

Олимпиада по неорганической химии “ИНХ – 2014”

Задача 1. Химия в еде. (28 баллов)

В последнее время в СМИ и среди населения приобрела особую популярность тема «экологически чистой» пищи без искусственных «вредных» добавок. Большую долю таких добавок составляют органические соединения (азокрасители, консерванты, вкусоароматические добавки), но и неорганические вещества также широко используются в пищевой промышленности.

Комплексное соединение **A** применяется как добавка, препятствующая слеживанию и комкованию поваренной соли. При кипячении этого соединения в концентрированной соляной кислоте в виде газа выделяется одно из самых токсичных водорастворимых неорганических веществ и образуется светло-зеленый раствор (**1**), при стоянии на воздухе приобретающий коричневый цвет (**2**).

Соль **B** применяется в мясной промышленности как фиксатор окраски мясных изделий. Без нее колбаса имела бы непривлекательный серый цвет вместо свежего розового. Это соединение может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Соль **B** в кислой среде легко окисляет иодид калия до элементарного иода (**3**), но так же легко в кислой среде обесцвечивает раствор перманганата калия (**4**). Дополнительно известно, что эта соль широко применяется в органическом синтезе для получения diaзосоединений из ароматических аминов.

Соль **C** используют как разрыхлитель теста. При выпечке она разлагается, не оставляя твердых продуктов (**5**). В XVII веке эту соль использовали в медицине под названием «нюхательная соль», поскольку она обладает выраженным запахом одного из газов, выделяющихся при ее разложении.

Газ **D** применяется как газ-пропеллент во взбитых сливках. Он нетоксичен для организма, обладает сладковатым привкусом и окислительными свойствами: тлеющая лучина в нем вспыхивает, как и в кислороде (**6**). Также этот газ хорошо известен каждому гонщику. Его можно получить из соли **B** действием хлорида гидроксилламина (**7**).

Газ **E** используют как консервант для вина. Его водный раствор имеет кислую среду и взаимодействует с солью **B** в кислой среде (**8**).

1. Определите формулы соединений **A-E**, напишите уравнения реакций 1-8. Известно, что вещества **A**, **B**, **C**, **D** содержат один общий элемент Э. Его содержание в **A** и **B** составляет 22,8% и 20,3% соответственно. Газы **D** и **E** являются бинарными соединениями.

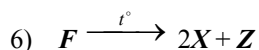
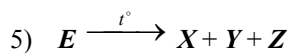
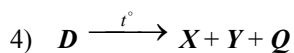
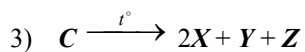
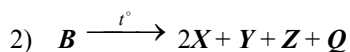
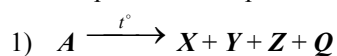
Упомянутый выше элемент Э имеет богатую химию. Он образует еще несколько различных солей (**F-K**) содержащих только те же элементы, что и соль **B**. Саму соль **B**, кстати, при отсутствии в лаборатории получают, сплавляя твердое вещество **F** со свинцом (**9**). Для синтеза **G** соль **B** восстанавливают раствором натрия в жидком аммиаке при -40°C (**10**). Если изменить условия восстановления и обрабатывать концентрированный раствор **B** амальгамой натрия на холоду, то получают **H** (**11**).

Соль **I** впервые синтезировали только в последней четверти XX века. Методика заключалась в нагревании в серебряном тигле смеси соли **F** с оксидом содержащегося в **F** металла при 300°C в течение недели (**12**). И наконец, получение соли **J** заключается во взаимодействии гидроксилламина с этиловым эфиром той же кислоты, что образует соль **F**, в присутствии этилата содержащегося в **F** металла (**13**).

2. Определите формулы солей **F-J** и напишите уравнения реакций (9-13). Приведите структурные формулы анионов солей **F-J**. Известно, что содержание элемента Э в солях **F**, **G**, **H**, **I**, **J** составляет 16,5%; 15,2%; 26,4%; 9,5%; 23,0 %.

Задача 2. Термолиз. (26 баллов)

Ниже представлены реакции термического разложения солей **A – F**



О реакции 1) известно следующее:

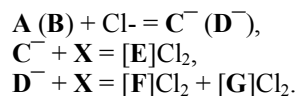
- A** разлагается без твердого остатка
- все продукты – бинарные соединения
- в продуктах одна пара соединений содержит водород, а другая пара – углерод
- три продукта являются оксидами
- суммарное содержание кислорода, углерода и водорода составляет 86,916%.
- $M_Z > M_Q > M_Y > M_X$

Определите **все** вещества и **назовите** их. Нарисуйте **структурные формулы** солей **A – F**

Примечание: атомные веса считать целыми.

