

Неорганическая химия

Задача 1

Необузданный нрав бертолетовой соли.

Знаменитый порох Бертолле был разработан Антуаном Лавуазье и Клодом Бертолле в 1786 году на основе дымного пороха в результате замены селитры хлоратом калия. Новый порох на тот момент имел наибольшую силу взрыва и стал активно использоваться на производстве.

Но 12 мая 1899 года в городке Сент-Галепсо возле Ливерпуля случилась непредвиденная катастрофа. Неизвестно каким образом искра от бочки, которую закатывали в цех, попала на пропитанную бертолетовой солью деревянную раму кристаллизатора. Огонь вспыхнул мгновенно высотой выше 200 м и охватил весь завод. 156 тонн продукта за короткое время превратились в раскаленный поток, который сжигал все на своем пути. И вдруг раздался страшный взрыв, в результате которого были полностью разрушены завод, близлежащие постройки, и соседнее газохранилище. В довершении ко всему, в тот момент проходящий мимо поезд сошел с рельсов.

В связи с этой катастрофой из-за повышенной склонности к детонации дальнейшее использование пороха Бертолле было ограничено. Сама соль стала символом пиротехники, а фанатов этой науки иногда называют «бертолетами».

1. Порох характеризуется двумя важнейшими показателями: теплотой горения Q (ккал/кг), то есть теплотой, выделяемой при полном сгорании¹ 1 кг пороха (1 кал равна 4,18 Дж), и объемом газообразных продуктов V (л/кг), выделившихся при сгорании 1 кг пороха при приведении параметров к н. у. На основании термохимических данных рассчитайте теплоту сгорания и объем газообразных продуктов для дымного пороха состава: KNO_3 - 74,9 %; C - 13,3 %; S - 11,8 % (по массе).

Вещество	KCl	KClO ₃	KClO ₄	K ₂ S	KNO ₃	SO ₂	CO ₂
$Q_{\text{обр.}}$ кДж/моль	435,9	391,2	430,1	428,4	493,2	296,9	393,5

¹

Здесь и далее под сгоранием подразумевается горение в закрытом объеме без притока окислителя извне.

2. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха. Рассчитайте теплоту горения пороха и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании а) серы, б) углерода.

3. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении пороха с использованием перхлората калия. Рассчитайте теплоту его горения и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании в нем а) серы, б) углерода.

4. Напишите по две реакции получения хлората и перхлората калия.

Задача 2

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН является признанным мировым лидером по свойствам получаемых сцинтилляционных кристаллов. Так, в 2012 г. в ИНХ СО РАН по методу Чохральского был получен монокристалл ABO_4 , обладающий непревзойденной способностью к разделению сигналов от α , β и γ -

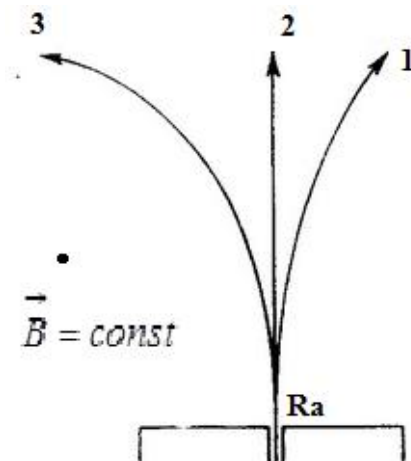


излучений при очень низкой температуре (20–30 мК). Такое свойство позволяет считать монокристаллы ABO_4 весьма перспективной системой для попыток детектирования двойного безнейтринного β -распада. Дело в том, что столь низкая температура дает возможность количественного измерения разницы тепловых эффектов при обычном и безнейтринном распадах, что в свою очередь позволит определить точную массу нейтрино.

Навеска металла **Б** массой 192 мг реагирует при нагревании с 30 % азотной кислотой с образованием гидратированного оксида $\text{BO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 89,6 мл бесцветного газа (измерено при н. у.), мгновенно приобретающего на воздухе бурый цвет. Навеска высушенного до постоянной массы оксида BO_x массой 0,288 г при 650 °С восстанавливается водородом с образованием 0,256 г оксида BO_{x-1} .

