

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ  
ВОПРОСЫ  
НА МЕЖДУНАРОДНОЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЕ**

*Учебно-методическое пособие*

*Составитель А.М. Банару*

Москва  
2022

**УДК 378+548.3**  
**ББК 74.58+24.5**

*Утверждено методической комиссией кафедры физической химии  
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**С о с т а в и т е л ь**  
**к.х.н. А.М. Банару**

(Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

**Р е ц е н з е н т**

**д.ф.-м.н. проф. В.В. Еремин**

(Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

**Кристаллохимические вопросы на международной химической олимпиаде: Учебно-методическое пособие / Сост. А.М. Банару. – М.: Белый ветер, 2022. – 52 с.**

**ISBN 978-5-907556-07-2**

В учебно-методическом пособии представлены вопросы, вошедшие в задачи Международных химических олимпиад, проводившихся 1968 по 2020 г. Вопросы адаптированы к программе курса кристаллохимии на химическом факультете МГУ.

Пособие адресовано студентам и преподавателям химических и геологических специальностей, а также всем интересующимся кристаллохимией и кристаллографией.

**УДК 378+548.3**  
**ББК 74.58+24.5**

**ISBN 978-5-907556-07-2**

© А.М. Банару, 2022

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	6
<b><i>Точечные группы</i></b> .....	7
№1. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (1) .....	7
№2. Стамбул, 2020, тренировочная задача (1).....	9
№3. Стокгольм, 1982 .....	9
№4. Кембридж, 2009 (1) .....	10
№5. Стамбул, 2020 (1).....	12
№6. Стамбул, 2020, тренировочная задача (2).....	13
<b><i>Шаровые упаковки</i></b> .....	14
№7. Афины, 2003 .....	14
№8. Кембридж, 2009 (2) .....	15
№9. Пекин, 1995.....	15
№10. Стамбул, 2020 (2).....	16
№11. Накхонпатхом, 2017 .....	16
№12. Монреаль, 1997 .....	16
№13. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (1) .....	17
<b><i>Компактные бинарные структуры</i></b> .....	20
№14. Токио, 2010 .....	20
№15. Стамбул, 2020, тренировочная задача (3).....	20
№16. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (2) .....	20
№17. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (3) .....	21
№18. Киль, 2004.....	21
№19. Мумбаи, 2001 .....	22
<b><i>Структуры с ковалентными связями</i></b> .....	24
№20. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (4) .....	24
№21. Тбилиси, 2016 .....	24
№22. Будапешт, 2008, тренировочная задача .....	25
№23. Москва, 2013.....	26

<b>Квазибинарные и тернарные структуры</b> .....	27
№24. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (2).....	27
№25. Гронинген, 2002 .....	27
№26. Кенсандо, 2006.....	28
№27. Стамбул, 2020, тренировочная задача (4) .....	29
№28. Вашингтон, 2012 .....	30
<b>Соли с протяженными анионами, водные льды и клатраты</b> .....	32
№29. Париж, 2019 (1).....	32
№30. Париж, 2019 (2).....	32
№31. Москва, 2007 .....	33
№32. Чехия и Словакия, 2018.....	33
№33. Будапешт, 2008 .....	35
<b>Комментарии и ответы</b> .....	36
<b>Точечные группы</b> .....	36
№1. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (1) .....	36
№2. Стамбул, 2020, тренировочная задача (1).....	36
№3. Стокгольм, 1982 .....	37
№4. Кембридж, 2009 (1) .....	37
№5. Стамбул, 2020 (1).....	39
№6. Стамбул, 2020, тренировочная задача (2).....	40
<b>Шаровые упаковки</b> .....	40
№7. Афины, 2003 .....	40
№8. Кембридж, 2009 (2) .....	41
№9. Пекин, 1995.....	41
№10. Стамбул, 2020 (2) .....	41
№11. Накхонпатхом, 2017 .....	41
№12. Монреаль, 1997 .....	42
№13. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (1) .....	42
<b>Компактные бинарные структуры</b> .....	42
№14. Токио, 2010 .....	42
№15. Стамбул, 2020, тренировочная задача (3) .....	43
№16. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (2) .....	43
№17. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (3) .....	43
№18. Киль, 2004.....	43
№19. Мумбаи, 2001 .....	44

<b>Структуры с ковалентными связями</b> .....	46
№20. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (4) .....	46
№21. Тбилиси, 2016 .....	46
№22. Будапешт, 2008, тренировочная задача .....	47
№23. Москва, 2013.....	47
<b>Квазибинарные и тернарные структуры</b> .....	47
№24. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (2).....	47
№25. Гронинген, 2002 .....	47
№26. Кенсандо, 2006.....	48
№27. Стамбул, 2020, тренировочная задача (4) .....	48
№28. Вашингтон, 2012.....	48
<b>Соли с протяженными анионами, водные льды и клатраты</b> .....	49
№29. Париж, 2019 (1).....	49
№30. Париж, 2019 (2).....	49
№31. Москва, 2007.....	49
№32. Чехия и Словакия, 2018.....	50
№33. Будапешт, 2008.....	51
<b>Литература</b> .....	51

## Предисловие

На химическом факультете МГУ вот уже на протяжении многих десятилетий студентам 2-го (группы 211 и 212) и 3-го (общий поток) курсов читается кристаллохимия. Можно утверждать, что знакомство с кристаллическими структурами начинается у студентов еще раньше: на 1-м курсе химфака при изучении неорганической химии и при выполнении курсовой работы по неорганической химии, которая нередко связана с синтезом кристаллических фаз с новыми интересными свойствами. В некоторых современных школьных учебниках по химии тоже содержатся сведения о простейших кристаллических структурах (Fe, Cu, NaCl, алмаз, графит и др.), поэтому отдельные аспекты кристаллохимии знакомы химикам еще со школьной скамьи.

Содержание учебных пособий по химии постоянно обновляется за счет новых открытий, а самые красивые и актуальные из них включаются в задачи олимпиад различного уровня. Международная химическая олимпиада (МХО) проводится с 1968 года; задачи, тематически связанные с упомянутым курсом кристаллохимии, стали появляться среди задач МХО намного позже, но в последнее десятилетие без чисто кристаллохимических вопросов практически не обходится ни одна олимпиада. Под кристаллохимическими понимаются такие вопросы, в которых центральное место занимает кристаллическая структура вещества. На такие вопросы невозможно ответить без использования сведений о конкретном структурном типе или какой-либо другой кристаллоструктурной информации. Отдельную категорию составляют вопросы, связанные с симметрией молекул. Курс кристаллохимии всегда начинается с изучения точечных групп, так как эти группы описывают симметрию позиций частиц в кристалле, а также внешние формы кристаллов. Все вопросы, найденные нами среди заданий, проведенных до настоящего времени МХО, и удовлетворившие этим

критериям, мы объединили в одном пособии. Можно использовать его как дополнительный материал для семинаров по кристаллохимии, по неорганической химии, на смежных спецкурсах, для организации вводного тематического контроля при изучении соответствующих тем курса, названия которых вынесены в заголовки разделов. Решение задач не требует знаний высшей школы, однако ответы к задачам мы сопроводили несколько более обширными комментариями, которые могут быть не понятны без обращения к специальной литературе. Наш перевод текста заданий модифицирован в сторону упрощения. Надеемся, что это пособие привлечет дополнительный интерес к столь красивому направлению в химии как кристаллохимия.

## Точечные группы

*Две простые задачи на установление хиральности молекулы по отсутствию несобственных вращений в её точечной группе.*

### **№1. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (1)**

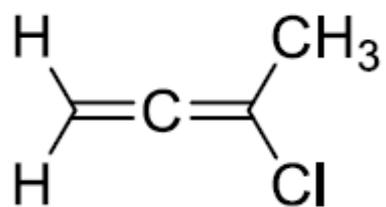
Аксиальной хиральностью называют особый тип хиральности, при котором у молекулы нет стереоцентра, но есть ось хиральности. Осью хиральности называют ось, вокруг которой заместители располагаются так, что их совокупность не совмещается со своим зеркальным отражением. Для аксиальной хиральности необходимы два условия:

1. Наличие ротационно-устойчивой оси.
2. Наличие разных заместителей по разные стороны от оси.

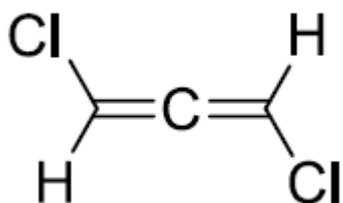
Аксиальная хиральность обычно наблюдается у антропоизомерных биарильных соединений, в которых затруднено вращение вокруг связи арил-арил (например, бифенил, бинафтил). Некоторые аллены тоже демонстрируют аксиальную хиральность.

Хиральны ли следующие молекулы?

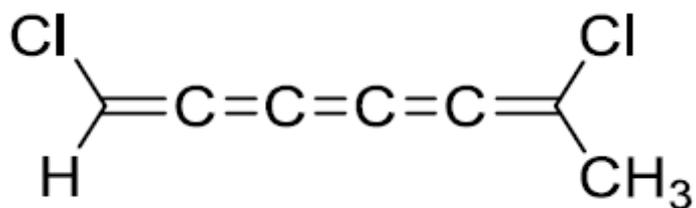
а)



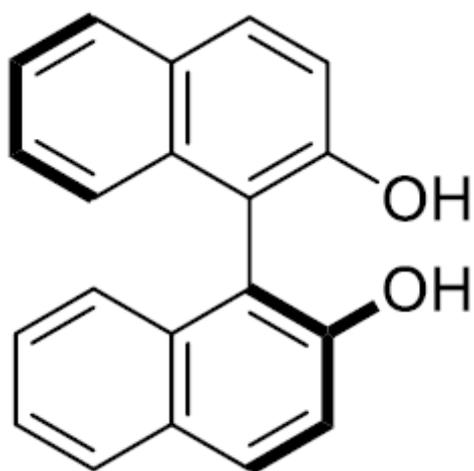
б)



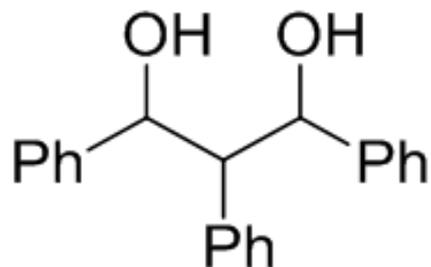
в)



г)



## №2. Стамбул, 2020, тренировочная задача (1)



- Изобразите все возможные стереоизомеры 1,2,3-трифенилпропан-1,3-диола (см. рисунок).
- Перечислите все ахиральные изомеры.
- Перечислите все хиральные изомеры.