Задача 3. Кластерная химия. (19 баллов)

Студент, проходящий дипломную практику в ИНХ СО РАН, решил изучить взаимодействие металлорганических комплексов $[\text{Cr}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (А), Ir (В), $\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) с неустойчивым на воздухе газом X с целью получения новых соединений. При медленной генерации этого газа в солянокислом растворе А (В) происходит резкое изменение окраски растворов и выпадение осадка (Н), схему процесса можно представить следующим образом:

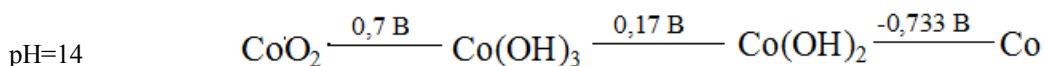
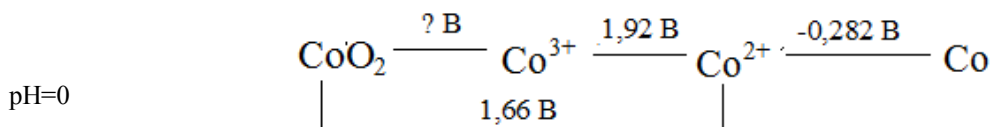


Из солянокислых растворов были выделены растворимые в ацетонитриле соли с анионом PF_6^- , которые далее студент анализировал с помощью различных методов. В ИК спектрах обоих образцов наблюдаются полосы колебаний от Cr^* и PF_6^- . В масс-спектре $[\text{E}]^{2+}$ наблюдается один сигнал $m/z = 436$. В масс-спектре $[\text{F}]^{2+} + [\text{G}]^{2+}$ наблюдается два сигнала $m/z(\text{F}^{2+}) = 570$ и $m/z(\text{G}^{2+}) = 813$.

1. Определите строение А и В (2 балла), C^- и D^- (2 балла), $[\text{E}]^{2+}$ (4 балла), $[\text{F}]^{2+}$ (4 балла) $[\text{G}]^{2+}$ (4 балла), если известно, что в процессе реакции фрагменты $\{\text{Cr}^*\text{M}\}$ сохраняются.
2. Определите газ X, если он имеет плотность по воздуху 2.793. В малых концентрациях этот газ имеет приятный запах чеснока, а в больших вызывает ожог слизистых и отёк лёгких (4 балла).
3. Охарактеризуйте осадок Н, если он является продуктом разложения газа X (1 балл)
4. Напишите все уравнения реакций (4 балла)

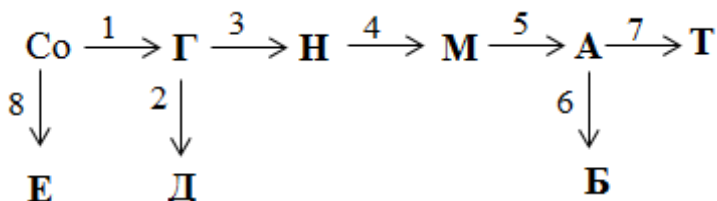
Задача 4. Химия кобальта. (27 баллов)

Диаграммы Латимера являются простым и удобным способом описания окислительно-восстановительных свойств, проявляемых элементом в различных степенях окисления. На схемах представлены диаграммы Латимера для кобальта в кислой и основной средах.



1. Какие частицы не устойчивы к диспропорционированию в кислой среде? Посчитайте константу равновесия соответствующих реакций.
2. Вычислите произведение растворимости Co(OH)_3 при 298 К.
3. Как изменится электродный потенциал пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, если в раствор, содержащий указанные ионы добавить цианид натрия? Какие выводы можно из этого сделать? Константы нестойкости комплексов K_1 (для Co^{2+}) = 10^{-19} , K_2 (для Co^{3+}) = 10^{-64} .

4. При взаимодействии металлического кобальта с соляной кислотой при нагревании образуется гигроскопичное соединение А голубого цвета. Если обработать А водным раствором гидроксида натрия, то выпадет синий осадок Б. При взаимодействии А с раствором нитрита калия и уксусной кислоты образуется осадок Т жёлтого цвета. Металлический кобальт при нагревании реагирует с разбавленной серной кислотой с образованием соединения Г, которое способно взаимодействовать с водным раствором сульфата калия с образованием плохо растворимого Д с массовой долей кислорода 51,26%. При обработке Г 10-% раствором гидроксида натрия выпадает розово-красный осадок Н, который окисляется щелочным раствором брома до М. При взаимодействии М с соляной кислотой образуется А. При давлении и температуре около 130 °С кобальт взаимодействует с угарным газом с образованием соединения Е с массовой долей углерода 28,07%. *Определите неизвестные вещества, напишите уравнения всех упомянутых реакций.*



5. Подчиняется ли соединение Е правилу 18-ти электронов? Сделайте предположение о его строении.

Задача Призовая. Рентгенофазовый анализ. (14 баллов)

Организация объединенных наций (ООН) и ЮНЕСКО объявили 2014 год годом кристаллографии в честь 100-летия ее зарождения. Нельзя переоценить ее роль в исследованиях по неорганической химии, поскольку большинство неорганических веществ являются именно кристаллами.

Существует множество методов изучения свойств и структуры кристаллов. Одним из них является рентгенофазовый анализ (РФА). С его помощью можно быстро и точно установить, какие фазы и с какими кристаллическими структурами присутствуют в изучаемом образце, определить их количество. В основе этого метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях в кристалле. В рамках этой задачи мы не будем вдаваться в подробности и особенности этого метода, но отметим некоторые интересные факты.

