

Задача 9-2

Элемент **X** распространён в природе, входит в состав драгоценных и полудрагоценных камней. При высоких температурах **X** реагирует с водой (*р-ция 1*) и аммиаком (*р-ция 2*) с выделением одного и того же газа. В результате реакций, кроме газа **A**, также образуются вещества **B** и **B**, соответственно.

Вещество **B** может быть получено в виде нанотрубок. Для этого навеску соли **Г** ($m = 991$ мг) растворяют в воде, к полученному раствору добавляют гидроксид натрия до растворения выделяющегося осадка **Д** (*р-ции 3 и 4*), а затем добавляют поверхностно-активное вещество*, помещают раствор в автоклав и нагревают до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом образуется **Е** в виде нанотрубок (*р-ция 5*). При медленном нагревании **Е** до $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно получить нанотрубки вещества **B** ($m = 180$ мг, выход – 86% из **Г** в расчёте на **X**), которые обладают высокой каталитической активностью.

Вещество **Ж** образуется при медленном нагревании 591 мг **X** со стехиометрическим количеством хлорида аммония (*р-ция 6*) до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона (объём реакционного сосуда 30 мл, заполняли аргоном при н.у.). После завершения реакции плотность газовой смеси по аргону в реакционном сосуде составляет 0.0877 . Вещество **Ж** представляет собой чувствительные к влаге кристаллы с ионной структурой, содержащие в составе однозарядные катион и анион. Плотность **Ж** составляет $3,434\text{ г/см}^3$, объём элементарной ячейки – $356,96\text{ }\text{\AA}^3$, число формульных единиц на элементарную ячейку – 2 .

Вопросы:

1) Назовите металл **X** и вещества **A** – **E**, состав подтвердите расчётом. Все соединения стехиометрические.

* Необходимо для формирования нанотрубок, в реакции не участвует.

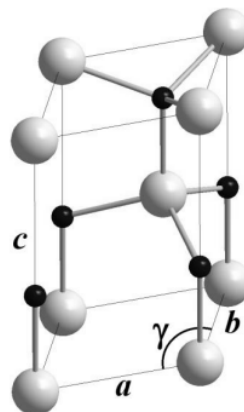
- 2) Напишите уравнения реакций **1–5**.
- 3) Предложите состав **Ж**. Ответ подтвердите расчётом. Изобразите схематично возможные изомеры катиона и аниона, если координационное число **X** в катионе и анионе равно 6 .
- 4) Запишите уравнение реакции образования **Ж** (*р-ция 6*) и взаимодействия **Ж** с водой (*р-ция 7*).
- 5) Рассчитайте давление в реакционном сосуде после завершения реакции образования **Ж** и охлаждения сосуда до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 6) Вычислите плотность **B**.

Справочная информация:

=

$a\sqrt{6}$, $H=a\sqrt{3}$, где R – радиус сферы, описанной вокруг правильного тетраэдра, H – высота тетраэдра, a – длина ребра тетраэдра.

$1\cdot 10^{-10}\text{ м}$



идеализированная
гексагональная
элементарная ячейка **B**
 $a=b=3.021\text{ }\text{\AA}$,
 $c=5.082\text{ }\text{\AA}$, $\gamma=120^{\circ}$

Решение задачи 9-2

1. Определим неизвестный элемент X. Условия задачи предусматривают, как минимум, два варианта решения, основанные на количественной информации.

После завершения реакции X с хлоридом аммония в сосуде образовалась смесь газов со средней молярной массой:

$$M_{cp} = D_{Ar} M_{Ar} = 0,0877 * 39,948 = 3,50 \text{ г/моль}$$

Из столь малого значения средней молярной массы следует, что в ходе реакции выделяется водород. Определим мольные доли газов в образовавшейся смеси:

$$M_{cp} = M_{Ar} * \chi + M_{H_2} * (1 - \chi) = 39,948 * \chi + 2,016 - 2,016\chi = 3,50,$$