1. Запишите в общем виде уравнения реакций металла **Б** с азотной кислотой и оксида BO_x с водородом. Установите металл **Б**.

Самым простым способом определения состава радиоактивного излучения является наблюдение отклонения траекторий компонентов излучения в постоянном магнитном поле.

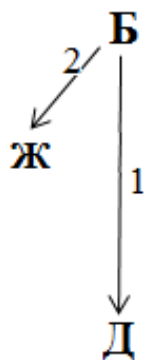
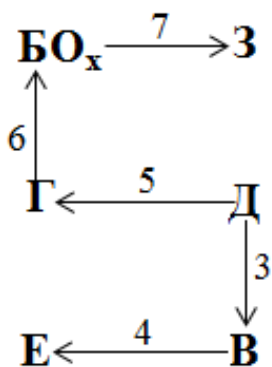


2. Сопоставьте приведенные на рисунке траектории 1–3 с α , β и γ -излучениями.

А – белый с голубоватым оттенком, мягкий и легкоплавкий металл, легко растворяющийся в соляной кислоте, натриевой щелочи и концентрированном растворе аммиака.

3. Установите металл **А**, напишите уравнения реакций. Дополнительно известно, что в 1 моле ABO_4 содержится $6,26 \cdot 10^{25}$ электронов.

На приведенной схеме зашифрованы превращения металла **Б** и его соединений.



- 1) $\text{Б} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Д}$;
- 2) $\text{Б} + \text{COCl}_2 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \text{Ж}$;
- 3) $\text{Д} + \text{CO} + \text{Al} \xrightarrow[р]{100^\circ\text{C}} \text{В}$;
- 4) $\text{В} + \text{I}_2 \xrightarrow{105^\circ\text{C}} \text{Е}$;
- 5) $\text{Д} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Г}$;
- 6) $\text{Г} + \text{O}_2 \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{BO}_n$;
- 7) $\text{BO}_n + \text{NaOH} \rightarrow \text{З}$.

Соединения **Г–Ж** – бинарны (состоят из атомов двух элементов). Вещество **Д** в твердой фазе образовано нейтральными димерными молекулами, представляющими собой два октаэдра с общим ребром, в центре которых находятся атомы **Б**. Соединение **Ж** имеет ионное строение, причем его катион представляет собой четырехзарядный октаэдрический кластер, в вершинах

которого расположены атомы металла **Б**. Над центром каждой из граней октаэдра находится по одному атому хлора, связанному с каждым из атомов **Б**, расположенных на этой грани. Молекула **В** содержит один атом металла **Б** в нулевой степени окисления и подчиняется правилу 18 электронов, массовая доля **Б** в веществе **Е** составляет 20,13 %. Соединение **Г** встречается в природе в виде минерала молибденита, жирного на ощупь и оставляющего следы на бумаге, что связано с его слоистым строением.

4. Расшифруйте схему превращений (установите формулы соединений **В–З**), напишите уравнения реакций 1–7.

5. Какое отношение имеет эта схема к всероссийской олимпиаде школьников по химии 2015 г?

Задача 3

Гравиметрия – один из самых древних методов химического анализа. Суть его заключается в выделении вещества (или смеси веществ) из раствора и установлении его массы путем взвешивания. При этом определяемый компонент, как правило, осаждают в виде нерастворимого соединения (осаждаемой формы), которое в дальнейшем отделяют фильтрованием, высушивают и прокаливают для получения соединения известной стехиометрии (гравиметрической формы), которое может существенно отличаться по составу от осаждаемой формы. Гравиметрическую форму взвешивают и рассчитывают массу определяемого компонента. Иногда гравиметрической формой является газ, в этом случае его массу находят по разности масс осадка до и после прокаливания.

Представьте, что Вы перенеслись на много лет назад и оказались в химической лаборатории. В ней работает химик Колбочкин. В распоряжении Колбочкина всего 3 реактива: Na_2CO_3 (водный раствор), H_2SO_4 (конц.) и HCl (конц.). В лаборатории есть мерный цилиндр, воронка для фильтрования и бумажные фильтры, дистиллированная вода, а также печь для прокаливания.

