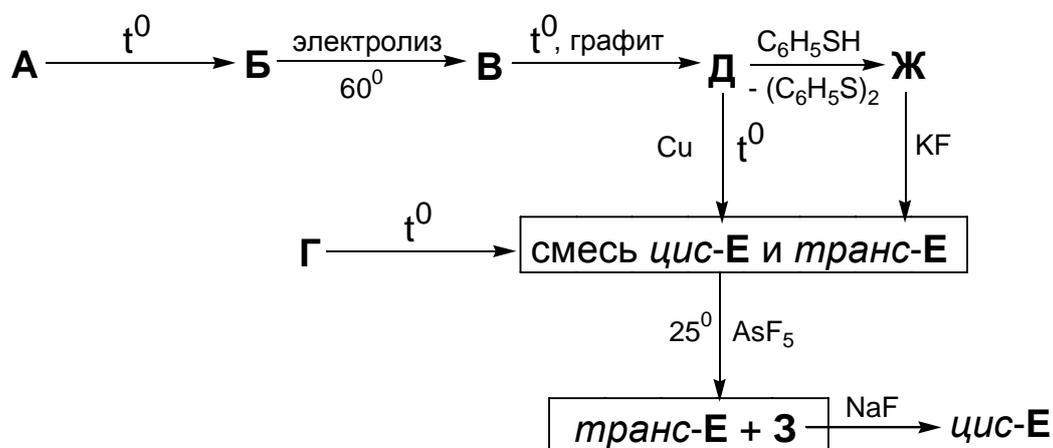
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача 1.

Когда ж, опомнившись, обман я узнаю...

М.Ю. Лермонтов

На приведенной ниже схеме вещества **А**, **Б**, **Ж** состоят из трех элементов и имеют одинаковый качественный состав; вещества **В** - **Е** – состоят из двух элементов и также имеют одинаковый качественный состав. **Е** медленно разъедает стекло.



Смесь геометрических изомеров **Е** может быть получена разными путями, однако мольная доля *цис-Е* в смеси равновесного состава при 100<sup>0</sup>С составляет 98.2%. AsF<sub>5</sub> способен селективно реагировать с *цис-Е*, извлекая его из смеси. Обработка образующегося комплексного соединения NaF приводит к *цис-Е*, лишенному примеси изомера.

Вещество	<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<i>цис-Е</i>	<i>транс-Е</i>	<b>Ж</b>
D(H <sub>2</sub> ) <sub>пара</sub>	9.25	9.50	35.5	30.5	52.0	33.0	33.0	26.5
T <sub>пл</sub> , °С	разлаг <	+126	-209	-152	-162	-195	-172	-116
T <sub>кип</sub> , °С	100	возг	-129	-82	-73	-106	-111	-23

1. Определите формулы всех упомянутых на схеме веществ. Напишите полные уравнения реакций.
2. Рассчитайте  $\Delta_r G$  [кДж/моль] изомеризации *цис*-Е  $\rightarrow$  *транс*-Е. Помните что  $K_p = 10^{\frac{\Delta_r G}{2.303 \cdot RT}}$ ,  $R = 8.314$  [Дж/(моль·К)];  $T$  – абсолютная температура [К];  $K_p$  – константа равновесия реакции.
3. Что вы можете сказать о геометрии **Г** и катиона **З**? Располагаются ли ядра атомов в каждом из них: **а**) на одной линии, **б**) в одной плоскости, **в**) нельзя расположить в плоскости.