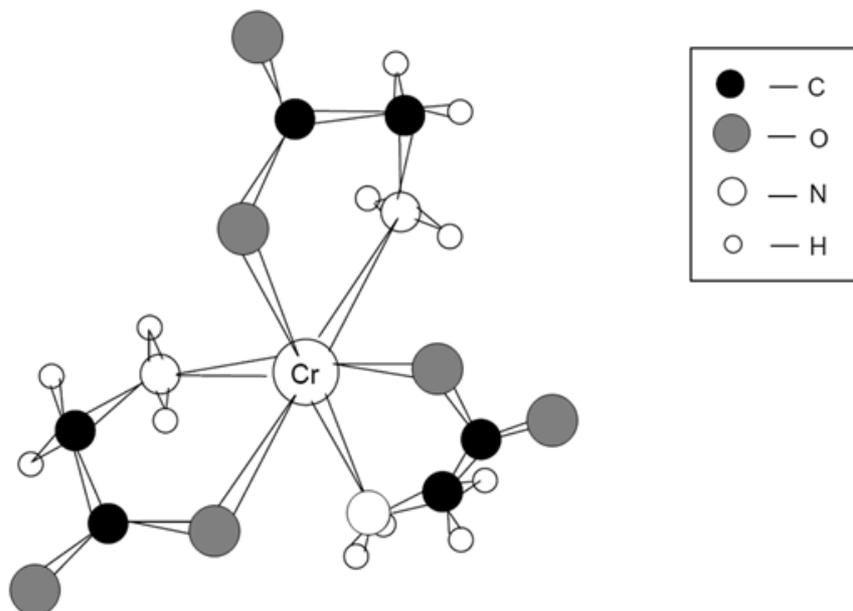
*Две трудные задачи о комплексах на перечисление пространственных изомеров, содержащие также вопрос о наличии оптических изомеров, что напрямую зависит от хиральности конфигурации. Хиральность можно определить по точечной группе, как в предыдущих задачах.*

## №3. Стокгольм, 1982

Атом или ион переходного металла (центральный атом) может быть химически связан с некоторым количеством окружающих его атомов или молекул (лигандов), формируя тем самым характерную структуру. Это важнейшая структурная особенность особого класса так называемых координационных, или комплексных, соединений. Если как минимум два атома одного лиганда (контактные атомы) связываются с одним и тем же центральным атомом, такой лиганд называют хелатным (*греч.* хеле – клешня краба).

Глицинат-ион  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$  является бидентатным (два контактных атома) хелатным лигандом, который, в частности, способен образовывать комплексы трис-глицинато-хрома(III). На рисунке показана одна из возможных структур такого комплекса. Кислород и азот вынужденно занимают соседние октаэдрические

позиции вокруг центрального атома, поскольку цепочка связей N-C-C-O слишком коротка, чтобы «обхватить» ион хрома.

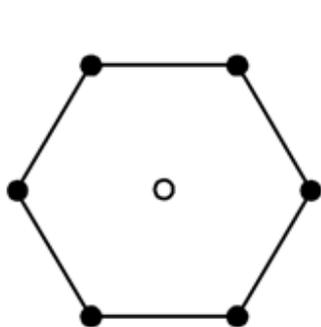


а) Сколько изомеров разной конфигурации возможно у данного комплекса, если не перечислять оптические изомеры?

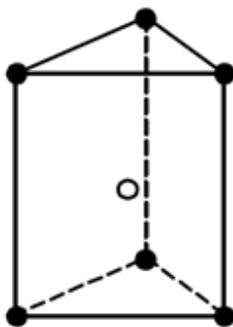
б) Какие из перечисленных изомеров разделяются на оптические изомеры?

**№4. Кембридж, 2009 (1)**

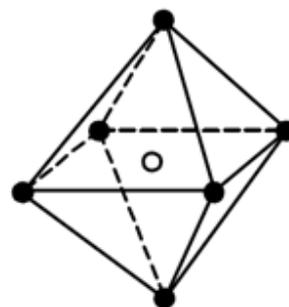
Альфред Вернер подсчитывал всевозможные изомеры комплексов металлов с координационным числом 6. Ниже показаны три типа структур таких комплексов.



X



Y



Z

В каждой структуре незакрашенный кружок показывает позицию центрального атома, а закрашенные кружки – позиции лигандов. Структуру X можно назвать гексагональной плоской, Y – тригонально-призматической, Z – октаэдрической.

Для каждого типа структур есть только одна, в которой все лиганды одинаковы, т.е. когда комплекс имеет общую формулу  $MA_6$ , где A – лиганд. Однако когда лиганды A частично или полностью замещаются на другие ахиральные лиганды, возможно образование стереоизомеров. Также для одного или нескольких стереоизомеров возможна оптическая активность, т.е. существование пары энантиомеров.

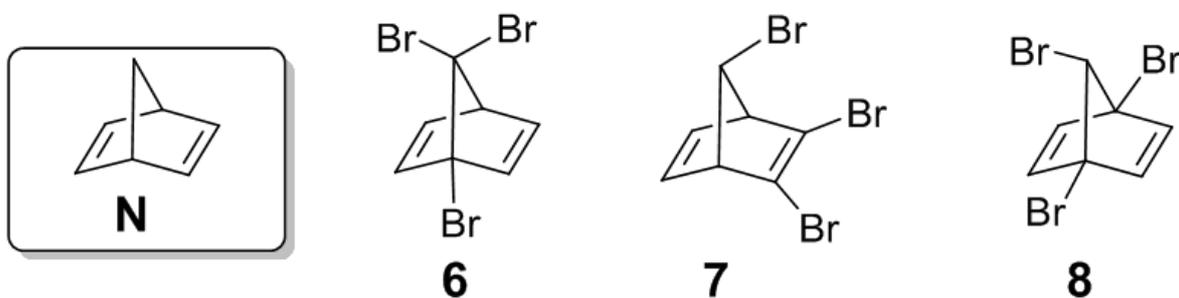
Заполните таблицу ниже, указав, сколько стереоизомеров могут образовывать структуры X, Y и Z по мере того как лиганды A замещаются на монодентатные лиганды, обозначенные B, или на симметричные бидентатные лиганды, обозначенные C-C. Считайте, что бидентатный лиганд C-C может связывать только соседние вершины структур, т.е. те, которые на рисунках X, Y и Z соединены линией. Для каждого случая в оставленные пропуски впишите общее число пространственных изомеров. Если какой-либо из них существует в виде пары энантиомеров, добавьте в соответствующую клетку звездочку (\*). К примеру, если, на ваш взгляд, у некоторой структуры есть пять изомеров, из которых три существуют в виде энантиомеров, нужно написать 5\*\*\*.

	Число предсказанных пространственных изомеров		
	Гексагональная плоская X	Тригонально-призматическая Y	Октаэдрическая Z
$MA_6$			
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			
$MA_3B_3$			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Две еще более трудные задачи о спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, в которых число различных сигналов часто определяется числом, соответственно, симметрически независимых, т.е. занимающих разные орбиты точечной группы, атомов H и C.

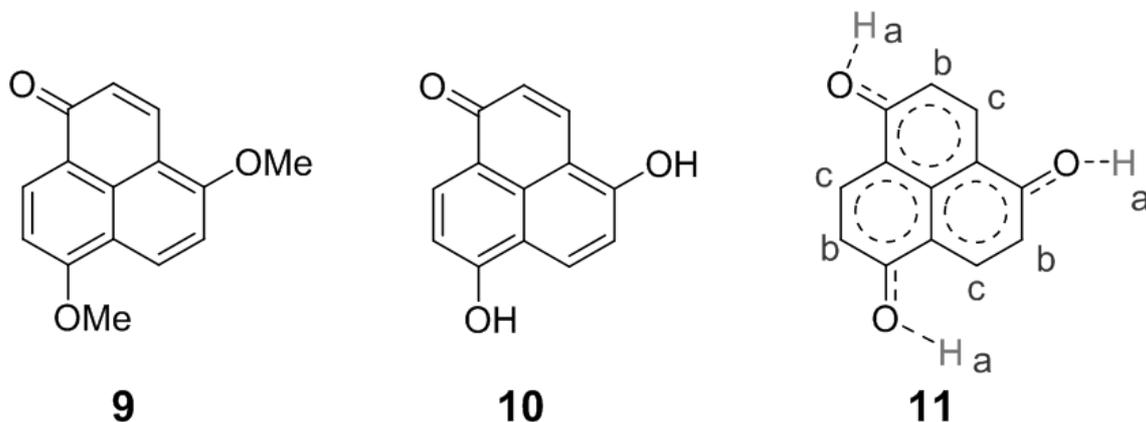
### №5. Стамбул, 2020 (1)

В литературе описано большое количество галогенированных производных норборнадиена (N). У трибромнорборнадиена ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ ) есть шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из них (6, 7 и 8) приведены ниже.

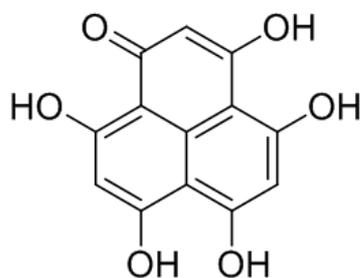


а) Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектрах изомеров 6, 7 и 8?

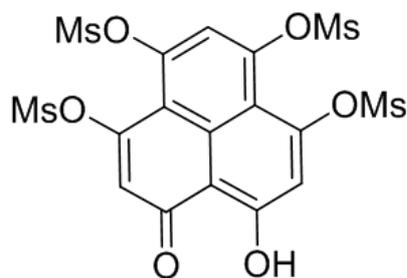
Спектр ЯМР соединения 9 сложный. Две MeO- группы и все атомы водорода на бензольных кольцах различны. Однако дифенол 10 имеет очень простой спектр ЯМР, в котором присутствуют сигналы только трех типов протонов (обозначены как a, b и c). Симметрически усредненная структура всех резонансных форм обозначена как 11.



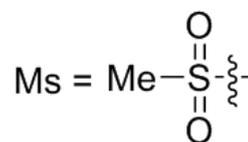
б) Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в  $^{13}\text{C}$ - и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах **12** и **13**?