Перед Колбочкиным была поставлена задача проанализировать природную

минеральную воду, содержащую ионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В распоряжении химика оказался 1 л минеральной воды.

Чтобы выяснить состав воды, Колбочкин проделал следующие эксперименты:

1. Упарил весь объем воды до сухих солей и прокалил твердый остаток, так чтобы произошло разложение гидрокарбонатов и кристаллогидратов, но не карбонатов кальция и магния. Затем он взвесил остаток после прокаливания; его масса оказалась равной $m_1 = 3,88$ г

2. Прибавил к этому остатку небольшое количество некоторого реактива из имеющихся (назовем его «реактив 1») – при этом часть остатка растворилась. Снова упарил смесь и прокалил в атмосфере хлористого водорода до безводных солей. Масса нового остатка составила $m_2 = 4,06$ г.

3. К полученному таким образом остатку прибавил избыток другого реактива (назовем его «реактив 2») – часть остатка также растворилась. Упарил полученную смесь и снова прокалил до безводных солей. Масса этого остатка составила $m_3 = 4,65$ г.

4. Добавил к полученному остатку воду и тщательно перемешал. Отфильтровал и прокалил нерастворившийся осадок до полного обезвоживания. Взвесил его: $m_4 = 1,36$ г.

5. К прозрачному фильтрату прибавил избыток еще одного реактива из имеющихся («реактив 3»). Отфильтровал выпавший осадок и прокалил. Взвесив сухой остаток, представляющий собой оксид, нашел, что его масса составляет $m_5 = 0,17$ г.

Выполните следующие задания:

1) Установите, какие реактивы зашифрованы под названиями «реактив 1», «реактив 2» и «реактив 3».

2) Ответьте на вопрос: почему на 2-ой стадии анализа Колбочкин осуществлял прокаливание в атмосфере хлористого водорода? Ответ подтвердите соответствующим уравнением реакции.

3) По имеющимся данным определите массовое содержание (г/л) каждого указанного иона в минеральной воде и ее общую минерализацию (сумму массовых концентраций всех ионов). При расчете используйте следующие значения относительных атомных масс элементов: Н – 1, С – 12, О – 16, Cl – 35,5, S – 32, Na – 23, Ca – 40, Mg – 24.

4) Попытайтесь сформулировать общие основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам.

5) В гравиметрии вводится понятие гравиметрического фактора. Это коэффициент, при умножении на который массы гравиметрической формы, определяемой взвешиванием, мы получаем массу определяемого компонента (элемента, иона, соединения и др.). Рассчитайте гравиметрический фактор при определении хлорид-ионов, если гравиметрической формой является AgCl ($M(\text{Ag}) = 107,9$ г/моль, $M(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль) и гравиметрический фактор при определении железа, если гравиметрической формой является Fe_2O_3 ($M(\text{Fe}) = 55,8$ г/моль, $M(\text{O}) = 16,0$ г/моль). Выведите формулу для расчета гравиметрического фактора при определении n -валентного элемента молярной массой m в виде его оксида.

Задача 4

Квантовая точка – это наночастица полупроводникового вещества, обладающая новыми квантовыми свойствами благодаря своему малому размеру и являющаяся эффективным источником света. Квантовые точки веществ **А**, **Б** и **В** флуоресцируют в УФ-области, **Г** в видимой, а **Д** и **Е** в ближней ИК-области. Получают квантовые точки, как правило, химическим осаждением из пересыщенного раствора. Зарождение и рост зародышей в растворе приводит к форме нанокристаллов, близкой к сферической. Для синтеза наночастиц вещества **Г** на первой стадии проводят обменную реакцию (реакция 1), смешивая ацетат металла **Ж** с олеиновой кислотой. Полученный прекурсор растворяют в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1, нагревают до 260 °С, а затем в систему впрыскивают раствор $(\text{C}_8\text{H}_{15})_3\text{PI}$, в

результате чего (реакция 2) получают «раствор» (на самом деле взвесь наночастиц) квантовых точек.