Факт первый. Для получения рентгеновского излучения в лабораториях используют рентгеновские трубки, представляющие собой два электрода в стеклянной колбе под вакуумом. К электродам прикладывается высокое напряжение, и электроны испускаются с катода, ускоряются и ударяются об анод. При этом возникает два типа излучения – тормозное и характеристическое. Первое обусловлено быстрой остановкой электронов после столкновения, а второе – электронными переходами в атомах материала анода, вызванных выбиванием электронов с глубоколежащих энергетических уровней. При этих процессах также выделяется большое количество тепла, поэтому необходимо дополнительно охлаждать трубки. Наиболее распространены трубки с медным анодом, дающие характеристическое излучение при $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

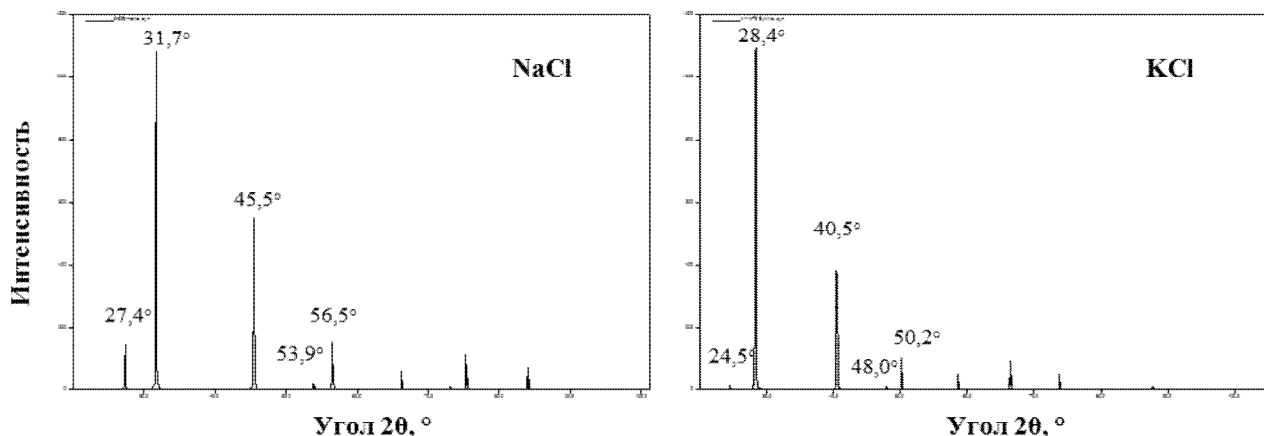
1. Оцените, какое минимальное напряжение между катодом и анодом необходимо, чтобы возникло характеристическое излучение меди? Для справок: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

2. Одним из оптимальных режимов работы рентгеновской трубки является напряжение $U = 40$ кВ и ток $I = 30$ мА. Оцените минимальную длину волны тормозного излучения, испускаемого трубкой в таком режиме работы.

3. Один неудачливый экспериментатор забыл включить систему охлаждения рентгеновской трубки и приступил к работе на дифрактометре. Через 45 минут он услышал подозрительное шипение и с ужасом обнаружил, что из трещины внутри прибора идет пар.

После выговора от начальства, однако, экспериментатор понял, что может посчитать эффективность работы трубки (долю энергии, преобразующуюся в рентгеновское излучение), а также мощность рентгеновского пучка. Посчитайте и вы! Известно, что теплоемкость воды $4,2$ кДж/кг·К, объем системы охлаждения – 10 литров. Потребляемая электроэнергия расходуется только на нагрев и рентгеновское излучение.

Факт второй. Положение пиков на дифрактограмме (именно так называются графики, получаемые при РФА) зависит только от параметров кристаллической решетки вещества, что выражается уравнением Вульфа-Брэгга $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние, θ – угол падения излучения. В трехмерной структуре каждого кристалла существует несколько различных наборов атомных плоскостей, имеющих уникальные межплоскостные расстояния.



Из вышесказанного следует, что порошковые дифрактограммы изоструктурных веществ (например, NaCl и KCl) идентичны по количеству рефлексов и их типу («внешний вид» дифрактограмм), но рефлексы отличаются по интенсивности и положению (см. рис.).

4. Для кристаллов с кубической симметрией (к ним относятся многие металлы, галогениды щелочных металлов, некоторые оксиды и т.п.), все межплоскостные расстояния прямо пропорциональны единственному параметру решетки a . Зная, что параметр решетки NaCl $a = 5,644 \text{ \AA}$, найдите параметр решетки для KCl. Для справок: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Решения задач олимпиады по неорганической химии “ИНХ – 2014”

Задача 1. Химия в еде. (И.В. Кочетыгов, В.А. Емельянов)

1. Логично предположить, что кипячение комплексного соединения **A** в концентрированной кислоте приведет к разрушению комплекса с образованием хлорида металла. По условию он обладает зеленым цветом. Подходят FeCl_2 , NiCl_2 , CrCl_3 . Судя по появлению коричневой окраски при стоянии на воздухе, логично сделать вывод о том, что это хлориды железа. Тогда **A** – это комплекс железа (II).