## Задача 2.

С души как бремя скатится,  
Сомненья далеко —  
И верится, и плачется,  
И так легко, легко...  
*М.Ю. Лермонтов “Молитва”*

К раствору 3 г оксалата калия ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) и 9,65 г щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) в 100 мл воды было добавлено 2,5 г дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ). Раствор был нагрет на водяной бане до прекращения газовой выделения, упарен и охлажден. После кристаллизации были выделены темные (синие на просвет) кристаллы вещества **1**. При прокаливании **1** на воздухе получается светло-желтый остаток **2**, потеря массы при прокаливании составляет 45,98%. Остаток **2** растворяется в воде, образуя светло-желтый раствор, при добавлении к которому раствора хлорида бария выпадает желтый осадок (**3**), целиком растворимый при подкислении разбавленной азотной кислотой с газовой выделением (окраска образующегося раствора – светло-оранжевая). При сливании эквимольных количеств 0,3 М растворов **1** и нитратов лантанидов  $Ln(NO_3)_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$ ) образуются серые осадки соединений (**4**) однотипного состава. Экспериментальные данные химического состава для соединения **4**, содержащего лантан: С - 11,70%; Н – 3,15%; Cr – 8,15%; La – 22,20%. При прокаливании на воздухе **4**, полученного из нитрата празеодима, при 600 °С был получен коричнево-красный препарат (**5**), изоструктурный циркону ( $ZrSiO_4$ ), потеря массы 59,68%. А при нагревании этого соединения **4** до 900 °С, образующееся соединение (**6**) обладает темно-зеленой окраской, потеря массы составила 62,19%.

1. Определите состав **1** – **6** (формулы).
2. Напишите уравнения реакций получения **1-6**.
3. Соединение **1** может быть разделено на два изомера. Какой тип изомерии возможен для данного соединения?
4. Определите степени окисления (для ионов металлов) в соединениях **1** – **6**.
5. Рассчитайте число неспаренных электронов (на формульную единицу) в соединениях **5** и **6**.
6. Напишите уравнения реакций раствора нитрата серебра с раствором вещества **2**.

**Задача 3.**

Страницы                      прошлого                      читая,  
Их                      по                      порядку                      разбирая  
Теперь                      остынувшим                      умом,  
Разуберяюсь я во всем.

М.Ю. Лермонтов <Валерик>

**Опыт 1.**

Взяв 1 лот желтоватого Алпиерсбагского Кобальта, имеющего красный обмет, из Виртенберга, смешанного с известным шпатом (1) и черным роговым камнем, истер его в мелкий порошок, положил оный не вдруг, но по малому числу в 4 лота крепкой водки (2), и дал оному в вольной теплоте раствориться, и остались 4 скруля не растворимыми, хотя я добавлял еще несколько капель крепкой водки, однако ничего более не растворялось, по чему раствор процедив (3), влил в небольшой стеклянный кривогорлеец (4) к 2 квинтинам и 2 скрулям поваренной соли (5), и тогда смешение сие сделалось тот час темнокрасным. Крепкую водку перегнал я настоящим степенем огня, которая посредством простой поваренной соли, претворилась в королевскую водку (6), и оставила одонки (7) (tagma), цветом на травянку похожие, которые по совершенной выпарке произвели кубиковатую селитру розового цвета (8), а растворившись в перегнанной воде, составили преизрядныя симпатические чернила (9), и осадили весьма мало белого порошка (10) в знак, что Кобальт сей Висмутом чрезмерно убожествовал (11), от чего белый сей порошок по большей части и происходит, и за тем по ослащении и осушении онаго горючим подобно другим металлическим телам возвращен быть может (12). Я первый сей опыт с намерением описал несколько пространнее, дабы показать, каким образом опыты сии мною при всех следующих опытах употребляемы были, и что оставшаяся по растворе в пропускной бумаге не растворившаяся земля синего стекла не произвела (13), или оное по крайней мере было бледное и весьма дурного цвета.

(1 лот = 3 золотника = 12,797 г; 1 скруль = 20 гран = 1,244 г; 1 квинтина = 5,00 г)

(Леман Иоган Готлиб “Кобальтословие или описание красильного кобальта”, СПб., тип. Горн. Уч., 1778, стр.151.)