Для установления состава вещества **A** «раствор», содержащий 200,0 мг наночастиц **A**, нагрели с концентрированной азотной кислотой (реакция 3). Полученный раствор разделили на две равные части. Первую половину раствора нейтрализовали, а затем добавили раствор гидроортофосфата аммония, что привело к выпадению белого осадка (реакция 4), содержащего 35,87 % кислорода по массе. Осадок отфильтровали и прокалили (реакция 5). Масса остатка составила 156,3 мг, а массовая доля металла в нем 42,92 %. К другой части раствора добавили небольшое количество раствора аммиака, в результате чего выпал белый осадок (реакция 6), который растворился в избытке реагента (реакция 7).

К другому «раствору», содержащему 400,0 мг наночастиц **D**, добавили пероксид водорода, что привело к образованию белого осадка (реакция 8, раньше применялась в реставрации старых почерневших картин), способного растворяться в концентрированных растворах щелочей (реакция 9) с образованием комплексных соединений. Осадок выделили и высушили. Масса осадка составила 506,9 мг, а массовая доля металла в нем 68,32 %.

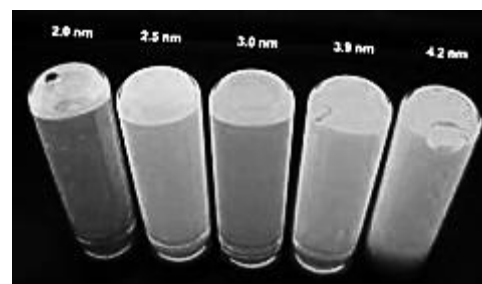
К еще одному такому «раствору» (300,0 мг наночастиц **B**) прилили концентрированную соляную кислоту, в результате чего (реакция 10) образовался бесцветный раствор и выделился газ с запахом тухлых яиц. При добавлении к полученному раствору разбавленного раствора гидроксида натрия выпал белый осадок (реакция 11). Осадок прокалили (реакция 12) и взвесили, его масса составила 266,6 мг.

Известно, что соединения **A** – **E** бинарные (двухэлементные), причем вещества **A**, **B** и **D** имеют общий неметалл **З**, а вещества **B**, **Г** и **E** – общий неметалл **И**. Дополнительно известно, что вещества **A** и **B**, **B** и **Г**, **D** и **E** попарно содержат по одному общему металлу. Молярные массы **З** и **И** отличаются в 2,46 раза, а массовые доли неметалла **И** в соединениях **B**, **Г** и **E** составляют 54,7, 41,3 и 27,6 % соответственно.

1. Установите неметаллы **Ж** и **И**, а также формулы веществ **А – Е**.

2. Напишите уравнения описанных в задаче реакций (1–12). Массовая доля углерода в олеиновой кислоте ($C_xH_{2x-1}COOH$) составляет 76,6 %.

Интересной особенностью квантовых точек является так называемый «синий сдвиг». Его суть заключается в том, что цвет флуоресценции квантовых точек в первую очередь зависит от размера наночастицы. Поэтому, подбирая размер наночастиц, можно регулировать излучаемый цвет.



3. Для излучения света красного диапазона необходимо взять наночастицы вещества **Г** с диаметром 3,1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Найдите количество формульных единиц **Г** в такой квантовой точке, если **Г** имеет плотность $5,82 \text{ г/см}^3$.

Наночастицы **Г** имеют низкий квантовый выход флуоресценции (не более 5 %). Для повышения фотостабильности их покрывают слоем более широкозонного полупроводника со схожими структурой и составом, который значительно повышает яркость флуоресценции.

4. Рассчитайте массовую долю металла **Ж** в составе такой частицы **Г**, покрытой тонким слоем вещества **А**. Плотность **А** примите равной $4,09 \text{ г/см}^3$. Диаметр внутренней сферы (чистое вещество **Г**) составляет 3,5 нм, внешней (вместе с нанесенным покрытием) 4,5 нм.

