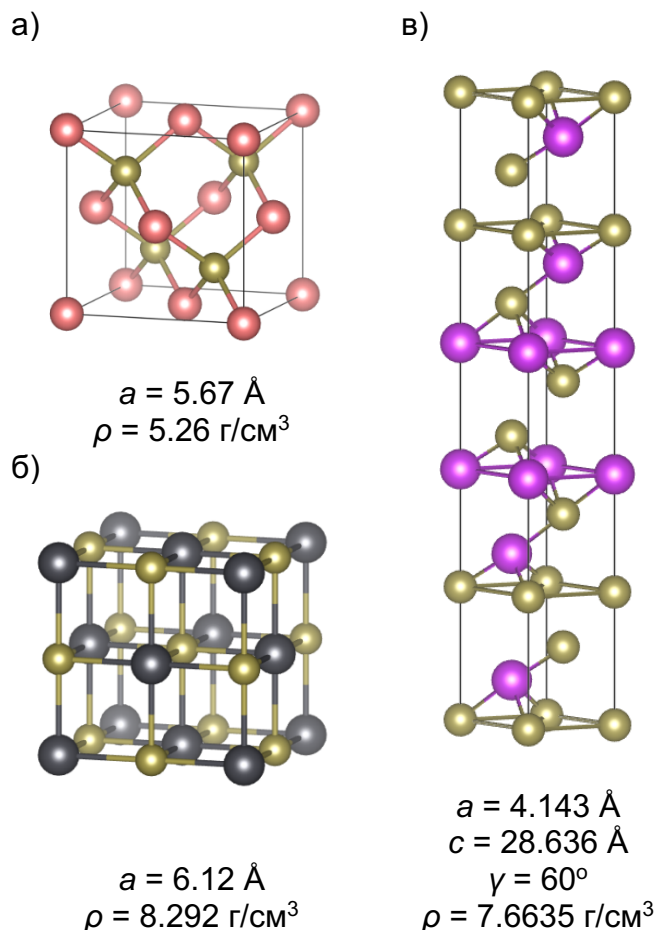


Задача 9-1 (20 баллов)

Соединения **A**, **B** и **C** принадлежат к одному классу бинарных неорганических соединений. Элементарные ячейки этих соединений представлены на рисунке.



Соединение **A** (рисунок а) имеет кубическую решетку с ребром длиной $a = 5.67 \text{ \AA}$. Атомы **M** в нем образуют гранецентрированную решетку, а атомы **X** занимают половину тетраэдрических пустот в ней.

Соединение **B** (рисунок б) также имеет кубическую решетку. Длина ребра куба составляет $a = 6.12 \text{ \AA}$. Атомы **N** образуют гранецентрированную решетку, а атомы **X** занимают все октаэдрические пустоты.

Соединение **C** (рисунок в) имеет ромбоэдрическую решетку. В ней фигура ячейки представлена не кубом, а прямым параллелепипедом с высотой $c = 28.636 \text{ \AA}$ и ромбом в основании. Длина стороны ромба равна $a = 4.143 \text{ \AA}$, а угол между сторонами ромба $\gamma = 60^\circ$. Решетка построена из атомов **X** и **N**, которые либо лежат вдоль ребер ячейки, либо целиком находятся внутри.

На рисунке указаны плотности описанных кристаллов.

1. Определите эмпирические формулы соединений **A**, **B** и **C**, используя символы элементов **M**, **N**, **L** и **X**. (3 балла)
2. Рассчитайте молярную массу веществ, соответствующих эмпирическим формулам соединений **A**, **B** и **C** из пункта 1. (1,5 балла)

3. Определите элементы **M**, **N**, **L** и **X**, если они все относятся к элементам 5 и 6 периода, и они не относятся к сплавам и интерметаллидам. (6 баллов)
4. Как называется класс (или группа) соединений, к которым принадлежат **A**, **B** и **C**. (0,5 балла)

Соединения **A**, **B** и **C** являются полупроводниками. В полупроводниках электроны (или дырки) находятся преимущественно в двух состояниях: в валентной зоне (непроводящей) или в зоне проводимости (проводящей). Энергетический зазор между этими двумя зонами называется запрещенной зоной. Как правило, именно энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны, может переместить электроны из валентной зоны в зону проводимости и увеличить электрическую проводимость полупроводника. Ширина запрещенной зоны (E_g) соединений представлены в таблице ниже.

