

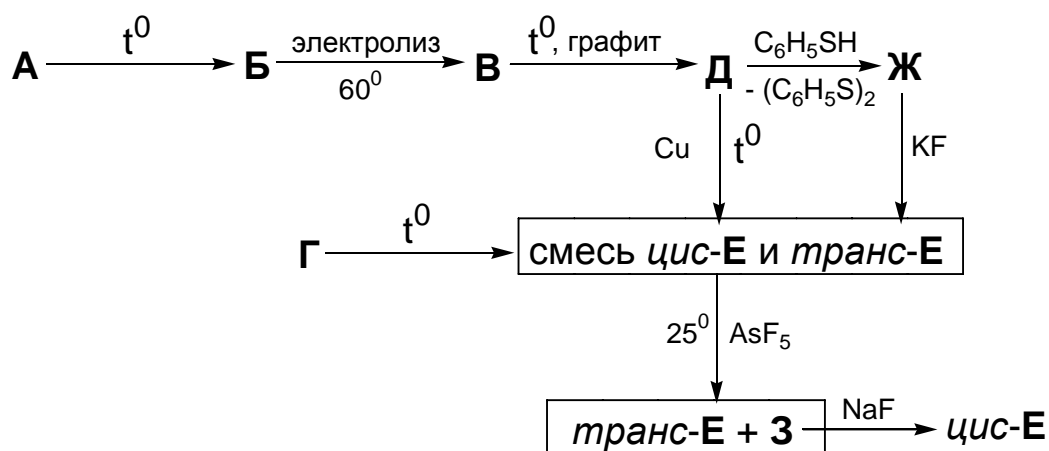
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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 100⁰С составляет 98.2%. AsF₅ способен селективно реагировать с *цис-Е*, извлекая его из смеси. Обработка образующегося комплексного соединения NaF приводит к *цис-Е*, лишенному примеси изомера.

Вещество	А	Б	В	Г	Д	<i>цис-Е</i>	<i>транс-Е</i>	Ж
D(H ₂) _{пара}	9.25	9.50	35.5	30.5	52.0	33.0	33.0	26.5
T _{пл} , °С	разлаг <	+126	-209	-152	-162	-195	-172	-116
T _{кип} , °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)]; Т – 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 CH_3COOH 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.»

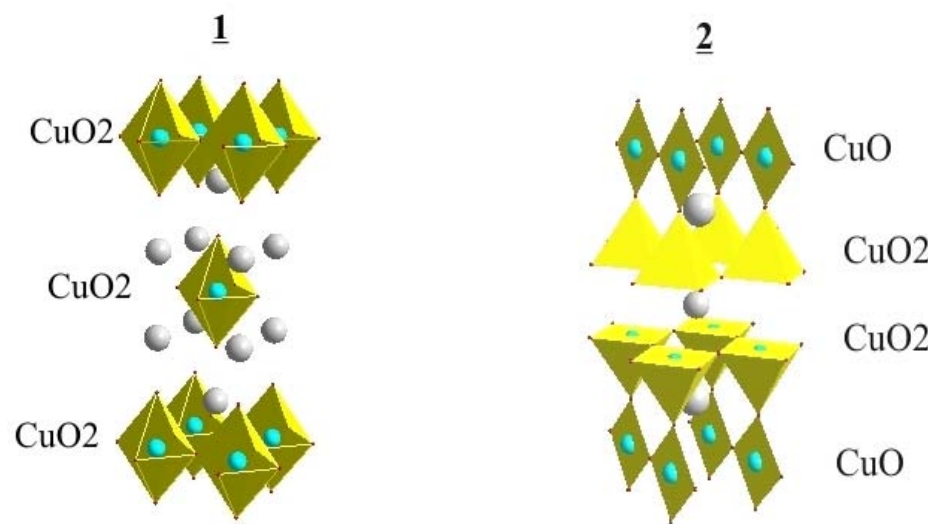
А.С. Пушкин, «Руслан и Людмила»

«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: Y_2BaCuO_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 CuO_6 , пирамид CuO_5 , или цепочек из ромбов 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 - «Cu³⁺», перемещающихся по схеме: -O-Cu³⁺-O-Cu²⁺-O...→...O-Cu²⁺-O-Cu³⁺-O, путем переброса «дырки» между соседними Cu²⁺ и Cu³⁺.

1. Рассчитайте «среднюю» степень окисления меди в 1 и 2 стехиометрического состава.
2. Соединение La_{1.85}Ba_{0.15}CuO₄ является членом ряда твердых растворов La_{2-x}Ba_xCuO₄; могут ли быть получены крайние члены этого ряда: x = 0 и x = 2? Ответ обоснуйте.
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при попытке получения «Y_{1.85}Ba_{0.15}CuO₄» при отжиге смеси Y₂O₃, CuO и BaO₂ 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: 180⁰, 120⁰, 109.5⁰?
5. Поясните на примере соединений ряда La_{2-x}A_xCuO₄ (A=Ca,Sr,Ba): почему T_c(A = Sr) > T_c(A = Ca) и T_c(A = Sr) > T_c(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_{1±δ}Ba_{2±δ}Cu₃O₇ в отличие от РЗЭ с меньшим радиусом. Предложите этому химическое объяснение.
8. LaBa₂Cu₃O₇ имеет T_c = 57 К. Чем может быть вызвано столь низкое T_c по сравнению с иттриевым аналогом?
9. Укажите, где в структуре RBa₂Cu₃O₇ 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).