где χ – мольная доля аргона в смеси, тогда:

$$\chi(Ar) = 0,04; \chi(H_2) = 0,96$$

Найдём количество аргона, помещенное в сосуд до начала реакции и остававшееся постоянным:

$$PV = \nu RT \Rightarrow \nu(Ar) = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 * 30 * 10^{-6}}{8,314 * 273,15} = 1,321 * 10^{-3} \text{ моль}$$

Общее количество вещества газов после завершения реакции:

$$\nu_{общ} = \frac{\nu(Ar)}{\chi(Ar)} = \frac{1,321 * 10^{-3}}{0,04} = 0,033 \text{ моль}$$

Количество образовавшегося водорода:

$$\nu(H_2) = \nu_{общ} - \nu(Ar) = 0,033 - 1,321 * 10^{-3} = 0,032 \text{ моль}$$

Пусть из n моль X (молярная масса M_X г/моль) образуется m моль H_2 , тогда:

$$\frac{0,591}{M_X} = \frac{n}{m} * 0,032 \Rightarrow M_X = 18,47 \frac{m}{n}$$

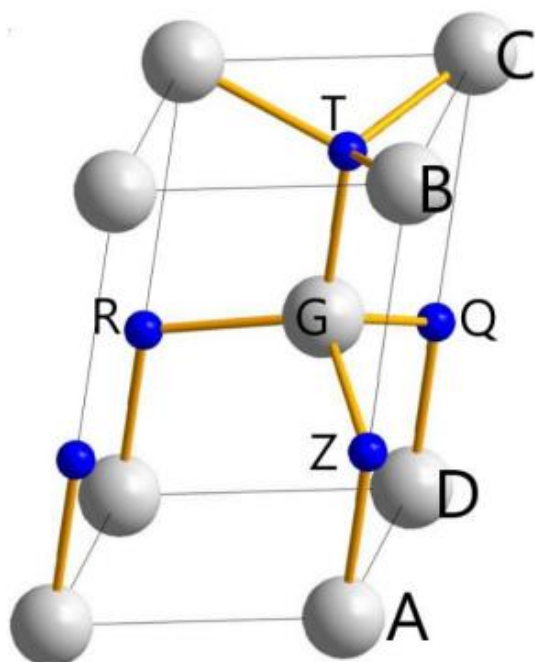
| n \ m | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 18,47 | 36,94 | 55,41 | 73,88 | 92,35 |
| 2 | ~Be | 18,47 | ~Al | 36,94 | 46,18 |
| 3 | 6,15 | ~C | 18,47 | ~Mg | ~P |
| 4 | 4,62 | ~Be | ~N | 18,47 | ~Na |
| 5 | ~Be | ~Li | ~B | 14,78 | 18,47 |

Сопоставив полученные результаты с химией X , описанной в задаче, делаем вывод, что $X - Al$.

Исходя из условия задачи вещество B образуется при взаимодействии элемента X с аммиаком, а значит, в его состав наряду с элементом X должен входить азот. Используя параметры ячейки приведённые в условии задачи элемент X можно определить следующим образом.

Рассмотрим изображённую структуру. Для удобства обозначим некоторые атомы латинскими буквами.

В основании элементарной ячейки лежит ромб, причём т.к. угол $\gamma = 120^\circ$, другой угол равен 60° , а значит треугольник RZQ является правильным, и $TRQZ$ – правильный тетраэдр, причём $ZQ = b = 3,021 \text{ \AA}$. Разумно предположить, что длины всех связей между атомами одинаковые, а значит G является центром описанной вокруг тетраэдра сферы. Согласно приведенной формуле радиус GT сферы, описанной около тетраэдра $TRQZ$ равен: $GT = \frac{ZQ * \sqrt{6}}{4} = \frac{3,021 * \sqrt{6}}{4} = 1,85 \text{ \AA}$, что соответствует сумме ионных радиусов атомов, соединенных на рисунке



отрезком GT. Одним из этих атомов по условиям получения является азот с координационным числом 4, табличное значение ионного радиуса для N^{3-} с к.ч. 4 равен 0,39 Å. Тогда ионный радиус атома X: $1,85 - 0,39 = 1,46 \text{ Å}$. Из соотношения атомов в ячейке 1 : 1 можно сделать вывод, что нужно искать трёхзарядный катион с к.ч. = 4. Всем этим условиям соответствует ион Al^{3+} .