**12**

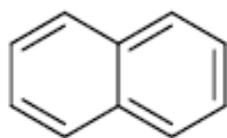


**13**

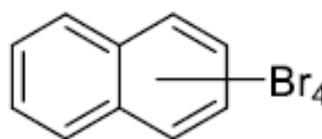


### **№6. Стамбул, 2020, тренировочная задача (2)**

Наряду с бензолом, нафталин является одним из самых известных ароматических углеводородов. Химия нафталина (**1**) была детально изучена, и было синтезировано много производных нафталина. Для многих превращений важны галогенпроизводные нафталина, поэтому практически все эти производные описаны в литературе. Для симметричных соединений оба  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектра являются характеристическими и позволяют исключить возможные несимметричные структуры. Рассмотрим тетрабромзамещенные изомеры нафталина (**2**).



**1**

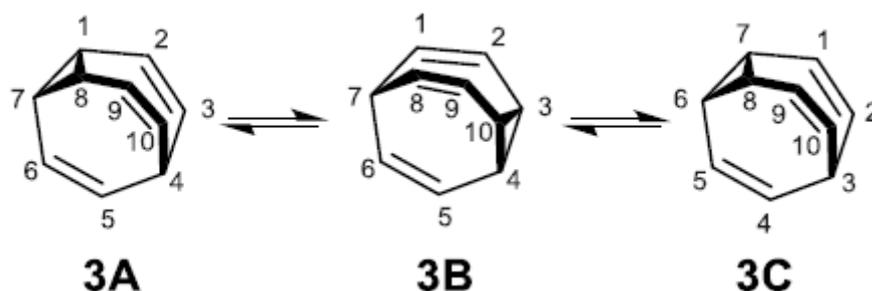


**2**

а) Изобразите структуры всех тетрабромзамещенных нафталинов с 3 сигналами в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и 1 сигналом в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР.

б) Изобразите структуры всех тетрабромзамещенных нафталинов с 5 сигналами в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

Бульвален (**3**) очень подходит для перегруппировок Коупа. Число таутомеров бульвалена с десятью различными позициями составляет  $10!/3 = 1209600$ , не считая энантиомеров. Это позволяет всем атомам С и всем атомам Н казаться неразличимыми в спектре ЯМР. При достаточно высокой температуре оба спектра  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР показывают единственный сигнал. Однако при  $-60^\circ\text{C}$ , когда перегруппировок Коупа не происходит, олефиновые и алифатические протоны наблюдаются по отдельности.



в) Если игнорировать перегруппировки Коупа при низкой температуре, сколько сигналов для атомов углерода можно ожидать от спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР бульвалена? Обозначьте эквивалентные атомы углерода буквами а, в, с и т.д. в структуре молекулы.

## Шаровые упаковки

*Две простые задачи о взаимосвязи плотности металла и металлического радиуса, которая определяется структурным типом.*

### **№7. Афины, 2003**

Металлическое серебро существует в виде ГЦК-упаковки атомов.

- а) Изобразите позиции атомов в элементарной ГЦК-ячейке.
- б) Сколько атомов серебра приходится на элементарную ячейку?
- в) Плотность серебра равна  $10,5 \text{ г/см}^3$ . Какова длина ребра у его элементарной ячейки?
- г) Каков металлический радиус серебра?

### **№8. Кембридж, 2009 (2)**

Есть много различных способов расчета постоянной Авогадро. Один из них описан ниже.

Элементарная ячейка кристалла – это его наименьшая повторяющаяся структурная единица. Элементарная ячейка золота, по данным рентгеновской дифракции, является кубической гранецентрированной (центры атомов расположены в каждой вершине куба и в середине каждой грани). Длина ребра элементарной ячейки составляет 0,408 нм.

а) Изобразите элементарную ячейку и рассчитайте число приходящихся на нее атомов Au.

б) Плотность золота  $1,93 \cdot 10^4$  кг·м<sup>-3</sup>. Рассчитайте объём и массу кубической ячейки.

в) Рассчитайте массу атома золота и постоянную Авогадро, считая, что относительная атомная масса Au равна 196,97.

*Две чуть менее простые задачи о сплавах изоструктурных металлов и зависимости усреднённого металлического радиуса от их плотности.*

### **№9. Пекин, 1995**

В сплаве Cu-Zn мольные доли Cu и Zn равны 0,750 и 0,250, соответственно. Расположение атомов в сплаве такое же, как у чистой меди, за исключением того, что атомы Zn случайным образом замещают атомы Cu так, что вероятность нахождения Cu и Zn в каждой занятой ими позиции пропорциональна их содержанию в сплаве. Такой сплав можно считать состоящим из «усреднённых» атомов состава Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы в сплаве образуют ГЦК-упаковку. Плотность сплава 8,51 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте радиус «усреднённого» атома в сплаве.

### **№10. Стамбул, 2020 (2)**

Анализ кристаллической структуры наночастиц сплава  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  показал, что она представляет собой ГЦК-упаковку из атомов Pt, в которой атомы в центрах граней заменены на атомы Cu.

а) Определите состав сплава, рассчитав  $x$  и  $y$ .

б) Изобразите элементарную ячейку  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ , приведите обозначения элементов.

в) Другой сплав имеет состав  $\text{Cu}_2\text{Pt}$ . Этот сплав также имеет решетку ГЦК с параметром ячейки 380 пм, но атомы Cu и Pt в ней распределены случайным образом. Рассчитайте плотность сплава в  $\text{г/см}^3$ .

*Еще одна, на этот раз чисто геометрическая, задача о сплаве изоструктурных металлов.*

### **№11. Накхонпатхом, 2017**

Железо и хром кристаллизуются в объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре. В приближении жестких сфер объём, занимаемый атомом железа, равен  $1,59 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Объём элементарной ячейки хрома равен  $0,0252 \text{ нм}^3$ . Совершенный твердый раствор замещения может возникнуть, если  $|R_{\text{Cr}} - R_{\text{Fe}}| / R_{\text{Fe}} \times 100$  меньше или равно 15, где  $R_{\text{Cr}}$  и  $R_{\text{Fe}}$  – атомные радиусы Cr и Fe, соответственно. Могут ли хром и железо образовать совершенный твердый раствор замещения? Проведите необходимый расчет.

*Задача о фазовых переходах железа и фазе внедрения с углеродом, где снова используется плотность.*

### **№12. Монреаль, 1997**

Железо плавится при 1811 К. В интервале от комнатной температуры до указанной железо может существовать в нескольких полиморфных модификациях. От комнатной температуры до 1185 К его кристаллическая структура объемно-центрированная кубическая (ОЦК), известная как  $\alpha$ -железо. От 1185 К до 1667 К его структура становится гранецентрированной кубической (ГЦК) и называется

$\gamma$ -железом. При температуре от 1667 К и вплоть до температуры плавления структура железа возвращается к ОЦК, аналогичной  $\alpha$ -железу, и называется  $\delta$ -железом. Плотность железа равна  $7,874 \text{ г/см}^3$  при 293 К.

Сталь представляет собой сплав железа с углеродом, в котором некоторые пустоты кристаллической структуры железа заняты менее крупными атомами углерода. Содержание углерода обычно варьируется от 0,1 до 4,0% по массе. В доменной печи железо плавится легче всего при содержании углерода 4,3%. Если такую смесь охлаждать быстро, атомы углерода занимают пустоты между атомами в структуре  $\alpha$ -железа. Эта фаза, называемая мартенситом, чрезвычайно твёрдая и хрупкая. Несмотря на небольшое искажение, элементарная ячейка мартенсита имеет практически тот же размер, что ячейка  $\alpha$ -железа. Можно считать, что атомы углерода в структуре железа рассеяны равномерно.

- а) Рассчитайте металлический радиус железа (см).
- б) Оцените плотность железа ( $\text{г/см}^3$ ) при 1250 К.
- в) Рассчитайте среднее число атомов углерода в элементарной ячейке мартенсита, содержащего 4,3% С по массе.
- г) Рассчитайте плотность ( $\text{г/см}^3$ ) мартенсита.

***Трудная геометрическая задача о плотнейшей шаровой упаковке.***

### **№13. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (1)**

*Лиса с журавлём подружились. Вот вздумала лиса угостить журавля, пошла звать его к себе в гости:*

*– Приходи, куманёк, приходи, дорогой! Уж я тебя угощу.*

*Пошёл журавль на званный пир. А лиса наварила манной каши и размазала по тарелке. Подала и потчевает:*

*– Покушай, голубчик-куманёк, – сама стряпала.*

*Журавль стук-стук носом по тарелке, стучал, стучал – ничего не попадает! А лисица лижет себе да лижет кашу, так все сама и съела. Кашу съела и говорит:*

*– Не обессудь, куманёк! Больше потчевать нечем.*

*Журавль ей отвечает:*

*– Спасибо, кума, и на этом. Приходи ко мне в гости.*

*На другой день приходит лиса к журавлю, а он приготовил окрошку, налил в кувшин с узким горлышком, поставил на стол и говорит:*

*– Кушай, кумушка. Право, больше нечем потчевать.*

*Лиса начала вертеться вокруг кувшина. И так зайдёт, и так, и лизнёт его, и понюхает-то – никак достать не может: не лезет голова в кувшин. А журавль клюёт себе да клюёт, пока всё не съел.*

*– Ну, не обессудь, кума! Больше нечем угощать.*

*Взяла лису досада. Думала, что наестся на целую неделю, а домой пошла – несолоно хлебала. Как аукнулось, так и откликнулось.*

*С тех пор и дружба у лисы с журавлём врозь.*

Но у этой сказки есть альтернативное окончание (вместо подчёркнутого текста).

*Лиса оказалась умной и, посмотрев по сторонам, нашла способ решить проблему. Вокруг оказалось много камней. Лиса не постеснялась и начала бросать камни в кувшин, а смущённый журавль лишь качал головой. Когда окрошка достигла горлышка кувшина, лиса сказала:*

*– Конечно, покушаю, – и начала есть окрошку.*

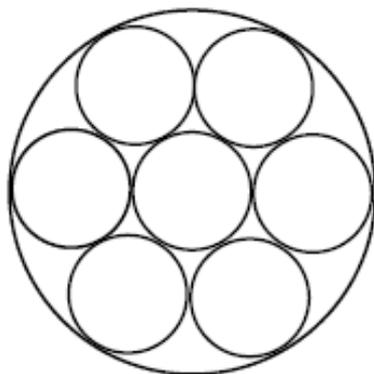
Представим, что кувшин имеет форму идеального цилиндра диаметром 10,0 см и высотой 50,0 см, камни имеют форму идеальных несжимаемых шаров одинакового диаметра, окрошка по физическим свойствам эквивалентна воде, все камни в кувшине находятся в нем целиком, не выступая никакой своей частью из горлышка.