Задача 5

Важнейший биогенный элемент **Х** относится к редким и чрезвычайно рассеянными элементам. Его содержание в морской воде составляет всего 20–30 мг на тонну, однако некоторые организмы обладают удивительной способностью его накапливать. Особенно много элемента **Х** содержится в водорослях (~5 г на тонну ламинарии, т. е. морской капусты). У животных и человека этот элемент входит в состав так называемых тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой и оказывающих многостороннее

воздействие на рост, развитие и обмен веществ. Для нормального метаболизма среднему человеку требуется получать с пищей всего 0,2 мг элемента **X** в сутки, однако его недостаток в продуктах питания вызывает тяжёлые заболевания. Чтобы восполнить дефицит элемента **X** в организме человека, в настоящее время используется изящный способ его доставки на каждый обеденный стол.

1. Установите элемент **X**. Вычислите массу морской капусты, которая может удовлетворить ежедневную потребность человека в этом элементе.

2. В какой продукт добавляют соединения элемента **X**, чтобы обеспечить его попадание на «каждый обеденный стол»? Приведите два примера (формулы и названия) используемых для этой цели соединений элемента **X** с разными степенями окисления. Какая из этих добавок является предпочтительной и почему?

Известны 37 изотопов элемента **X**, однако стабилен только один из них, ${}^N\text{X}$, природное содержание которого близко к 100 %. Из радиоактивных изотопов наибольшее практическое значение имеет изотоп ${}^{N+4}\text{X}$, который является весомым продуктом деления урана, плутония и, косвенно, тория, составляя, например, до 3 % продуктов деления ${}^{235}\text{U}$ [реакция **1**]. Способность элемента **X** избирательно накапливаться щитовидной железой (концентрация в 30 раз больше чем в остальных участках организма) используется современной медициной для радиотерапии такого серьезного ее заболевания как карцинома (раковая опухоль). После хирургического вмешательства в тканях железы остаются очаги опухолевых клеток (метастазы), для разрушения которых пациенту прописывают прием препарата изотопа ${}^{N+4}\text{X}$. Его лечебное действие определяется мощным локальным β -излучением [реакция **2**], эффект которого распространяется лишь на несколько миллиметров от «захвативших» препарат клеток. Сравнивая этот метод с дистанционной лучевой терапией, следует отметить, что в этом случае на ткани, окружающие щитовидную железу, оказывается примерно в 50 раз меньший лучевой эффект. Это существенно снижает вероятность поражения здоровых тканей и последующих осложнений.

3. Установите значение числа **N**, напишите уравнения ядерных реакций [**1**]

и [2]. В реакции [1], кроме изотопа ${}^{N+4}\text{X}$, получается несколько нейтронов (для нашей реакции примем, что их 2) и еще одно нестабильное ядро.

4. Помимо β^- -излучения в процессе распада изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ испускается γ -излучение. С какой целью медикам может потребоваться регистрация этого второго вида излучения и почему для этой цели γ -излучение оказывается более предпочтительным, чем β^- ?

Основным способом получения изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ для медицинских целей является процесс активации ядер элемента Y тепловыми нейтронами [реакция 3] с последующим β^- -распадом образующегося дочернего ядра [реакция 4]. Облучение природного Y позволяет получить почти чистый ${}^{N+4}\text{X}$ как единственный среди продуктов реакции изотоп с периодом полураспада более нескольких часов.

Для получения продажной формы радиопрепарата простое вещество элемента X выделяют из реакционной смеси перегонкой и растворяют в растворе гидроксида калия [реакция 5]. К образующемуся слабощелочному раствору добавляют небольшой избыток дисульфита калия [реакция 6] и получают готовый раствор препарата.

5. Напишите уравнения реакций [3–6]. Для реакции [3] возьмите ближайший к ${}^{N+4}\text{X}$ природный изотоп ${}^{N+3}\text{Y}$.