Одними из самых токсичных неорганических веществ являются соединения ртути, кадмия, цианиды, угарный газ. Образование газообразных соединений ртути и кадмия в солянокислом растворе маловероятно, угарный газ нерастворим в воде, а из цианидных соединений в кислой среде остается только HCN . Тогда **A** – это цианидный комплекс железа (II). Осталось определить катион. Для этого можно найти газ **D**. Судя по его известности гонщикам и окислительным свойствам, легко понять, что это N_2O . Значит, общий элемент **Э** – это азот, и по его массовой доле ясно, что **A** – это гексацианоферрат (II) калия, желтая кровавая соль.

Судя по тому, что **B** – соль, растворима в воде и проявляет окислительно-восстановительную двойственность, содержит азот и производится в больших масштабах (мясная отрасль!) становится ясно, что это нитрит. По массовой доле азота определяем, что это именно нитрит натрия.

Не так много неорганических солей разлагается без сухого остатка. Катионом в этих солях, судя по наличию азота, является аммоний. Он и обеспечивает запах соли при разложении, превращаясь в аммиак. Анион соли должен быть остатком слабой кислоты, чтобы соль могла необратимо гидролизаться на воздухе с образованием аммиака (NH_4Cl , например, аммиаком не пахнет). Из распространенных слабых неорганических кислот без сухого остатка могут разлагаться соли HNO_2 , H_2SO_3 , « H_2CO_3 », H_2S . По причине токсичности отбрасываются все варианты, кроме карбонатов (нитриты тоже отброшены, т.к. хоть и используются в колбасной продукции, но в несоизмеримо меньших количествах, чем необходимо для выпечки). Тогда соль **C** – это карбонат или гидрокарбонат аммония (засчитан будет любой вариант).

Осталось определить газ **E**. Из бинарных соединений кислую среду в водном растворе образуют галогеноводороды и оксиды неметаллов (CO_2 , SO_2 , NO_2). NO_2 слишком токсичен, и судя по взаимодействию с NaNO_2 , ясно, что **E** – это SO_2 .

Уравнения реакций:

1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{HCl} \rightarrow 4\text{KCl} + \text{FeCl}_2 + 6\text{HCN}\uparrow$
2. $4\text{FeCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.
3. $2\text{NaNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $5\text{NaNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{NaNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$
7. $\text{NH}_3\text{OHCl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{SO}_2 + 2\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$

2. Зная массовые доли азота в солях **F-J** и их элементный состав (Na, N, O), легко посчитать их брутто-формулы:

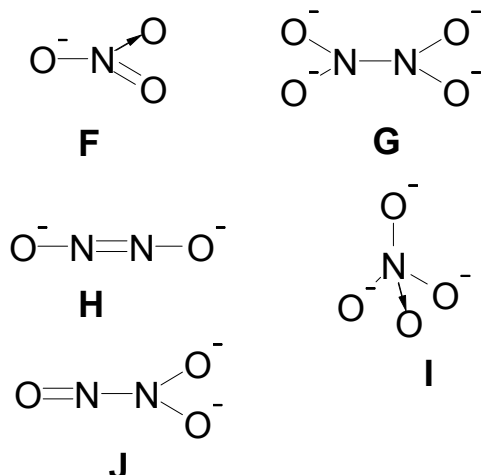
Соль	F	G	H	I	J
Брутто-формула	NaNO_3	Na_2NO_2	NaNO	Na_3NO_4	$(\text{NaNO}_{1,5})$ $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$

Теперь задумаемся об их истинных формулах. Для нитрата и ортонитрата натрия (**I**) они совпадают с брутто-формулами. Обратим внимание на способ получения соли **G**: обработка нитрита натрия раствором натрия в аммиаке. Известно, что раствор натрия в аммиаке содержит сольватированные электроны, являющиеся восстановителями. Они взаимодействуют с нитрит-ионом, образуя дианион-радикал NO_2^{2-} . Он будет димеризоваться, образуя более устойчивый тетраанион $\text{N}_2\text{O}_4^{4-}$. Поэтому истинная формула **G** – $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Аналогично понимаем, что частица NO^\cdot является бирадикалом (кстати говоря, она изоэлектронна молекуле O_2), и соль **H** имеет формулу $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Частица $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ не содержит неспаренных электронов и существует именно в таком виде.

Уравнения реакций:

9. $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$
10. $2\text{NaNO}_2 + 2\text{Na}(\text{NH}_3) \rightarrow \text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$
11. $2\text{NaNO}_2 + 4\text{Na}(\text{Hg}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH}$
12. $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{NO}_4$
13. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Структуры частиц:



Разбалловка:

- | | | |
|-----------------------------------|---------|-----|
| 1. Определение веществ A-J | 10x16 = | 106 |
| 2. Уравнения реакций 1-13 | 13x16 = | 136 |
| 3. Структурные формулы F-J | 5x16 = | 56 |

Итого: 28 баллов.