Пусть радиус шаров  $r = 5$  см.

а) Рассчитайте максимально возможное число шаров в кувшине.

б) Рассчитайте долю (в %) объёма кувшина, занятого этим числом шаров, а также свободный объём (в см<sup>3</sup>) между шарами, который можно заполнить окрошкой.

Рассмотрим случай, когда дно цилиндра укрыто 7 шарами:



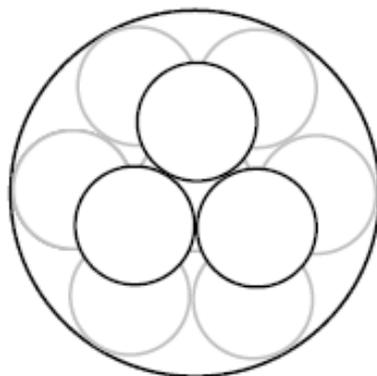
в) Рассчитайте радиус шара (в см).

Пусть позиции шаров в последующих слоях копируют позиции шаров в первом слое.

г) Рассчитайте максимально возможное число таких слоёв и шаров внутри кувшина.

д) Рассчитайте долю (в %) объёма кувшина, занятого этим числом шаров, а также свободный объём (в  $\text{см}^3$ ) между шарами, который можно заполнить крошкой.

Рассмотрите такое расположение слоёв, при котором каждый чётный слой содержит 3 шара, а каждый нечётный слой повторяет первый:



е) Рассчитайте максимально возможное число таких слоёв и шаров внутри кувшина.

ж) Рассчитайте долю (в %) объёма кувшина, занятого этим числом шаров, а также свободный объём (в  $\text{см}^3$ ) между шарами, который можно заполнить крошкой.

Рассмотрите случай, когда радиус шаров много меньше радиуса кувшина ( $r \rightarrow 0$ ).

з) Рассчитайте предельную долю (в %) объёма кувшина, занятого такими шарами, а также свободный объём (в см<sup>3</sup>) между шарами, который можно заполнить крошкой.

## **Компактные бинарные структуры**

*Три легких задачи о взаимосвязи плотности и ионных радиусов в бинарном ионном соединении.*

### **№14. Токио, 2010**

В кристаллах ионных соединений катионы часто занимают пустоты в плотнейшей упаковке анионов. Структура ионного кристалла, такого как хлорид натрия, устойчива, если катионы «соприкасаются» с ближайшими анионами.

а) В кристалле хлорида натрия оба иона Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> по отдельности формируют ГЦК-мотив. Укажите число ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в элементарной ячейке и их координационные числа для кристалла хлорида натрия.

б) Ионные радиусы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, соответственно, равны 0,102 нм и 0,181 нм. Рассчитайте плотность (кг/м<sup>3</sup>) кристалла хлорида натрия.

### **№15. Стамбул, 2020, тренировочная задача (3)**

NaCl кристаллизуется в ГЦК структуре. Плотность NaCl равна 2180 кг/м<sup>3</sup>, а ионный радиус Na<sup>+</sup> равен 99 пм. Рассчитайте параметр решётки NaCl и ионный радиус Cl<sup>-</sup> (в пм).

### **№16. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (2)**

Хлорид калия кристаллизуется в типе NaCl. Плотность KCl составляет 1,98 г/см<sup>3</sup>.

а) Рассчитайте ионный радиус K<sup>+</sup>.

б) Ионный радиус лития равен 0,90 Å. Будет ли LiCl кристаллизоваться в типе NaCl?

*Задача потруднее о минерале переменного состава с расчетом такого же типа.*

**№17. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (3)**

Некоторые ионные соединения кристаллизуются в типе NaCl, например галенит PbS с параметром решётки  $a = 5,94 \text{ \AA}$ . Ионы свинца(II) могут быть замещены на ионы серебра(I), поэтому галенит является важной серебрясодержащей рудой. Для сохранения электронейтральности уменьшение положительного заряда компенсируется появлением вакансий сульфид-анионов. Состав такой фазы может быть записан как  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_y$ .

а) Рассчитайте плотность галенита.

б) Выразите  $y$  как функцию от  $x$ .

Образец серебрясодержащего галенита имеет плотность  $7,21 \text{ г/см}^3$ , параметр решетки  $a = 5,88 \text{ \AA}$ .

в) Рассчитайте значение  $x$ .

*Две задачи о «выборе» структурного типа бинарным соединением исходя из соотношения ионных радиусов. Вторая задача трудная и содержит много вопросов.*

**№18. Киль, 2004**

Соотношение радиусов катиона  $r(\text{M}^{m+})$  и аниона  $r(\text{X}^{x-})$  в составе солей часто определяет кристаллическую структуру соединения MX, как показано в таблице.

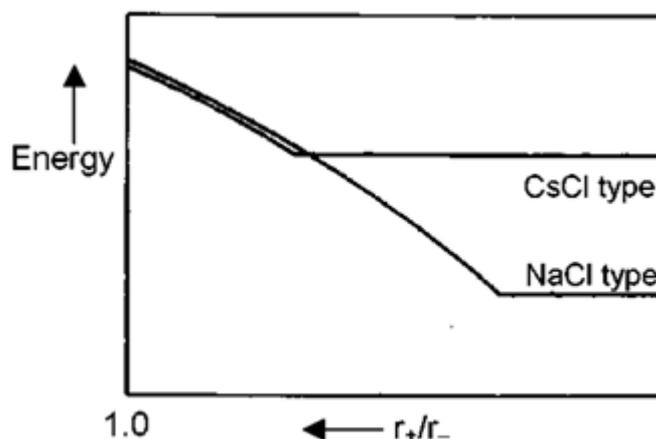
Координационное число M	Координационное окружение X	$r_{\text{M}}/r_{\text{X}}$	Структурный тип
3	треугольник	0,155 – 0,225	BN
4	тетраэдр	0,225 – 0,414	ZnS
6	октаэдр	0,414 – 0,732	NaCl
8	куб	0,732 – 1,000	CsCl

К какому структурному типу, вероятнее всего, относится нестабильная структура CaCl, если  $r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}$ ?

### №19. Мумбаи, 2001

С помощью метода рентгеновской дифракции можно изучить многие аспекты структуры галогенидов металлов. Отношение радиусов ( $r_+/r_-$ ) является полезным параметром для обоснования типа структуры и ее устойчивости. Ниже приведены таблица отношений радиусов ( $r_+/r_-$ ) для некоторых галогенидов щелочных металлов и диаграмма устойчивости структурных типов NaCl и CsCl в зависимости от отношения радиусов при постоянном  $r_-$ .

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,33	0,52	0,74	0,82	0,93
Br <sup>-</sup>	0,31	0,49	0,68	0,76	0,87
I <sup>-</sup>	0,28	0,44	0,62	0,69	0,78



а) При фиксированном анионе энергия кристалла типа NaCl на диаграмме не меняется при низких значениях  $r_+/r_-$  потому, что структуру определяют (выберите единственный ответ):

- 1 – контакты катион–катион вдоль граневой диагонали ячейки;
- 2 – контакты анион–анион вдоль граневой диагонали ячейки;
- 3 – контакты катион–катион вдоль ребра ячейки.

б) Какой из галогенидов LiBr, NaBr, RbBr будет скорее претерпевать фазовый переход из типа NaCl в тип CsCl при повышении температуры или давления?

в) Рассчитайте отношение  $r_+/r_-$ , при котором энергия кристалла типа CsCl на диаграмме перестаёт изменяться.

г) С помощью рентгеновского излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 154$  пм) провели дифракцию на кристалле KCl с ГЦК-структурой при угле отражения  $\theta = 14,2^\circ$ . Условие дифракции выполнилось для отражения, у которого  $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ . Для всех кубических кристаллов  $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)$ , где  $d_{hkl}$  – расстояние между соседними плоскостями hkl и a – параметр решётки. Отражения в ГЦК-структуре наблюдаются, только когда hkl – все чётные или все нечётные. Рассчитайте параметр a для KCl.

д) Впишите в представленную ниже таблицу информацию об ионах, во втором и третьем координационном окружении иона  $\text{K}^+$  в структуре KCl.

2-й ближайший сосед			3-й ближайший сосед		
Число соседей	Знак заряда	Расстояние, пм	Число соседей	Знак заряда	Расстояние, пм

е) Определите наименьшее допустимое значение угла отражения  $\theta$  для структуры KCl.

# Структуры с ковалентными связями

*Простая задача об устройстве структурного типа алмаза.*

## **№20. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (4)**

Кремний и германий имеют структуру алмаза. Ковалентный радиус германия равен  $1,23 \text{ \AA}$ .

а) Рассчитайте плотность германия.

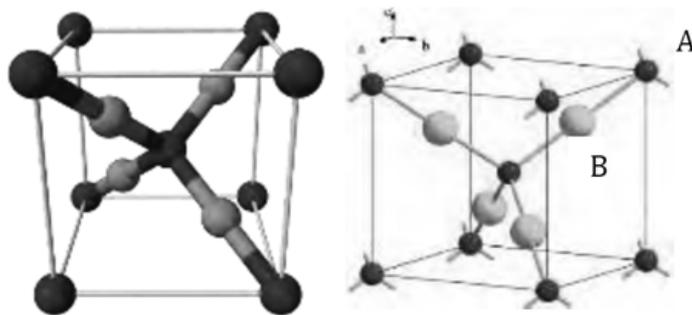
Германий является полупроводником, аналогичным кремнию. Его используют в электронике, и так же, как кремний, он очень хрупкий. В практических целях иногда используют менее хрупкий GaAs, который относится к полупроводникам типа III-V (соединениям элементов групп III и V, или 13 и 15, соответственно). Он относится к типу сфалерита. Параметры решётки Ge и GaAs очень близки,  $a(\text{GaAs}) = 5,65 \text{ \AA}$ . Аналогичное соединение GaP тоже относится к типу сфалерита, но имеет меньший параметр решётки:  $a(\text{GaP}) = 5,45 \text{ \AA}$ .

б) Рассчитайте разность ковалентных радиусов P и As по соответствующим соединениям (GaP и GaAs).