1. Расшифруйте выделенные фрагменты текста 1-13 (смысловое содержание в современных терминах, можно использовать формулы, уравнения реакций).
2. Что могло содержаться в растворе после действия в “крепкой водки”?
3. В других опытах автор указывает что растворение происходило “с изрядным возмущением”. Каким химическим процессам это может соответствовать?
4. Какие соединения могли находиться в “кубиковатой селитре розового цвета”?
5. Какое вещество (состав) дает эту окраску.
6. Как осуществляется проявление этих “симпатических чернил”? Какие химические процессы происходят при проявлении?

7. Леман в описании других опытов указывал, что написанный текст при проявлении – зеленый. Укажите причины появления этой окраски.

#### Задача 4.

*Есть речи — значенье  
Темно иль ничтожно,  
Но иль без волненья  
Внимать невозможно*

*М.Ю. Лермонтов*

Порошок высокочистого металлического титана (размер 0,5 мм, чистота >99%) достаточно быстро растворяется в водных растворах плавиковой кислоты или ее смесях с сильными кислотами. При растворении в сильных кислотах в присутствии фторид-ионов был получен зеленый раствор, имеющий максимумы поглощения при 430 нм и 650 нм. При стоянии на воздухе раствор становится коричневым и со временем обесцвечивается. При упаривании зеленого раствора до концентраций титана, превышающих 0,2 М, выделяется серый осадок. Экспериментальные результаты химического анализа: Ti – 35,7%; F – 40,0%. Рентгенографические данные полученного соединения показали, что полученное соединение имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = 5,7075(2)$  А;  $b = 10,2193(3)$  А;  $c = 7,8915(2)$ ;  $\beta = 117,421(1)^\circ$ . В ЭПР спектре зафиксированы два сигнала:  $g = 1,9469$  (ширина 120 Гс) и  $g = 1,9485$  (24 Гс). По данным рентгеноструктурного анализа атомам титана соответствуют две структурно неэквивалентных позиции, в которых атомы титана находятся в аксиально искаженном октаэдрическом окружении.

1. Определите состав соединения, которое кристаллизуется из фторидного раствора.
2. Напишите уравнение реакции металлического титана с соляной кислотой.
3. Какие процессы могут происходить при добавлении фторид-ионов в солянокислый раствор (п.2)? (Уравнения реакций).
4. Определите координационное окружение атомов титана во фторидном соединении (укажите число и тип координирующих атомов).
5. Запишите электронную конфигурацию ионов титана в данном соединении ( $1s^2 \dots$ ).
6. Определите дентатность лигандов во фторидном соединении титана (число связей с центральным(ми) атомом (ами), образуемых данным лигандом).
7. Напишите уравнения реакций, происходящих со фторидным раствором при стоянии на воздухе.

**Задача 5.**

*“В алхимии основную сложность представляет особый символический метод передачи знаний. Тот, кто не испугается незнакомой терминологии и туманного слога, не побоявшись оказаться в тупике полного непонимания, постепенно при тщательном анализе алхимического текста обретет возможность понимать тайный язык символов. Только через понимание этого языка алхимик сможет свершить Великое Деяние.”*

Предлагаем Вам адаптированное описание деяния, взятого из “Малого Алхимического Свода” Альберта Великого – пожалуй, лучшего алхимика своего времени.

**“Зеленая медь.**

Делай зеленую медь так. Спервоначально обработай медные пластины нашатырем... Скрепи пластины и подвесь их в парах крепкого уксуса, налитого в прочный, закрытый... сосуд. Все это помести в теплое место, где будет испаряться уксус. Пусть сосуд постоит три или четыре недели. Потом открой сосуд, и ты узришь зеленую медь, налипшую на пластины. Соскобли зеленую медь и сохрани ее. А теперь сызнова подвесь пластины над уксусом, покуда медь и на этот раз не обратится в зелень. Затем подвергни зеленую медь обжигу. Вот тогда-то ты и обретешь истинный и устойчивый красный цвет”.