Задача 2. Термолиз. (А.В. Задесенец)

- Из условий с) и d) можно сделать вывод, что хотя бы один из оксидов – оксид углерода, а другой – оксид водорода (**вода**).
- Третий оксид – также оксид углерода, т.к. в противном случае «не оксидом» являлось бы соединение водорода с углеродом, что противоречит условию с).
- Оксидов у углерода 2 – CO (**окись углерода**) и CO₂(**диоксид углерода**), три продукта установлены.
- Поскольку продукты – бинарные соединения, то «не оксид» содержит водород и неизвестный элемент (обозначим его «Э»).
- Содержание Э составляет 13,084%. Для Э_n (если атомов Э несколько, то это можно учесть позже)

$$0.13084 = \frac{A_{\text{Э}}}{A_{\text{Э}} + n \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 16 + 1 \cdot 12 + 1 \cdot 12 + 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16} = \frac{A_{\text{Э}}}{A_{\text{Э}} + n + 90}$$

$$0.86916 A_{\text{Э}} = 0.15054 n + 13.5483$$

$$n=1 \quad A_{\text{Э}}=13,6988$$

$$n=2 \quad A_{\text{Э}}=13,8494$$

n=3 A_Э=13,9999 => Э=N и продукт NH₃(**аммиак**) (для нескольких атомов Э в молекуле решение, очевидно, невозможно)

6. Согласно f) **X**= NH₃ **Y**=H₂O **Z**=CO₂ **Q**=CO

7. Становится очевидно, что **A – F** – соли аммония, поэтому остается определить анионы, составляя их из продуктов:

A = (NH₄)H(C₂O₄) гидрооксалат аммония

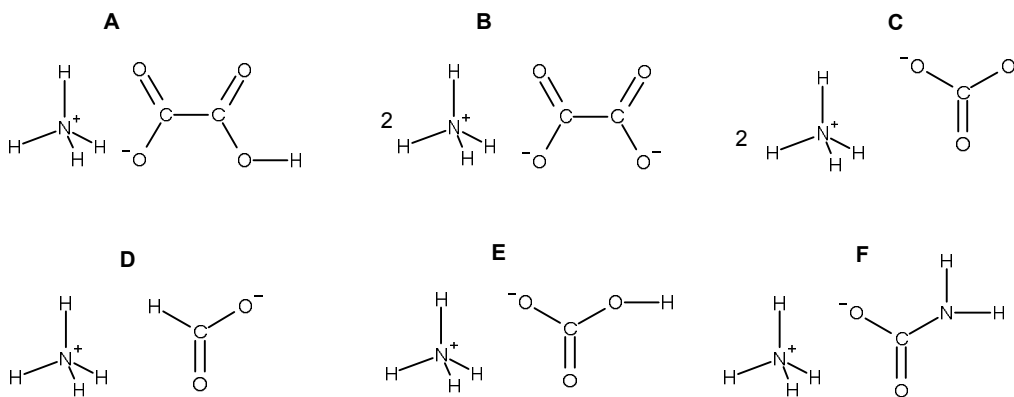
B = (NH₄)₂(C₂O₄) оксалат аммония

C = (NH₄)₂(CO₃) карбонат аммония

D = (NH₄)(HCOO) формиат аммония

E = (NH₄)(HCO₃) гидрокарбонат аммония

F = (NH₄)(NH₂CO₂) карбамат аммония



Разбалловка:

1. Определение веществ **X, Y, Z, Q** : $4 \times 2 = 8$ баллов

2. Определение **A-F** : $6 \times 1 = 6$ баллов

3. Названия **A-F** : $6 \times 1 = 6$ баллов

4. Структурные формулы **A-F** : $6 \times 1 = 6$ баллов

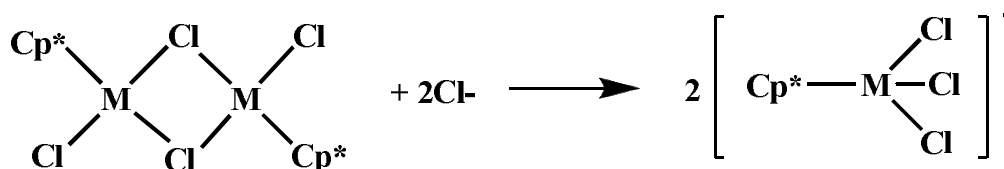
Итого: 26 баллов.

Задача 3. Кластерная химия. (П.А. Абрамов)

1.1) По правилу Сиджвика **A** и **B** представляют собой димеры $[\text{Cr}^*\text{MCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ без М-М взаимодействия, при этом возможны цис и транс-изомеры.