*Простая задача об устройстве структурного типа куприта.*

## **№21. Тбилиси, 2016**

Одним из первых твердотельных материалов в электронике был красный оксид меди (I). В наши дни интерес к нему возрождается, потому что потенциально это нетоксичный и дешёвый компонент солнечных батарей. На рисунке представлена кубическая элементарная ячейка кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Параметр ячейки равен  $427,0 \text{ пм}$ .



а) Какой из атомов (А или В) отвечает меди? Какой мотив (ПК, ГЦК, ОЦК, алмазный) образован по отдельности атомами А и атомами В? Чему равны координационные числа атомов?

б) Рассчитайте кратчайшие расстояния O–O, Cu–O и Cu–Cu.

в) Какова плотность чистого  $\text{Cu}_2\text{O}$ ?

г) Часто в этой структуре есть дефекты, связанные с отсутствием некоторых атомов меди при сохранении всех атомов кислорода. Был исследован состав такого кристалла, и оказалось, что 0,2% атомов меди находятся в степени окисления +2. Какова процентная доля позиций, которые должны быть заняты атомами меди, но при этом не заняты? Чему равен  $x$  в эмпирической формуле  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$ ?

***Задача потруднее об устройстве структурного типа пирита.***

### **№22. Будапешт, 2008, тренировочная задача**

Пирит  $\text{FeS}_2$  относится к типу  $\text{NaCl}$ , в котором ионы  $\text{Fe}^{2+}$  занимают позиции  $\text{Na}^+$ , а  $\text{S}_2^{2-}$  занимают позиции  $\text{Cl}^-$ . Направления связей S-S чередуются вдоль объёмных диагоналей.

а) Fe находится в октаэдрическом окружении атомов серы. Какова координация атомов серы?

Плотность идеального пирита составляет  $5,011 \text{ г/см}^3$ .

б) Рассчитайте параметр кубической элементарной ячейки.

Было обнаружено, что параметр решётки  $\text{FeS}_y$  не меняется, если  $y$  слегка отличается от 2 (1,95–2,05).

в) Найдите зависимость плотности  $\text{FeS}_y$  от  $y$ , в одном случае считая, что в пирите меняется только содержание железа, а в другом случае – только содержание серы.

В природном пирите заняты лишь 99% позиций атомов железа, а также в решётке находится 1% дополнительных атомов серы.

г) Рассчитайте состав и плотность природного пирита.

**Задача о структурном типе графита с довольно необычным стехиометрическим расчетом.**

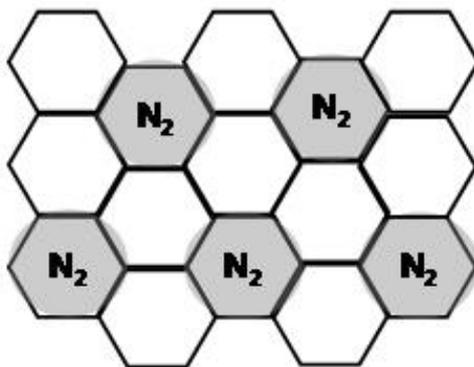
**№23. Москва, 2013**

Графен – двумерный материал толщиной в 1 атом углерода. Площадь одного углеродного шестиугольника равна  $5,16 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. При стэкинге большого числа графеновых слоёв формируется графит. Долгое время считалось, что структура графена неустойчива. Однако в 2004 г. Андрей Гейм и Константин Новосёлов сообщили о получении первых образцов этого необычного материала.

Экспериментальных данных о графене все ещё мало. Синтез больших количеств графена до сих пор представляет довольно сложную задачу. Многие свойства графена были лишь оценены. Обычно данных для тщательных расчётов не хватает, так что приходится делать допущения и пренебрегать важными факторами. В этой задаче вам предстоит оценить адсорбционные свойства графена.

а) Оцените площадь поверхности графена, доступной для адсорбции, в м<sup>2</sup>/г.

На рисунке показан слой молекул азота, адсорбированных на внешней поверхности графита.



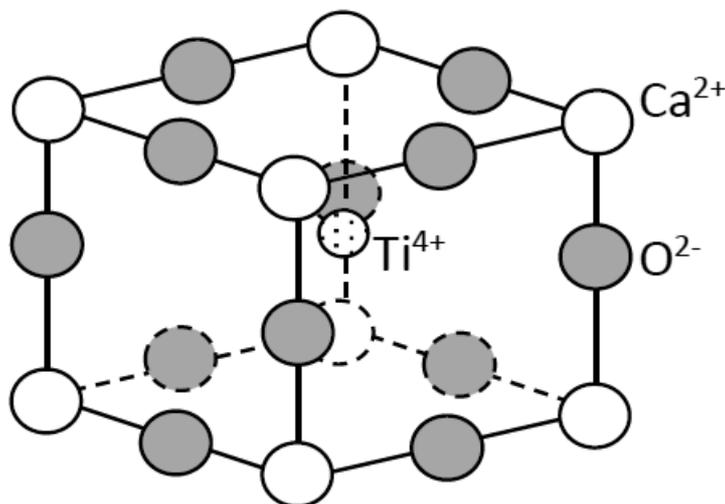
б) Сколько граммов азота способны адсорбироваться на 1 г графена, считая, что слой графена помещён на твёрдую подложку? Оцените объём, занимаемый этими молекулами азота после полной десорбции с 1 г графена при давлении 1 бар и температуре 298 К.

## Квазибинарные и тернарные структуры

*Очень простая задача об устройстве структурного типа перовскита.*

### **№24. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (2)**

Минерал перовскит имеет кубическую элементарную ячейку (псевдокубическую. – Прим. сост.), где  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  образуют кубическую плотнейшую упаковку, а ионы  $\text{Ti}^{4+}$  занимают пустоты, как показано на рисунке.



- Назовите эмпирическую формулу перовскита.
- Назовите пустоты, присутствующие в кубической плотнейшей упаковке. Сколько пустот каждого типа содержится в элементарной ячейке?
- Пустоты какого типа заняты ионами  $\text{Ti}^{4+}$ ?

*Три задачи об устройстве структурного типа шпинели. Первая – очень простая, вторая – потруднее, в третьей требуется выполнить трудный стехиометрический расчёт.*

### **№25. Гронинген, 2002**

Двигатели, работающие от электрического аккумулятора (электродвигатели, ЭД), скорее всего, в ближайшие 50 лет будут

становиться всё более распространёнными из-за растущей озабоченности по поводу загрязнения окружающей среды двигателями внутреннего сгорания. Причиной не очень высокой популярности ЭД в настоящее время является то, что относительная производительность аккумуляторов и их стоимость обслуживания пока что уступают характеристикам традиционных двигателей.

Свинцово-кислотные аккумуляторы широко используются в качестве портативных источников энергии для двигателей и создания тяги. Свинцово-кислотный аккумулятор, способный к эффективной перезарядке, имеет удельную ёмкость 45 Вт·ч/кг. Однако в текущий момент времени самым многообещающим решением является перезаряжаемый и лёгкий литий-ионный аккумулятор. Такие аккумуляторы интенсивно изучаются по всему миру и открывают перспективу накопления электричества, производимого солнечными батареями. Они весят в 3 раза меньше, чем свинцово-кислотные аккумуляторы. Литий выступает в качестве отрицательно заряженного электрода, у него высокая удельная ёмкость и электродный потенциал. В качестве положительно заряженного электрода можно использовать экологически безопасный  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со структурным типом шпинели. Этот структурный тип имеет матрицу из кубической плотнейшей упаковки оксид-ионов, стабилизированную ионами лития в тетраэдрических пустотах и ионами марганца в октаэдрических пустотах. В  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  половина ионов марганца имеет степень окисления +3 и половина +4.

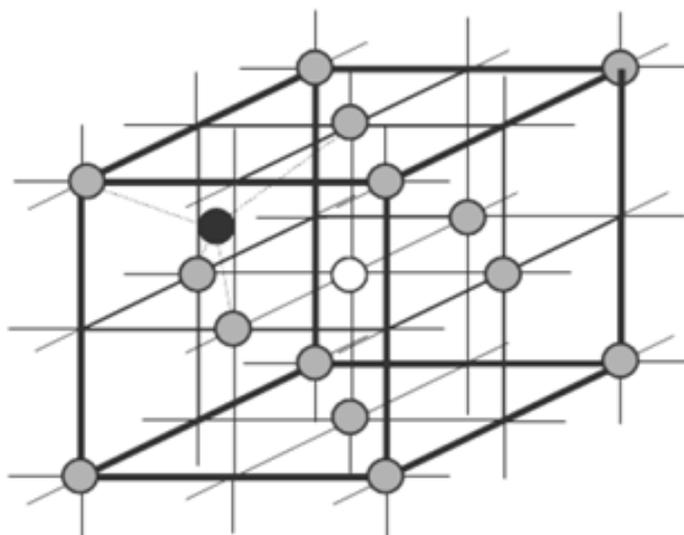
Определите координационные числа ионов лития и марганца в структуре шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### **№26. Кенсандо, 2006**

При производстве селадона (разновидность керамики)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  частично восстанавливают в печи до смеси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ . Примеси этих оксидов, по-видимому, отвечают за «мистическую» окраску такой керамики.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) сам по себе представляет собой смешанный оксид, содержащий  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , и относится к группе

соединений с общей формулой  $AB_2O_4$ . Оксид-ионы образуют гранецентрированную кубическую упаковку. На рисунке показано расположение атомов кислорода (серые кружки) и типичные позиции двухвалентного катиона А и трёхвалентного катиона В. Тёмный кружок обозначает тетраэдрическую позицию, а белый – октаэдрическую.

$AB_2O_4$  может иметь нормальную или обращённую структуру шпинели. В нормальной структуре шпинели ионы В занимают две октаэдрические позиции, А – одну тетраэдрическую. В обращённой структуре шпинели один из двух ионов В занимает тетраэдрическую позицию, а другой ион В вместе с ионами А занимает октаэдрические позиции.



а) Сколько октаэдрических позиций доступно ионам железа в одной элементарной ячейке  $AB_2O_4$ ? (Некоторые позиции поделены между соседними ячейками.)

б) Какой процент тетраэдрических позиций занят ионами железа в  $Fe_3O_4$ ?