Кроме того, из описания метода получения **Б** следует, что элемент **X** образует амфотерный гидроксид **Д**, из состава продукта взаимодействия **X** с аммиаком ясно, что элемент **X** образует нитрид состава XN , т.е. образует трёхзарядные катионы. Упоминание в начале задачи о распространенности элемента почти не оставляет других вариантов кроме **X** – это Al. Что, однако, необходимо подтвердить одним из расчётных способов.

Таким образом, **X** – Al, **A** – H_2 , **Б** – Al_2O_3 , **В** – AlN.

Рассмотрим описанный в задаче синтез нанотрубок оксида алюминия*. При добавлении щёлочи к раствору соли алюминия выпадает гидроксид **Д** – $Al(OH)_3$. В избытке щёлочи он растворяется, а при нагревании из щелочного раствора кристаллизуется **Е**, причём, при его разложении образуется оксид алюминия, а значит **Е** не содержит катионов натрия. **Е** не может быть гидроксидом, т.к. гидроксид обозначен буквой **Д**, значит **Е** – оксогидроксид $AlOOH$.

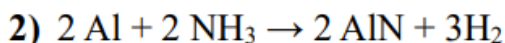
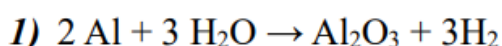
Рассчитаем молярную массу Γ в расчёте на 1 атом алюминия:

$$M(\Gamma) = \frac{m_{\Gamma} \cdot \eta}{2 \cdot \nu(Al_2O_3)} = \frac{0,991 \cdot 0,86}{2 \cdot (0,180/101,961)} = 241,38 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

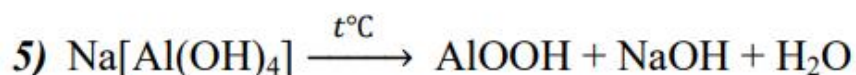
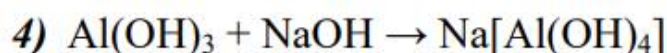
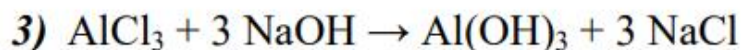
что соответствует гидрату хлорида алюминия. Γ – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Таким образом, Γ – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, **Д** – $Al(OH)_3$, **Е** – $AlOOH$.

2. Уравнения реакций:



* Kuang, Dai-Bin, Yueping Fang, Hanqin Liu, Christoph Frommen and Dieter Fenske, "Fabrication of boehmite $AlOOH$ and $\gamma-Al_2O_3$ nanotubes via a soft solution route" // *Journal of Materials Chemistry*, 2003, V. 13, P. 660-662, DOI: [10.1039/B212885C](https://doi.org/10.1039/B212885C)

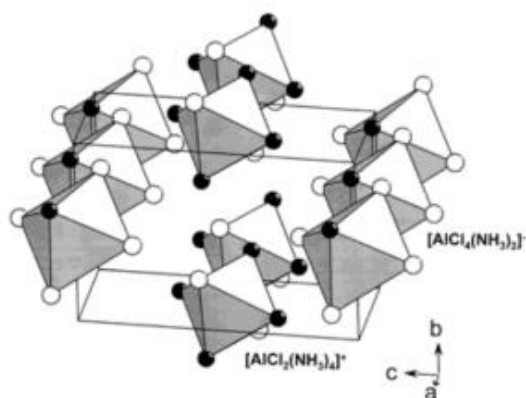


3. Найдём молярную массу **Ж** исходя из данных о плотности вещества (ρ), объёме элементарной ячейки ($V_{\text{я}}$) и числе формульных единиц (Z):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{я}}} \Rightarrow M = \frac{\rho \cdot V_{\text{я}} \cdot N_A}{Z} =$$