	A	B	C
E_g , эВ	2.872	0.27	0.33

5. Рассчитайте минимальную длину волны кванта света, необходимого для перемещения электрона из валентной зоны в зону проводимости для веществ **A**, **B** и **C**. (6 баллов)
6. Какие из веществ **A**, **B**, **C** могут использоваться для оптических систем, работающих в видимом диапазоне? (3 балла)

Справочные данные:

Площадь ромба: $S = a^2 \sin \gamma$

Связь между энергией (E) и длиной волны излучения (λ): $E = hc/\lambda$, где скорость света $c = 299\,792\,458$ м/с, а постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Задача 9-2 (20 баллов)

Силикаты представляют собой природные минералы и составляют более 90% земной коры. В основе структуры всех силикатов лежит одинаковый многогранник с атомом кремния в центре. Сочетание таких многогранников между собой может реализовываться различными способами, что и объясняет широкое разнообразие и распространенность силикатов в природе.

1. Укажите, какой многогранник лежит в основе структуры силикатов. Укажите, какое значение угла между связями O-Si-O соответствует такой структуре (считайте многогранник правильным). (2 балла)

Одинарная химическая связь между атомами кремния и кислорода характеризуется высокой прочностью, что делает устойчивыми цепи из чередующихся атомов кремния и кислорода – силоксановые цепи. Такие цепи составляют, например, основу широко известного силоксанового полимера силикона.

2. Приведите структурную химическую формулу силикона, если его структурное звено содержит два метильных заместителя. Одинакова ли пространственная конфигурация структурного звена силикона и силикатов? Ответ кратко поясните. (2 балла)

Помимо полимерных цепей кремнийорганические соединения могут реализовываться в олигомерных замкнутых структурах типа клетки. К таким соединениям относятся силсесквиоксаны (лат. *sesqui* – полтора). К примеру, силсесквиоксан T_8 получают контролируемым гидролизом метилтрихлорсилана, и его структурная единица содержит восемь атомов кремния с метильными заместителями и характеризуется наивысшей молекулярной симметрией.

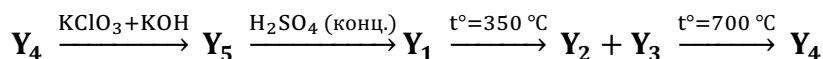
3. Приведите общую формулу силсесквиоксанов, обозначив заместитель или атом водорода у атома кремния как R . В названии T_8 нижний индекс характеризует число атомов кремния. Предположите, что характеризует буква «Т». Будет ли отличаться пространственная координация атомов кремния в силоксанах и силсесквиоксанах? Свой ответ кратко поясните. (8 баллов)
4. Запишите уравнение реакции получения силсесквиоксана T_8 из метилтрихлорсилана. Нарисуйте пространственное строение силсесквиоксана T_8 . (6 баллов)
5. Предположите, каково будет значение угла связи Si-O-Si и угла связи O-Si-O в структуре силсесквиоксана T_8 . Свой ответ кратко поясните. При ответе учитывайте, что, в общем случае, чем больше длина связи «элемент-кислород», тем легче реализуется свободное вращение вокруг такой связи. Электронное строение внешнего энергетического уровня кремния и углерода одинаково, следовательно, можно проводить аналогии в их свойствах и характеристике сходных структур; для кремния и углерода угол Э-О-Э в конфигурациях, близких к силоксанам, составляет 111° для одного из этих элементов и $142,5^\circ$ для другого. (2 балла)

Задача 9-3 (20 баллов)

Серый металл Y образует с элементом Z несколько бинарных соединений, 4 из них представлены в таблице ниже:

	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
$\omega(X)\%$	52,00	55,32	57,52	68,42
окраска	красно-фиолетовый	черный	черный	зеленый

При сплавлении вещества Y_4 с хлоратом калия и щелочью образовался желтый сплав, в состав которого входит соль Y_5 . Данный сплав растворили в воде, после чего к полученному раствору осторожно при перемешивании добавили концентрированную серную кислоту. Сначала раствор окрасился в оранжевый цвет, затем выпал красный осадок Y_1 . При осторожном нагревании Y_1 образуется смесь, в которой обнаружены Y_2 и Y_3 , при дальнейшем нагревании превращающиеся обратно в Y_4 . Для получения наночастиц Y_4 вещество Y_1 растворили в коллоидном растворе кремниевой кислоты и высушили при низкой температуре. Осторожное нагревание приводит последовательно к образованию наночастиц Y_2 , Y_3 и Y_4 , которые в отличие от порошка Y_4 , полученного по первому способу, растворимы в воде. Сравните токсичность и каталитическую активность оксидов Y_4 , полученных разными способами.