1.2) При взаимодействии с хлорид анионом происходит распад димеров на анионные комплексы $[\text{Cr}^*\text{MCl}_3]^-$ (**C** и **D**)



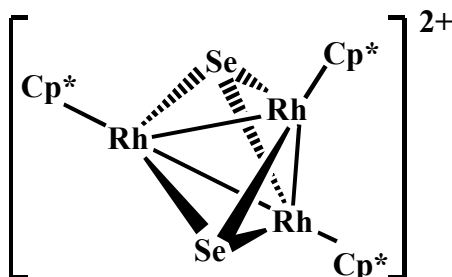
1.3) Так как в процессе реакции фрагменты $\{\text{Cr}^*\text{M}\}$ сохраняются, то составляя уравнения:

$$\text{M}(\text{Cp}^*\text{Rh})^*x + \text{M}(\text{Se})^*y = 2 \cdot 436 \text{ для E}$$

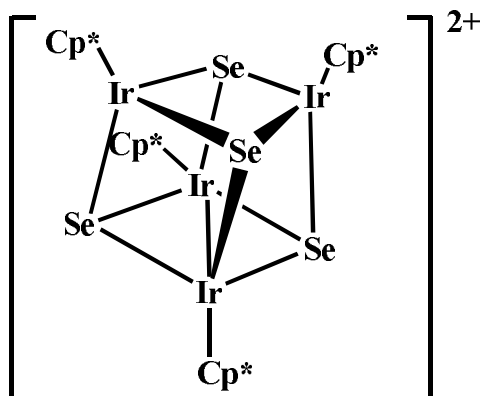
$$\text{M}(\text{Cp}^*\text{Ir})^*x + \text{M}(\text{Se})^*y = 2 \cdot 570 \text{ для F или } 2 \cdot 813 \text{ для G}$$

и решая их численно можно получить: $[\text{E}]^{2+} = [\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$, $[\text{F}]^{2+} = [\text{Cp}^*_3\text{Ir}_3\text{Se}_2]^{2+}$, $[\text{G}]^{2+} = [\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{Se}_4]^{2+}$. Исходим из подсчёта электронов.

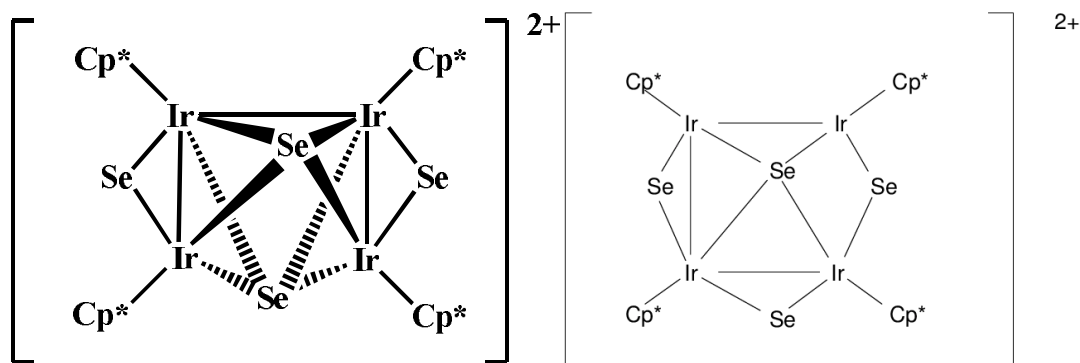
Таким образом, фрагмент $\{\text{Cr}^*\text{M}\}$ даёт 14е, а каждый $\mu_3\text{-Se}$ даёт 4е итого $50\text{e}-2(\text{заряд}) = 48\text{e}$, это означает, что число электронов в этом комплексе совпадает с магическим числом электронов для треугольного кластера, поэтому все связи М-М реализуются,



Для $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{Se}_4]^{2+}$ можно предложить 3 возможных структуры — тетраэдрическая и две квадратных. Рассмотрим их по порядку: в тетраэдре $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{2+}$: $14 \cdot 4 + 4 \cdot 4 - 2 = 56 + 16 - 2 = 70e$, магическое число электронов для тетраэдра 60, это означает, что на разрыхляющих орбиталях связей М-М находятся 10e из 12ти возможных, таким образом на связывание остаётся только 2e, что формально означает наличие одной связи М-М.



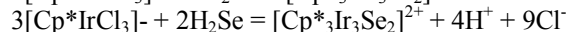
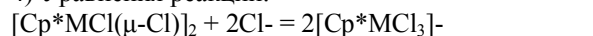
Теоретически для $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{Se}_4]^{2+}$ возможно существование ещё двух структур $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4(\mu_4\text{-Se})_2(\mu_2\text{-Se})_2]^{2+}$ и $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4(\mu_4\text{-Se})(\mu_2\text{-Se})_3]^{2+}$, которые имеют квадратную структуру с 66e, что в сравнении с магическим числом электронов для квадратного кластера равным 64 означает присутствие 3 связей М-М. Но в реальности из-за стерических затруднений между Cp^* кольцами реализуются только тетраэдрическая структура $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{2+}$



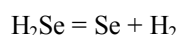
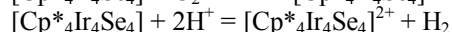
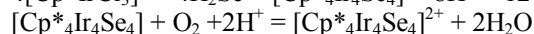
2) $2.793 \cdot 29 = 81$, исходя из свойств и Мг легко предположить, что это селеноводород