Libellus de Alchimia

Стоит отметить, что в XIV веке “крепким уксусом” называлась уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20-30%-ной концентрации.

1. Напишите уравнения происходящих в этом процессе реакций, выделив роль каждого из используемых реагентов. Напишите суммирующее уравнение этого процесса.
2. Рассчитайте pH раствора на поверхности пластины, предположив, что этот раствор содержит только 1 моль/л ацетата аммония. Значение  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .
3. Оцените значение pH на поверхности пластины, зная, что концентрация уксусной кислоты в полтора раза превышает концентрацию аммиака в растворе.
4. Какой состав может иметь “зеленая медь”?
5. Что будет происходить с “зеленой медью” при обжиге? Напишите уравнения реакций.
6. Можно ли заменить “крепкий уксус” серной кислотой? Если да, то как изменятся условия проведения реакции?

**Задача 6.**

*«Дела давно минувших дней, преданья старины глубокой.»*

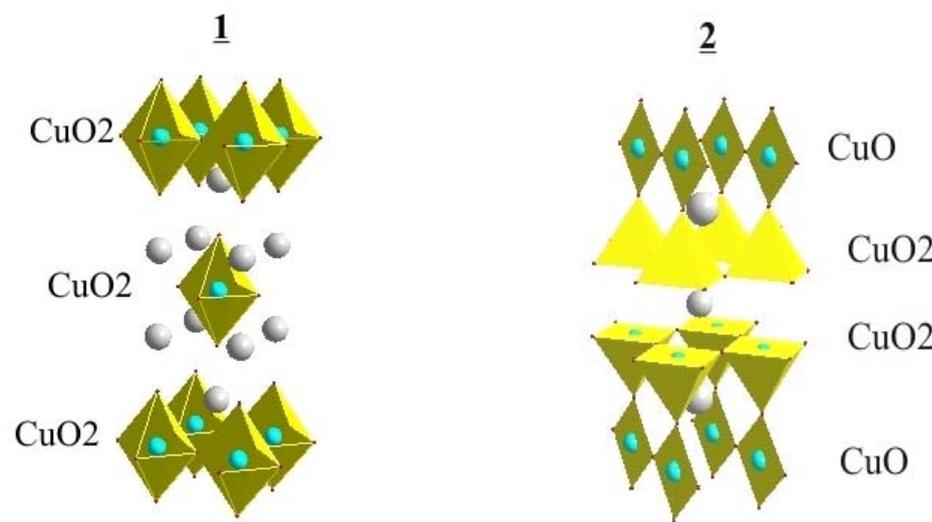
*А.С. Пушкин, «Руслан и Людмила»*

«Можно представить себе, какую бурную реакцию вызвало сообщение швейцарских физиков, ныне лауреатов Нобелевской премии, Беднорца и Мюллера, обнаруживших осенью 1986 г существование сверхпроводимости (СП) при 30-35 К.

Открытие Беднорца и Мюллера разрушило все теоретические, технологические и психологические барьеры, и в течение нескольких месяцев новые сверхпроводники почти одновременно были синтезированы в США, Японии,

Китае и СССР. Сама хронология событий, происшедших в начале минувшего года, передает их исключительный динамизм: январь 1987 г – несколько американских и японских лабораторий подтверждают открытие швейцарских исследователей; февраль – в научном семинаре в ИФП АН СССР сделаны сообщения о первых в нашей стране испытаниях новых сверхпроводников на основе оксидов лантана-меди-бария-стронция с температурой перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) ~ 40 К; март – сообщение американских ученых о синтезе сверхпроводящей керамики из оксидов бария-иттрия-меди с  $T_c \approx 98$  К., т.е. выше точки кипения жидкого азота ...»