1. Определите неизвестные вещества. (15 баллов)

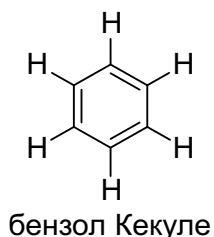
2. Сравните токсичность и каталитическую активность оксидов Y_4 , полученных разными способами. (5 баллов)

Задача 9-4 (20 баллов)

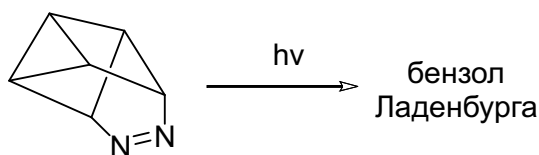
Бензол заслуженно носит статус одного из самых легендарных соединений в химии. История этого вещества берет начало в 1825 году, когда Майкл Фарадей впервые выделил его из жидкости, применявшейся тогда для уличного освещения. Несмотря на то, что молекулярную формулу удалось установить довольно быстро, расшифровка внутренней архитектуры молекулы долгое время оставалась для ученых неразрешимой загадкой. Даже знание о четырехвалентности углерода и возможности образования кратных связей не давало немедленного ответа на вопрос о том, как именно связаны атомы в этой молекуле.

С точки зрения математики, попытка перебрать все возможные изомеры для формулы бензола (с учетом валентности углерода и водорода) превращается в сложную комбинаторную проблему. Расчеты показывают наличие 217 топологически различных структур, однако большая часть из них химически нереализуема из-за пространственных ограничений. Задача существенно упрощается, если рассматривать молекулу как конструктор из шести трехвалентных фрагментов «CH»: в этом случае количество допустимых способов их соединения сокращается до шести.

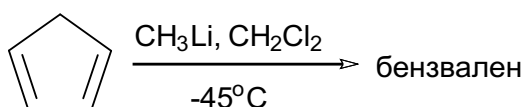
Структура Кекуле: классическая модель, основанная на правильном шестиугольнике, в котором атомы углерода соединены чередующимися одинарными и двойными связями.



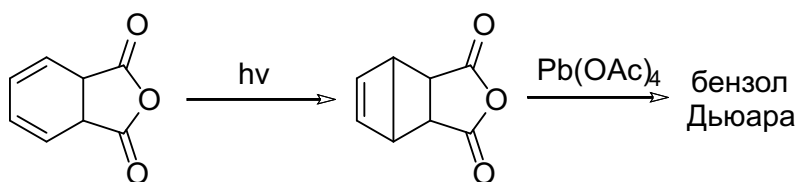
Структура Ладенбурга (Призма): отличается меньшей стабильностью по сравнению с бензолом Кекуле. Атомный каркас молекулы образует шестиатомную трехугольную призму. Был синтезирован впервые в 1973 году:



Бензвален: молекула имеет сложную трехциклическую структуру, напоминающую искаженную призму или «корзинку». В ней присутствуют один пятичленный и два трёхчленных циклы, а также одна двойная связь. Исходным соединением в синтезе бензвалена является циклопентадиен.



Структура Дьюара: имеет бициклическое строение и две двойные связи. В отличие от плоской модели Кекуле, молекула бензола Дьюара является неплоской. Возможно его получение из цис-1,2-дигидрофталевого ангидрида:



Помимо них, есть также бициклопропенил составленный из двух связанных между собой циклических фрагментов, а также гипотетический бензол Клауса, который не может существовать из-за пространственных органичений.



1. Изобразите структурные формулы бензола Ладенбурга, бензвалена, бензола Дьюара. (12 баллов)
2. Объясните, почему структура Дьюара не является плоской. (5 баллов)

Пять из шести теоретически предсказанных структур удалось синтезировать. Воздействие ультрафиолетового излучения на обычный жидкий бензол приводит к образованию смеси, включающей бензол Дьюара, бензвален и призмани.

3. Напишите схему описанной реакции. (3 балла)

Задача 9-5 (20 баллов)

В современных портативных гаджетах и портативной электронике наиболее широко распространены литий-ионные аккумуляторы. Они способны хранить большое количество энергии при небольших размерах, выдерживают большое количество циклов зарядки и разрядки, эффективно функционируют при умеренно низких и высоких температурах. Но при этом относительно дороги в производстве. Чтобы сделать производство аккумуляторов дешевле, предпринимаются попытки замены лития в аккумуляторах на более дешевый натрий. В литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах переносчиком заряда является ион щелочного металла. В процессе отдачи энергии от аккумулятора (его разрядки) ионы щелочного металла движутся от анода через электролит и встраиваются в кристаллическую структуру материала катода. Для производства катодов в натрий-ионных материалах используют производные известного в химии вещества – турнбулевой сини, представляющей собой цианидный комплекс железа. При разрядке аккумулятора происходит частичное или полное восстановление материала катода.