3) $\text{H}_2\text{Se} = \text{Se} + \text{H}_2$

4) Уравнения реакций:



В случае образования тетраэдрического кластера имеет место процесс окисления следами кислорода или протонами(из сравнения потенциалов):



Разбалловка:

1) Строение А, В, С- и D- $4 \times 16 = 46$,

А и В имеют по два возможных изомера, по 0,5б за изомер;

2) Строение $[\text{E}]^{2+}$, $[\text{F}]^{2+}$, $[\text{G}]^{2+}$ $3 \times 26 = 66$;

3) Определение газа X 4б;

4) Определение осадка H 1б;

5) Написать уравнения реакций 4б.

Итого: 19 баллов.

Задача 4. Химия кобальта. (Д. Сырлыбаева)

1. К По данным о стандартных потенциалах, Co^{2+} в кислой среде устойчив к диспропорционированию. Чтобы сделать заключение об устойчивости Co^{3+} нужно рассчитать потенциал пары $\text{CoO}_2/\text{Co}^{3+}$.
 Запишем необходимые полуреакции:
 $\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$; $\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

$$E_{\text{CoO}_2/\text{Co}^{2+}}^0 = \frac{1,92 + E_{\text{CoO}_2/\text{Co}^{3+}}^0}{2} = 1,66\text{В}$$

$$E_{\text{CoO}_2/\text{Co}^{3+}}^0 = 1,4\text{В}$$

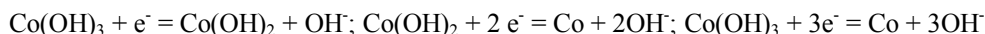
отсюда находим, что

1,92 В > 1,4 В, следовательно Co^{3+} диспропорционирует на CoO_2 и Co^{2+} . Запишем уравнение реакции

$$2\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{Co}^{2+}. K_{\text{диспр.}} = e^{\frac{2 \times 0,5 \times 96485}{8,314 \times 298}} = e^{38,9} = 7,84 \times 10^{16}$$

2. Для расчёта произведения растворимости $\text{Co}(\text{OH})_3$ нам необходимо вычислить значение стандартного потенциала Co^{3+}/Co по данным диаграммы Латимера при pH=0 и $\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}$ при pH=14 соответственно.

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}}^0 = \frac{1,92 + 2 \times (-0,282)}{3} = 0,452\text{В}$$



$$E_{\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}}^0 = \frac{0,17 + 2 \times (-0,733)}{3} = -0,432\text{В} \quad E_{\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}}^0 = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{K_s}{(\text{OH})^3}$$

$$-0,432 = 0,452 + \frac{0,059}{3} \lg K_s \Rightarrow K_s = 1,3 \times 10^{-45}$$

3. До добавления CN^- : $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,92 + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$. После добавления цианид-ионов образуются комплексы: $\text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ (обозначим константу нестойкости как

$$K_1 = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}}, \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \quad (K_2 = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}}).$$

Выразим концентрации ионов кобальта как

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{K_1 \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad [\text{Co}^{3+}] = \frac{K_2 \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

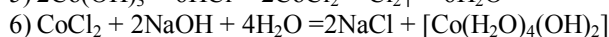
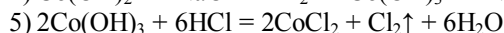
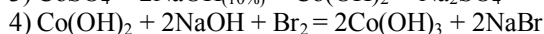
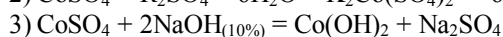
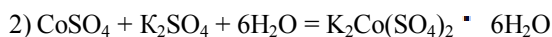
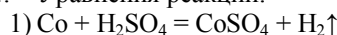
и подставим в уравнение Нернста.

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,92 + 0,059 \lg \frac{K_2}{K_1} \times \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1,92 + 0,059 \lg \frac{K_2}{K_1} + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,92 + 0,059 \lg \frac{10^{-64}}{10^{-19}} = -0,735\text{В}$$

Таким образом, в системе $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ является сильным восстановителем, а $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ слабым окислителем. В системе $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (стандартный электродный потенциал 1,92 В) Co^{3+} сильный окислитель.