### **№27. Стамбул, 2020, тренировочная задача (4)**

Оксиды d-элементов, такие как  $Fe_3O_4$  и  $Co_3O_4$ , а также родственные смешанные оксиды металлов обладают важными свойствами. Их структура родственна минералу шпинель,  $MgAl_2O_4$ , и может быть задана общей формулой  $AB_2O_4$ .

Стехиометрические количества двух аква-комплексов нитратов переходных металлов **A** и **B** при нагревании реагируют с образованием шпинели  $AB_2O_4$ , имеющей ГЦК структуру и содержащей 8  $AB_2O_4$  в элементарной ячейке. В зависимости от расположения катионов **A** и **B**, структуры типа шпинели подразделяются на два подтипа: нормальная и обращённая шпинель. В структуре нормальной шпинели  $A^{2+}$  занимают тетраэдрические пустоты, а  $B^{3+}$  занимают октаэдрические пустоты, в то время как в структуре обращённой шпинели ионы  $A^{2+}$  замещены половиной ионов  $B^{3+}$ .

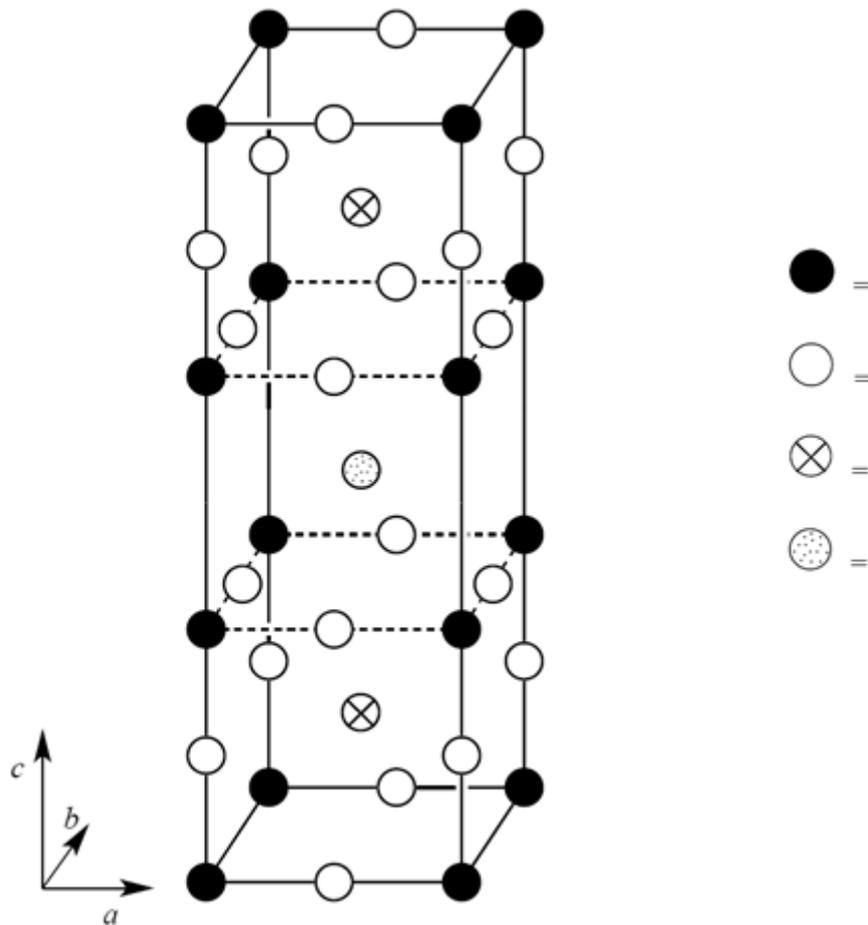
Соль металла **A** массой 29,746 г прокалил с солью металла **B** массой 58,202 г, в результате чего образовалось 24,724 г чистого продукта  $AB_2O_4$ . В этом процессе ион **A** сохраняет степень окисления, а ион **B** окисляется. Соли содержат равное число молекул воды, ионов металла и нитрат-ионов. Элементный анализ обнаружил 6,538 г **A** и 11,786 г **B**. Методом рентгеновской дифракции определили, что параметр ячейки  $AB_2O_4$ , равен 8,085 Å.

- а) Предложите формулы солей металлов **A** и **B**.
- б) Рассчитайте плотность  $AB_2O_4$ .

*Комбинированная задача о непростой квазитернарной структуре, для решения которой нужны первоначальные сведения о дифрактометрии.*

### **№28. Вашингтон, 2012**

В 1980-е гг. был открыт класс керамических материалов, которые демонстрируют сверхпроводимость при необычно высокой температуре 90 К. Один из таких материалов содержит иттрий, барий, медь и кислород и сокращённо именуется YBCO. Его формальный состав  $YBa_2Cu_3O_7$ , но в действительности он варьируется согласно формуле  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ). Внизу показана элементарная ячейка YBCO. Его структура орторомбическая ( $a \neq b \neq c$ ), однако близка к тетрагональной ( $a \approx b \approx c/3$ ).



а) Определите, каким элементам соответствуют кружки на рисунке.

б) Образец YBCO с  $\delta = 0,25$  был исследован с помощью рентгеновской дифракции на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 154,2$  пм). Наименьший угол наблюдаемого отражения  $2\theta = 7,450^\circ$ . Считая, что  $a \approx b \approx c/3$ , рассчитайте значения  $a$  и  $c$ .

в) Оцените плотность образца YBCO ( $\delta = 0,25$ ) в  $\text{г/см}^3$ . Если вы не смогли рассчитать значения  $a$  и  $c$  в пункте б), примите  $a = 500$  пм и  $c = 1500$  пм.

## Соли с протяжёнными анионами, водные льды и клатраты

*Две задачи по стехиометрии минералов с простым и сложным расчётом, соответственно.*

### **№29. Париж, 2019 (1)**

Ломонтит – это природный цеолит, представляющий собой гидратированный алюмосиликат кальция с формулой  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z \times y\text{H}_2\text{O}$ . На сухом воздухе он дегидратируется и становится очень хрупким. Из-за этого свойства его называли *zéolithe efflorescente* (каменным цветком). Однако затем минерал переименовали в честь французского минералога Ж. де Ломонта, открывшего минерал в 1785 г. Ломонит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами  $a = 1,49$  нм,  $b = 1,37$  нм,  $c = 0,76$  нм,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 112^\circ$ ,  $Z = 4$ . Плотность  $2,17$  г/см<sup>3</sup>. После нагревания на сухом воздухе минерал теряет 15,3% от массы, после чего масса перестаёт меняться. Рассчитайте содержание кристаллизационной воды  $y$ .

### **№30. Париж, 2019 (2)**

Минерал пироморфит (греч. *пиро* – огонь, *морфо* – форма) имеет формулу  $\text{A}_5(\text{PO}_4)_3\text{B}$ . Его название отражает свойство рекристаллизоваться после плавления. Также его иногда называют минералом победителей. Во Франции месторождения этого минерала найдены в Центральном регионе. Пироморфит кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами  $a = b = 0,999$  нм,  $c = 0,733$  нм,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z = 2$ . Плотность  $7,111$  г/см<sup>3</sup>.

После растворения 1,000 г пироморфита в концентрированной азотной кислоте раствор был нейтрализован гидроксидом калия до  $\text{pH} \cong 5$ . Для количественного осаждения 1,700 г ярко-жёлтого осадка потребовалось прибавить 1,224 г KI. Определите формулу пироморфита.

***Задача, в которой требуется изобразить протяжённые мотивы в структурах силикатов по заданным параметрам.***

**№31. Москва, 2007**

Структура частиц, встречающихся в водных растворах силикатов, довольно сложна. Однако можно выделить основной строительный блок всех таких частиц – тетраэдр ортосиликата  $\text{SiO}_4^{4-}$ :



а) Определите заряд ( $n$ ) для иона  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ , встречающегося в растворах силикатов.

б) Определите в нем число атомов кислорода, которыми соединяются смежные тетраэдры.

в) Изобразите его структуру, соединив несколько тетраэдров, изображённых на рисунке. Учтите, что каждый тетраэдр делит ровную одну вершину со смежным.

г) В каолините (глине) обнаружены заряженные монослои состава  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ . Используя тот же подход, что в а)–в), изобразите фрагмент этой слоистой структуры, соединив между собой 16 тетраэдров. Учтите, что 10 тетраэдров делят вершины с двумя соседними, а оставшиеся 6 – с тремя соседними.

***Задача, в которой описывается устройство структурного типа граната. Помимо простых расчётов в ней есть необычный, но тоже простой, вопрос о спектре поглощения минералов со структурой граната.***

**№32. Чехия и Словакия, 2018**

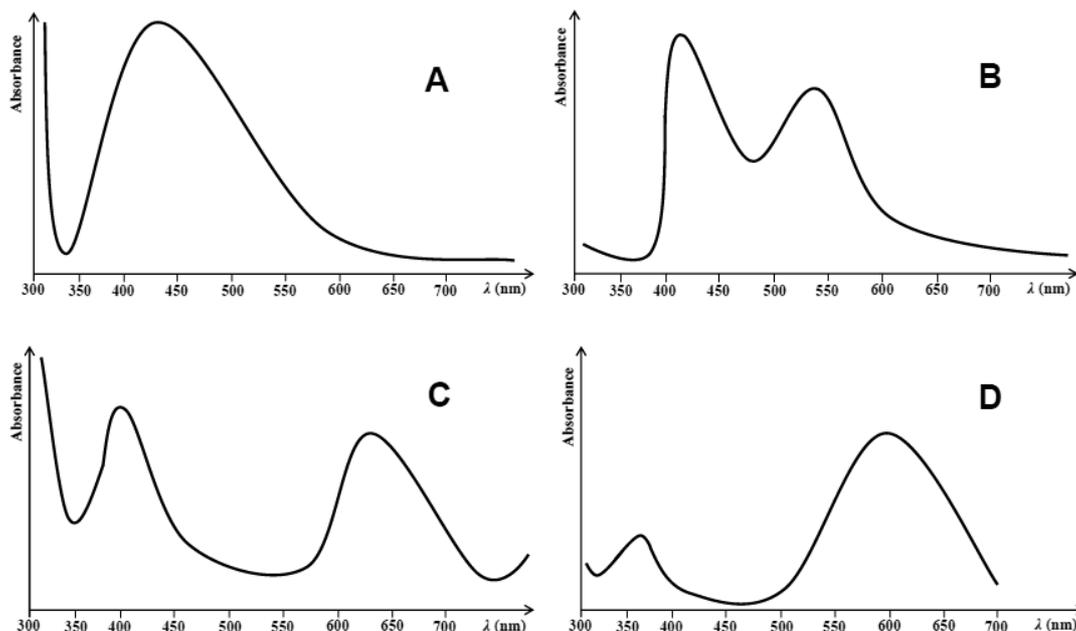
Богемский гранат (пироп) – это знаменитый чешский кроваво-красный полудрагоценный камень. Химический состав природных гранатов выражается общей стехиометрической формулой

$A_3B_2(SiO_4)_3$ , где A(II) – двухвалентный катион, B(III) – трёхвалентный катион. Гранаты имеют кубическую решётку, элементарная ячейка которой содержит 8 формульных единиц. Структура включает 3 типа многогранников: катион A(II) занимает додекаэдрическое положение (томсоновский куб – *прим. сост.*) и окружён восемью атомами O, катион B(III) занимает октаэдрическое положение (он окружён шестью атомами O), и Si(IV) окружён четырьмя атомами O, образующими тетраэдр. Самый распространённый гранат альмандин имеет формулу  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ . Параметр его кристаллической решётки  $a = 11,50 \text{ \AA}$ .