1. Выберите верное утверждение: (1 балл)

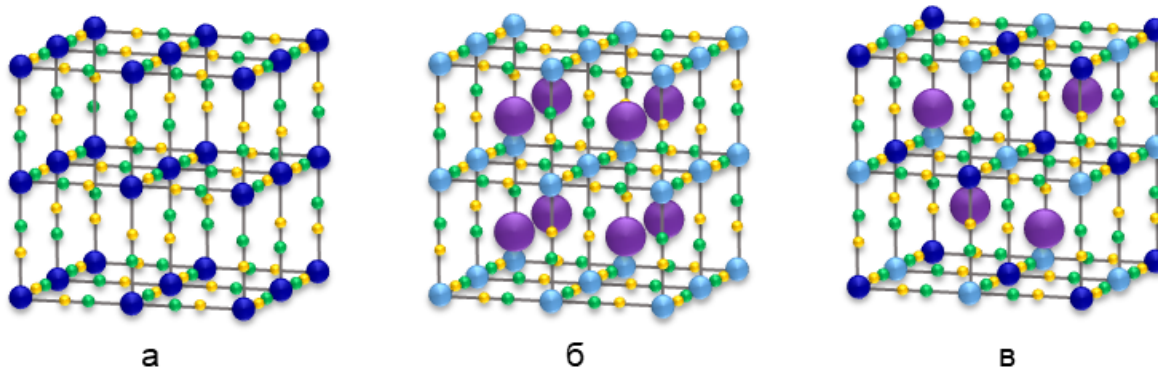
- А) Радиус атома лития и натрия практически не различается;
- Б) Радиус иона натрия меньше, чем радиус иона лития;
- В) Радиус иона лития значительно больше радиуса иона натрия;

Г) Радиус иона лития значительно меньше радиуса иона натрия.

2. Выберите верную химическую формулу гексацианоферрата(II) железа(II): (1 балл)

- А) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;
- Б) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- В) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- Г) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;
- Д) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$;
- Е) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Структура материала катода в процессе функционирования аккумулятора изменяется. На рисунке изображены идеальные структуры материала катода на основе цианидных комплексов железа в полностью заряженном состоянии аккумулятора, в частично разряженном аккумуляторе и в полностью разряженном аккумуляторе.



3. Для каждой из приведенных на рисунке структур укажите соответствующую химическую формулу. Укажите степень окисления железа для каждой структуры. Укажите, какая структура характеризует материал катода аккумулятора в полностью заряженном состоянии, в частично разряженном аккумуляторе, в полностью разряженном аккумуляторе. (8 баллов)

4. Известно, что чем больше в структуре катодного материала дефектов, например, отсутствия ионов в предполагаемых позициях, тем хуже рабочие параметры аккумулятора. Для частично восстановленной структуры материала катода, представленной на одном из рисунков выше, рассчитайте количество дефектов (%) в позициях железа(II), если экспериментально определенная плотность такого дефектного материала составляет $1,789 \text{ г/см}^3$, параметр кристаллической решетки (кубическая элементарная ячейка) равен $10,2 \text{ \AA}$. Считайте, что дефекты существуют только в позициях железа(II), в расчетах при необходимости используйте следующие значения: $A_r(\text{Na}) = 22,99$, $A_r(\text{Fe}) = 55,85$, $A_r(\text{C}) = 12,01$, $A_r(\text{N}) = 14,01$. (10 баллов)

Задача 9-6 (20 баллов)

Элементы X и Y образуют ряд молекулярных соединений А–Ж. Большой ряд бинарных химических соединений может быть получен при сливании растворов простых веществ в одном и том же растворителе. Соединения могут кристаллизоваться из раствора при стоянии, либо выделяться при испарении растворителя. Другим путем синтеза может быть сплавление простых веществ, но таким путем часто образуются

смеси. Еще один из возможных путей синтеза – нагревание смесей бинарных соединений. Состав и некоторые свойства соединений представлены в таблице.

Вещество	Содержание X, %	Число связей X – X	Число связей X – Y	Окраска	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Растворимость, г/100 г растворителя	Плотность, г/см ³
А	79,43	5	2					
Б	65,88	4	4					
В	56,29	3	6	жел.-зел.	174	408	100	2,03
Г	49,13	2	8	желтая	230 (р)			2,22
Д	43,59	2	9	т.-желт.	170		0,5	2,17
Е	35,56	1	12	ор.-жел.	308	523	0,029	2,19
Ж	27,87	0	16	желт.	288	514	0,222	2,09

1. Определите вещества **А–Ж**, изобразите их строение. (20 баллов)