Доза препарата составляет ~ 100 мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп ${}^{N+4}\text{X}$. Время полувыведения препарата из организма составляет ~ 120 сут. Период полураспада самого изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения $t_{0,5} = \ln 2 / k$, где k – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению $C = C_0 \cdot e^{-kt}$.

6. Считая, что выведение из организма является реакцией первого порядка, оцените суммарное (эффективное) время полужизни препарата в организме (с точностью до десятых долей суток) с учетом ещё и радиоактивного распада.

7. Пациент принял первую пилюлю в 9:00 утра, вторую – в 19:00 того же дня. Через какое время после приема второй пилюли количество

радиоактивного **X** в его организме составит менее 10 % (практически полностью безопасный уровень) от полной дозы 100 мг.

Задача 6

Фиолетовая нерастворимая в воде соль **A** массой 0,595 г, содержащая переходный металл **M**, полностью растворяется в избытке соляной кислоты (*реакция 1*) с выделением 112 мл (н.у.) газа **B** с плотностью 1,964 г/л. При упаривании полученного раствора выпадают розовые кристаллы соединения **C**, длительное высушивание которого (*реакция 2*) при 140°C приводит к соединению **D** голубого цвета.

Такое же количество соли **A** взаимодействует с 1,46 г кислоты **Y** в 4 мл воды при 70°C (*реакция 3*). По окончании выделения газа **B** в реакционную смесь красно-фиолетового цвета добавляют по каплям 1,5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 (*реакция 4*). При этом раствор становится темно-фиолетовым. После непродолжительного нагревания раствор охлаждают и медленно добавляют к нему 2,8 г 10%-ного раствора KOH (*реакция 5*). Из полученного раствора при стоянии выпадают темно-фиолетовые, почти черные кристаллы соединения **Z₁**.

Z₁ устойчиво к действию разбавленных растворов щелочей, однако при кипячении с концентрированной щелочью из раствора **Z₁** выпадает коричневый осадок **E**, а раствор обесцвечивается (*реакция 6*). При подкислении хлорной, азотной или серной кислотами **Z₁** переходит в **Z₂**, не содержащее калия (*реакция 7*). Добавление к **Z₂** избытка разбавленного раствора KOH приводит к образованию **Z₁**. Соединение **Z₂** примерно в 100 раз хуже растворимо в воде, чем **Z₁**. При нагревании и **Z₁**, и **Z₂** выделяют одно и то же низкомолекулярное вещество **F**, однако для **Z₁** процесс завершается при температуре 105°C, а для **Z₂** – только при температуре 145°C. При этом **Z₁** теряет 4,46%, а **Z₂** – 4,92% по массе.

Известно, что **Y** – четырехосновная кислота с молекулярной массой меньше 300 г/моль, содержащая 41,09; 5,48; 9,59 и 43,84% углерода, водорода, азота и кислорода по массе, соответственно. Молекула **Y** содержит 3 типа

атомов водорода и не содержит связи N-N. Динатриевая соль кислоты **Y** (соединение **G**) является распространенным реагентом в аналитической химии.

Вещество	C	D	E	Z₁	Z₂
Массовая доля M , %	24,77	45,39	64,10	14,575	16,09
Цвет	Розовый	Голубой	Коричневый	Темно-фиолетовый	Темно-фиолетовый

Задания.

1. Напишите уравнения *реакций 1* и *2*. На основании расчетов обоснуйте выбор металла **M**. Состав **A – D** также подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения *реакций 3 – 7*. Состав **Z₁**, **Z₂**, **Y**, **E** и **F** подтвердите расчетами. Для **Y**, **Z₁** и **Z₂** изобразите структурные формулы. Приведите формулу вещества **G**. Каково применение **G** в аналитической химии?

3. Объясните различие в растворимости **Z₁** и **Z₂** в воде.

4. Почему подкислять раствор **Z₁** с целью получения **Z₂** можно серной, азотной или хлорной кислотами? Что может получиться, если для подкисления использовать соляную кислоту? Приведите структурную формулу возможного продукта.

5. Почему отщепление «низкомолекулярного вещества» от **Z₂** требует большей температуры, чем тот же процесс для **Z₁**?