а) Рассчитайте теоретическую плотность альмандина.

Богемский гранат имеет состав  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Чистое соединение бесцветно, а цвет природных гранатов обусловлен хромофорами – катионами переходных металлов, замещающими исходные катионы вещества. Красный цвет богемского граната обусловлен следовыми количествами ионов Cr(III) в октаэдрических положениях и ионов Fe(II) в додекаэдрических положениях (*томсоновский куб. – Прим. сост.*). На рисунках ниже показаны упрощённые спектры поглощения четырёх окрашенных минералов – красного богемского граната, зелёного уваровита, синего сапфира и жёлто-оранжевого цитрина.

б) Укажите букву для спектра каждого минерала.



Андрадит является ещё одним минералом из группы гранатов. Его химическая формула  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Двойное замещение катионов – Ti(IV) на место Fe(III) в октаэдрическом положении и Fe(III) на место Si(IV) в тетраэдрическом положении – приводит к другому минералу – шорломиту. Его химический состав можно выразить формулой  $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_{2(\text{окт})}([\text{Si},\text{Fe}]_{(\text{тет})}\text{O}_4)_3$ .

в) Рассчитайте долю ионов Si(IV) в образце шорломита, которые должны быть замещены ионами Fe(III), если известно, что 5% ионов Fe(III) в октаэдрическом положении замещены на Ti(IV).

*Задача, в которой описывается устройство клатратного гидрата хлора и метана. Она обладает познавательной ценностью и содержит пункты с обычными кристаллохимическими расчётами.*

### **№33. Будапешт, 2008**

При пропускании газообразного хлора через воду при температуре, близкой к её температуре замерзания, может выпасть перистый зеленоватый осадок. Аналогичные осадки образуют и другие газы (метан, благородные газы). Эти вещества интересны тем, что в природе, как предполагают, есть большие запасы так называемых метангидратов, количественно сопоставимые с прочими запасами природного газа.

Все эти осадки имеют похожее строение. Молекулы воды при температуре чуть выше точки замерзания соединяются водородными связями в ажурный каркас. Молекулы газа стабилизируют этот каркас, заполняя сравнительно большие пустоты в структуре «водной» матрицы и формируя клатрат. У кристаллических клатратов хлора и метана структура одинаковая. Их главная черта – додекаэдры из 20 молекул воды. Элементарная ячейка кристалла может быть представлена как объёмно-центрированный куб, составленный из почти сферических додекаэдров. Додекаэдры соединены дополнительными молекулами воды, расположенными на гранях элементарной ячейки. На каждой грани находится две молекулы воды. Длина ребра элементарной ячейки 1,182 нм. В этой структуре есть пустоты двух типов. Первые

находятся внутри додекаэдров (A), и они слегка меньше размером, чем пустоты второго типа (B), которых 6 на каждую элементарную ячейку.

а) Сколько пустот типа А приходится на элементарную ячейку такого клатрата?

б) Сколько молекул воды в его элементарной ячейке?

в) Если каждая пустота содержит гостевую молекулу, каково отношение числа молекул воды к числу гостевых молекул?

г) Гидрат метана образует структуру в) при температуре 0–10 °С. Какова плотность этого клатрата?

д) Плотность гидрата хлора 1,26 г/см<sup>3</sup>. Каково отношение числа молекул воды к числу гостевых молекул в этом кристалле? Пустоты каких типов, скорее всего, заполнены в идеальной структуре гидрата хлора?

## Комментарии и ответы

### Точечные группы

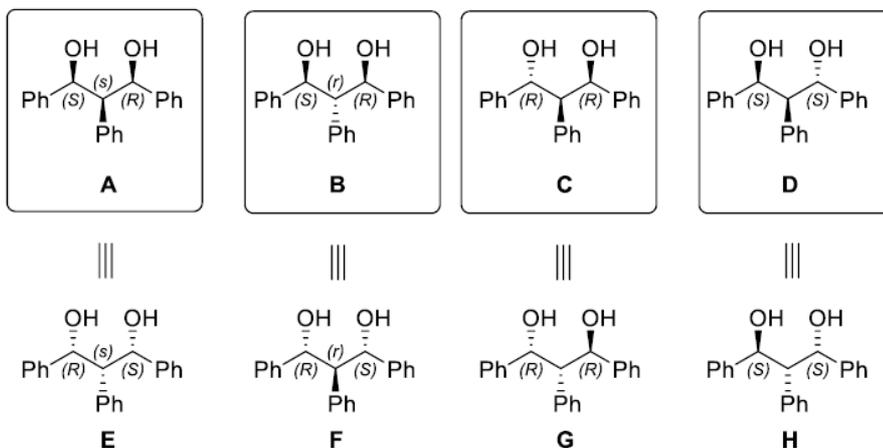
#### №1. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (1)

Ответы: а) нет, б) да, в) нет, г) да

#### №2. Стамбул, 2020, тренировочная задача (1)

Ответы:

а)



б) А и В, в) С и D

### **№3. Стокгольм, 1982**

Во-первых, поскольку порядок соединения атомов в этом комплексе меняться не может, у него есть только пространственные изомеры (геометрические и энантиомеры). Было бы гораздо проще, если бы лиганды были моно-, а не бидентатными. В этом случае у комплекса  $MA_3B_3$  геометрических изомеров два: граневый (одинаковые лиганды расположены в вершинах одной грани) и меридианальный (одинаковые атомы расположены по меридиану). Увеличится ли число изомеров, если лиганды сделать бидентатными?

Предположим, что в граневом изомере с монодентатными лигандами пару разносортных лигандов соединили мостиком. Тогда среди оставшихся четырёх вершин октаэдра две противоположны друг другу, и их нельзя соединить таким же мостиком. Единственный вариант – соединить попарно смежные вершины. Снова оценим граневый изомер. Если бидентатные лиганды симметрически эквивалентны, то точечная группа комплекса  $C_3$ . Такая симметрия предполагает хиральность, поскольку в средней категории симметрии точечные группы семейств  $C_n$  и  $D_n$  являются хиральными. Действительно, если каждый лиганд прикрепить к центральному атому «задом наперёд», то симметрия комплекса останется той же, но это будет другой энантиомер.

Аналогичным образом можно поступить с меридианальным изомером. Нетрудно убедиться, что, во-первых, такой геометрический изомер единственный, во-вторых, его симметрия  $C_1$ , что тоже предполагает два энантиомера.

**Ответы:** а) 2: граневый изомер, уже показанный на рисунке, и меридианальный, б) оба.

### **№4. Кембридж, 2009 (1)**

Очевидно, что, поскольку все вершины указанных в задании фигур симметрически эквивалентны, то  $MA_6$  и  $MA_5B$  во всех случаях существуют в виде единственного геометрического изомера. Кроме того, очевидно, что все такие изомеры зеркально-симметричны, поэтому ахиральны.

Гексагональная плоская структура зеркально-симметрична также во всех остальных случаях, поскольку плоскость шестиугольника является одновременно и зеркальной плоскостью. Это означает, что энантиомеров среди таких структур нет. Плоских структур  $MA_4V_2$  три (условно говоря, «орто-», «мета-» и «пара-»), структур  $MA_3V_3$  тоже три (с одинаковыми заместителями в условных положениях «1,2,3», «1,2,4» и «1,3,5»). Плоские структуры  $MA_4(C-C)$  и  $M(C-C)_3$  существуют в единственном числе, а структур  $MA_2(C-C)_2$  две («орто-» и «пара-»).

В тригонально-призматической структуре  $MA_4V_2$  лиганды В могут занимать две вершины одного основания призмы или две вершины разных оснований, причём в последнем случае – на одном или на разных боковых рёбрах. Всего получается три геометрических изомера. Первые два из них имеют зеркальную плоскость симметрии, а последний нет: его симметрия  $C_2$ , поэтому у него есть энантиомеры. В структуре  $MA_3V_3$  лиганды В могут лежать тоже в одном основании (есть зеркальная плоскость, структура ахиральна) или в разных основаниях: (I) есть вершины, принадлежащие одному боковому ребру; (II) таких вершин нет. В случае (I) структура имеет зеркальную плоскость симметрии и ахиральна, в случае (II) хиральна (симметрия  $C_1$ ). Изомеров состава  $MA_4(C-C)$  два, потому что C-C может занять или ребро в основании, или боковое ребро. Обе структуры ахиральны. Изомеров  $MA_2(C-C)_2$  четыре (по числу комбинаций занятых рёбер), но только у одного из них возможны энантиомеры (это случай, когда заняты непараллельные ребра разных оснований). Наконец, изомеров  $M(C-C)_3$  всего два, т.к. бидентатные лиганды занимают либо все боковые ребра, либо два параллельных ребра в основаниях и скрещивающееся с ними боковое ребро. И в том, и в другом случае структура имеет зеркальную плоскость симметрии.

Структуры октаэдрических комплексов с монодентатными лигандами всем известны: это цис- и транс- изомеры  $MA_4V_2$ , fac- и mer- (граневый и меридианальный) изомеры  $MA_3V_3$ , и все они ахиральны. У структуры  $MA_2(C-C)_2$  изомеров два: когда занятые ребра параллельны и когда они скрещиваются. Хирален только второй изомер (точечная группа  $C_1$ ). Наконец, у  $M(C-C)_3$  есть один геометрический изомер симметрии  $D_3$ , поэтому он хирален.