акад. АН СССР Третьяков Ю.Д., 1988 г



Беднорцем и Мюллером впервые синтезировали соединение  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 30$  К) со структурой **1**, последующая активность исследователей была направлена на получение аналогов  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$  для РЗЭ меньшего радиуса, с целью уменьшить расстояние Cu-O, увеличивая перекрывание орбиталей кислорода и меди. Иттриевый аналог этого вещества получен не был: в смеси были обнаружены 3 вещества:  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  («зеленая фаза»),  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеющего структуру **2**. Последнее соединение обладало чрезвычайно высокой  $T_c$  ( $T_c = 90$  К). Аналогичный результат был получен в ряде лабораторий мира. Структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  оставалась неизвестной до тех пор, пока ученые из США не получили изображения электронной дифракции этого компонента смеси. Информация о структуре в соответствии с предполагаемым составом этого соединения позволила провести направленный синтез  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и открыть новый класс ВТСП – керамик, т.н. 123 - фаз для более тяжелых РЗЭ.

В соответствии с современными представлениями носителем СП свойств является слой соединенных вершинами: октаэдров  $\text{CuO}_6$ , пирамид  $\text{CuO}_5$ , или цепочек из ромбов  $\text{CuO}_4$ . Оптимальной степенью окисления меди для возникновения СП в слое (цепи) является +2.1 - +2.2.

Влияние А – катионов (РЗЭ и ЩМ), на ковалентность связи Cu-O, ближайшей к рассматриваемому А - катиону может связано с отношением формального заряда этого катиона к его радиусу. Чем больше эта величина, тем менее ковалентна связь Cu-O.

Перенос электронов в купратах возможен благодаря двум факторам:

а) перекрывание 3d орбиталей меди и 2p орбиталей кислорода,

б) наличие носителей заряда - «Cu<sup>3+</sup>», перемещающихся по схеме: -O-Cu<sup>3+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup>-O...→...O-Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>3+</sup>-O, путем переброса «дырки» между соседними Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>3+</sup>.

1. Рассчитайте «среднюю» степень окисления меди в 1 и 2 стехиометрического состава.
2. Соединение La<sub>1.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> является членом ряда твердых растворов La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>; могут ли быть получены крайние члены этого ряда: x = 0 и x = 2? Ответ обоснуйте.
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при попытке получения «Y<sub>1.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>» при отжиге смеси Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и BaO<sub>2</sub> стехиометрического состава.
4. а) Объясните причину изменения угла Cu-O-Cu, при уменьшении расстояния Cu-O.  
б) почему при постоянстве величины Cu-O, с уменьшением угла Cu-O-Cu затрудняется перенос заряда?  
в) Какой угол Cu-O-Cu соответствует 100% ионной связи Cu-O: 180<sup>0</sup>, 120<sup>0</sup>, 109.5<sup>0</sup>?
5. Поясните на примере соединений ряда La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (A=Ca,Sr,Ba): почему T<sub>c</sub>(A = Sr) > T<sub>c</sub>(A = Ca) и T<sub>c</sub>(A = Sr) > T<sub>c</sub>(A = Ba) ?
6. Какие координационные числа имеют катионы ЩМ и РЗЭ в структуре: а) 1, б) 2?
7. Соединения с крупными РЗЭ – катионами (La, Pr - Gd), способны образовывать твердые растворы состава R<sub>1±δ</sub>Ba<sub>2±δ</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> в отличие от РЗЭ с меньшим радиусом. Предложите этому химическое объяснение.
8. LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> имеет T<sub>c</sub> = 57 К. Чем может быть вызвано столь низкое T<sub>c</sub> по сравнению с иттриевым аналогом?
9. Укажите, где в структуре RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> расположена медь, ответственная за сверхпроводящие свойства.
10. На ваш выбор: либо приведите пример СП не относящегося к указанным выше рядам, либо назовите хотя бы одного лауреата Нобелевской премии, получившего ее за работы в области сверхпроводимости (исключая Беднорца и Мюллера).