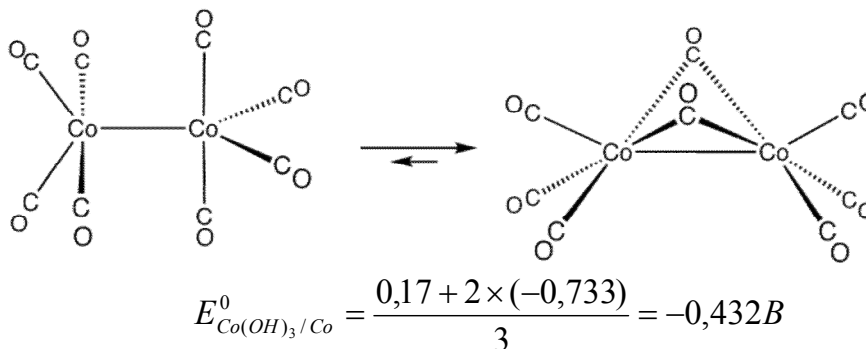
4. Уравнения реакций:





Таким образом, **А** – CoCl_2 , **Б** – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, **Г** – CoSO_4 , **Д** – $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
М – $\text{Co}(\text{OH})_3$, **Н** – $\text{Co}(\text{OH})_2$, **Т** – $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, **Е** – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5. $\text{Co}_2(\text{CO})_8 : 9 + 8 = 17e^-$. Следовательно правило $18e^-$ не выполняется. В кристаллах его молекула $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ состоит из двух фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_3$, соединенных связью $\text{Co}-\text{Co}$ и двумя мостиковыми группами CO . В р-рах эта форма находится в равновесии с другой формой - $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$, не содержащей мостиковых групп CO .



Разбалловка:

- | | | |
|--|------------|------------|
| 1. Расчёт $E_{\text{CoO}_2/\text{Co}^{3+}}^0$ 2 б, определение неустойчивой формы 0,5б, | 2+0,5= | 2,5 балла; |
| 2. Расчёт константы равновесия реакции диспропорционирования | | 2,5 б; |
| 3. Расчёт $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}}^0$ и $E_{\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}}^0$ по 2 балла, расчёт K_s 3 балл..... | 2*2+3= | 7б; |
| 4. Уравнения реакций по 1 баллу, определение веществ по 0,5 б..... | 8*(1+0,5)= | 12 б; |
| 5. Расчёт количества электронов 2 б, определение структуры 1 б..... | 2+1= | 3б. |

Итого: 27 баллов.

Задача Призовая. Рентгенофазовый анализ. (Кочетыгов И.В., Филатов Е.Ю.)

1. Энергия электрона в момент его столкновения с анодом $E_{эл} = e \cdot U$. Если она полностью перейдет в энергию рентгеновского фотона, то должно выполняться $e \cdot U = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$. Отсюда $U = h \cdot c / \lambda \cdot e = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,5418 \cdot 10^{-10} = 8063 \text{ В}$. Это минимальное значение, при котором теоретически возможно возникновение характеристического излучения. На практике для достижения оптимальной интенсивности используют, как видите, большие напряжения.

2. Оценка минимальной длины волны предполагает максимальную возможную энергию фотона, которая не может превышать энергии ударяющегося электрона. Снова используем выражение $e \cdot U = h \cdot c / \lambda$, откуда $\lambda = h \cdot c / e \cdot U = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 40000 = 3,11 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,311 \text{ \AA}$.

3. Трубка работала при напряжении $U = 40 \text{ кВ}$ и токе $I = 30 \text{ мА}$. Ее мощность $P = U \cdot I = 40 \cdot 10^3 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 1200 \text{ Вт}$. За 45 минут она потратила $1200 \cdot 45 \cdot 60 = 3,24 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ электроэнергии.

Нагрев 10л воды до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ требует определенное количество тепла, а именно $Q = C \cdot m \cdot (T_2 - T_1) = 4200 \cdot 10 \cdot (100 - 25) = 3,15 \cdot 10^6 \text{ Дж}$. После этого подводимое к системе тепло идет на испарение воды, и то его количество, необходимое для накопления пара до образования трещины в трубе, можно не учитывать.

Получается, что из $3,24 \text{ МДж}$ электроэнергии $3,15 \text{ МДж}$ потрачено на нагрев, и только $0,09 \text{ МДж}$ (2,78 %) потрачено на рентгеновское излучение. Мощность последнего $P = A/t = 90000/45 \cdot 60 = 33 \text{ Вт}$. Для сравнения: лазерная указка мощностью 1Вт (это мощность именно светового излучения) с легкостью прожигает насквозь деревянную доску.

4. Поскольку параметры решетки прямо пропорциональны межплоскостным расстояниям, то $d_{\text{KCl}}/d_{\text{NaCl}} = a_{\text{KCl}}/a_{\text{NaCl}}$. Из уравнения Вульфа-Брэгга получаем $a_{\text{KCl}}/a_{\text{NaCl}} = d_{\text{KCl}}/d_{\text{NaCl}} = \sin\theta_{\text{NaCl}}/\sin\theta_{\text{KCl}}$. Расчетом по первым 5 рефлексам получаем значения 6,300; 6,284; 6,306; 6,289; 6,298 \AA , среднее 6,295 \AA . Параметр решетки, установленный по монокристалльным данным $a = 6,292 \text{ \AA}$. Правильным считается любой верный расчет хотя бы по одному рефлексу.

Разбалловка

- | | |
|---|----|
| 1. Расчет напряжения | 2б |
| 2. Расчет длины волны | 2б |
| 3. Расчет эффективности | 4б |
| 4. Расчет мощности рентгеновского пучка | 2б |
| 5. Расчет параметра решетки | 4б |

Итого: 14 баллов.