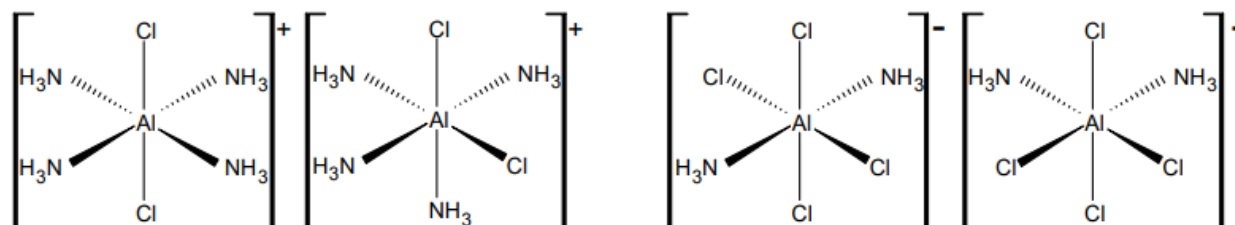
$$= \frac{3.434 \cdot 356.96 \cdot 10^{-24} (\text{см}^3) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{2} = 368.97 \text{ г/моль}$$

В состав соединения могут входить Al, N, Cl, H, причём алюминий входит как в состав катиона, так и в состав аниона, его к.ч. рано шести в обоих случаях, катион и анион однозарядные, т.е. состав катиона $[\text{AlCl}_2\text{...}]^+$, а состав аниона $[\text{AlCl}_4\text{...}]^-$. Исходя из этого в



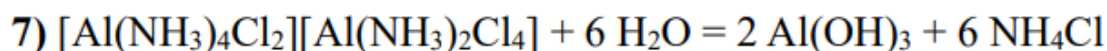
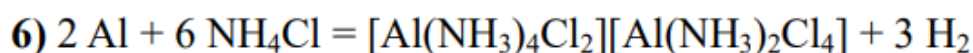
состав **Ж** должно входить ещё 6 нейтральных частиц: **Ж** – $[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]^*$, что согласуется с вычисленной молярной массой. Данное соединение чувствительно к влаге воздуха и при взаимодействии с водой гидролизуется с образованием гидроксида алюминия и аммиака.

Для катиона и аниона возможно по два изомера *цис*- и *транс*-:



* Stephan Bremm, Gerd Meyer, «Metallampullen als Mini-Autoklaven: Synthese und Kristallstrukturen der Ammoniakate $[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ » // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2001, 627(3):407-410

4. Уравнения реакций:



5. В п.1 решения данной задачи приведён расчёт общего количества вещества газов в реакционном сосуде после завершения реакции.

$$\nu_{\text{общ}} = 0,033 \text{ моль}$$

Давление в сосуде рассчитываем по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$P = \frac{\nu_{\text{общ}} * R * T}{V} = \frac{0,033 * 8.314 * 298.15}{30 * 10^{-6}} = 2726701 \text{ Па} \approx 27 \text{ атм}$$

6. Для вычисления плотности необходимо найти объём ячейки и её массу:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3.021^2 \cdot 5.082 = 40.167 \text{ \AA}^3 = 40.167 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$m = \frac{M}{N_A} Z = \frac{40.989}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 2 = 13.62 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{13.62 \cdot 10^{-23}}{40.167 \cdot 10^{-24}} = 3.391 \text{ г/см}^3$$

Система оценивания:

| | | |
|--------|--|-----------|
| 1 | Металл X – 1 балл Расчёт (любой вариант подтверждения X) – 2 балла Вещества A – E по 0,5 балла – 3 балла Расчёт молярной массы Г – 1 балл | 7 баллов |
| 2 | Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу | 5 баллов |
| 3 | Расчёт молярной массы Ж – 1 балл Состав Ж – 1 балл Изомеры – 2 балла | 4 балла |
| 4 | Реакции 6 и 7 по 1 баллу | 2 балла |
| 5 | Расчёт давления в сосуде | 1 балл |
| 6 | Плотность B | 1 балл |
| ИТОГО: | | 20 баллов |