В качестве упражнения попробуйте самостоятельно определить не перечисленные здесь точечные группы оптически неактивных изомеров.

**Ответы:**

	Число предсказанных геометрических изомеров		
	Гексагональная плоская X	Тригонально-призматическая Y	Октаэдрическая Z
MA <sub>6</sub>	1	1	1
MA <sub>5</sub> B	1	1	1
MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	3	3*	2
MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>	3	3*	2
MA <sub>4</sub> (C-C)	1	2	1
MA <sub>2</sub> (C-C) <sub>2</sub>	2	4*	2*
M(C-C) <sub>3</sub>	1	2	1*

**№5. Стамбул, 2020 (1)**

Для решения задачи удобнее всего определить, сколько различных орбит точечной группы занимают атомы (для <sup>13</sup>C-ЯМР – атомы C, для <sup>1</sup>H-ЯМР – атомы H) в наиболее симметричной конфигурации молекулы. Например, в соединении **6** (точечная группа C<sub>s</sub>) пять симметрически независимых атомов углерода, следовательно, в спектре <sup>13</sup>C-ЯМР будет пять сигналов. Не нужно забывать, что у соединений **12** и **13** есть резонансные структуры, и что атомы H внутри метильной группы неразличимы.

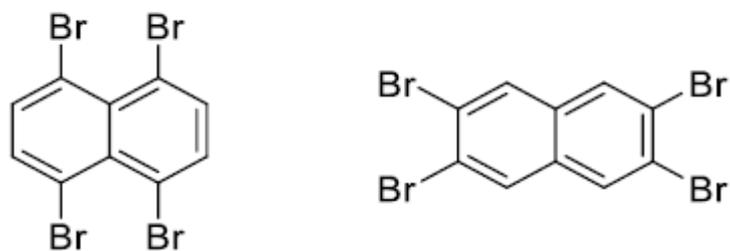
Более точно для определения эквивалентных атомов следует использовать не точечную группу молекулы, пусть и наивысшего порядка, а группу автоморфизмов, включающую все возможные перестановки эквивалентных атомов. Такие перестановки не обязательно являются преобразованиями симметрии точечной группы, и порядок группы автоморфизмов часто превышает порядок точечной группы. Например, у этана (D<sub>3h</sub> или D<sub>3d</sub>) порядок точечной группы равен 12, а порядок группы автоморфизмов 72.

**Ответы:** а) 5; 4; 4, б) <sup>13</sup>C-ЯМР: 4; 10, <sup>1</sup>H-ЯМР: 2; 5

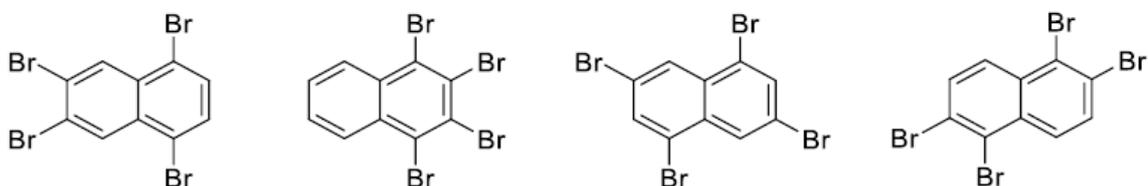
## №6. Стамбул, 2020, тренировочная задача (2)

Ответы:

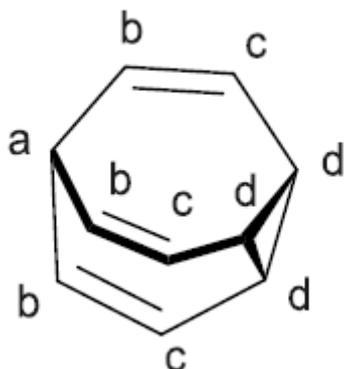
а)



б)



в) 4 сигнала (a, b, c и d)



## Шаровые упаковки

### №7. Афины, 2003

Строго говоря, сокращение ГЦК применимо не столько к упаковке, сколько непосредственно к кристаллической структуре, а соответствующая упаковка обычно именуется КПУ (кубическая плотнейшая упаковка).

Для расчёта числа атомов, приходящихся на элементарную ячейку кристалла, необходимо учитывать вклад в ячейку каждой

занятой атомом позиции. Атом, расположенный внутри ячейки, имеет вклад 1, на грани – 1/2, на ребре – 1/4 и в вершине – 1/8.

Плотность кристалла можно представить как отношение массы элементарной ячейки к её объёму. Масса ячейки складывается из масс приходящихся на ячейку атомов, и каждая из них равна  $M/N_A$  (г/моль/моль<sup>-1</sup> = г). В свою очередь, объём кубической ячейки очень просто выражается через длину ребра:  $V = a^3$ . Таким образом, зная плотность, можно рассчитать  $a$ .

Атомный радиус можно найти исходя из устройства элементарной ячейки. В частности, в ГЦК-ячейке касание шаров, составляющих кубическую трёхслойную упаковку, происходит вдоль диагонали грани. Учитывая, что длина граневой диагонали равна  $a$ , получается  $2R = a / 2$ .

**Ответы:** б) 4, в) 0,409 нм, г) 0,145 нм

### **№8. Кембридж, 2009 (2)**

**Ответы:** б)  $6,79 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>;  $1,31 \cdot 10^{-24}$  кг,  
в)  $3,28 \cdot 10^{-25}$  кг;  $6,01 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

### **№9. Пекин, 1995**

Задание аналогично пунктам в) и г) предыдущей задачи. Единственное отличие – «виртуальный» «усреднённый» атом. В качестве дополнительного упражнения попробуйте оценить металлические радиусы меди и цинка в отдельности, считая, что радиус цинка на 6 пм больше. Полученные результаты можно сверить с таблицей металлических радиусов.

**Ответ:**  $1,30 \cdot 10^{-10}$  м

### **№10. Стамбул, 2020 (2)**

**Ответы:** а)  $\text{Cu}_3\text{Pt}$ , в) 12,97 г/см<sup>3</sup>

### **№11. Накхонпатхом, 2017**

**Ответ:** могут,  $|\Delta R| / R_{\text{Fe}} \times 100 = 2,42$

## №12. Монреаль, 1997

Необходимо отметить, что ферромагнитное  $\alpha$ -Fe при  $769^\circ\text{C}$  (точка Кюри) переходит в  $\beta$ -Fe, тоже с ОЦК-структурой. И, вообще говоря,  $\alpha$ -Fe тетрагональное: в его структуре есть особое направление.

В ОЦК-ячейке  $\alpha$ -железа касание шаров происходит вдоль объёмной диагонали, длина которой  $a$ . Поэтому  $2R = a / \sqrt{2}$ . При  $1250\text{ K}$  в структуре  $\gamma$ -железа с ГЦК-ячейкой касание шаров происходит по-другому, однако радиус атома такой же, что позволяет рассчитать параметр ячейки, а затем и плотность  $\gamma$ -железа, но только без учёта теплового расширения.

Чтобы узнать число атомов углерода в элементарной ячейке мартенсита, нужно определить его состав:  $\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{C}) = 95,7/56 : 4,3/12 = 4,75 : 1$ . Учитывая, что в ячейке 2 атома железа, число атомов углерода в ней равно  $2/4,75 = 0,42$ . С учётом этого нетрудно рассчитать и плотность мартенсита.

**Ответы:** а)  $1,241 \cdot 10^{-8}$  см, б)  $8,572$  г/см<sup>3</sup>, в)  $0,42$ , г)  $8,228$  г/см<sup>3</sup>

## №13. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (1)

Для ответа на вопрос з) нужно принять, что формируется плотнейшая шаровая упаковка с коэффициентом  $0,7405$ .

**Ответы:** а) 5, б)  $66,7\%$ ;  $1309$  см<sup>3</sup>, в)  $1,667$  см, г) 15; 105,  
д)  $51,8\%$ ;  $1891$  см<sup>3</sup>, е) 18; 90, ж)  $44,4\%$ ;  $2182$  см<sup>3</sup>,  
з)  $74,05\%$ ;  $1019$  см<sup>3</sup>

## Компактные бинарные структуры

### №14. Токио, 2010

Вообще говоря, у задачи нет нескольких совершенно необходимых условий. Так, в сфалерите  $\text{ZnS}$  анионы и катионы тоже по отдельности образуют ГЦК-мотив. Поэтому однозначно ответить на вопрос о координационных числах и полиэдрах лишь исходя из этого условия проблематично.

Исходя из обсуждённых выше задач о ГЦК-ячейке, в элементарной ячейке NaCl находится по 4 иона каждого сорта. Катионы внедрены между ближайшими друг к другу анионами. Центры этих позиций окружены шестью анионами. Если считать, что Cl<sup>-</sup> занимает вершины и середины всех граней элементарной ячейки, то Na<sup>+</sup> оказывается в серединах всех рёбер и в центре ячейки. Противоионы соприкасаются вдоль ребра, таким образом,  $R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = a/2$ . Заметим, что плотнейшая упаковка хлорид-ионов в действительности нарушена, анионы между собой не соприкасаются, поэтому для расчёта параметра ячейки необходимы радиусы обоих ионов, а не только хлорид-аниона.

**Ответы:**

а) Число ионов	Na <sup>+</sup> = 4	Cl <sup>-</sup> = 4
Координационное число	Na <sup>+</sup> = 6	Cl <sup>-</sup> = 6

б)  $2,14 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>

**№15. Стамбул, 2020, тренировочная задача (3)**

*Ответы:* 562,5 пм; 182,3 пм

**№16. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (2)**

*Ответы:* а) 1,49 Å, б) да

**№17. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (3)**

*Ответы:* а) 7,58 г/см<sup>3</sup>, б)  $y = 1 - 1/2x$ , в) 0,16

**№18. Киль, 2004**

Таблица в условии задачи чрезвычайно любопытна. Каждый упомянутый в ней структурный тип характеризуется упаковкой анионов с пустотами определенной формы, в которых находятся катионы (BN – плоско-треугольные пустоты, ZnS – тетраэдрические, NaCl – октаэдрические, CsCl – кубические). Вообще говоря,

гексагональный BN – ковалентная структура, но позволительно вести речь об аналогичном идеализированном структурном типе ионного соединения.

В действительности катионы во всех случаях мешают соприкосновению анионов друг с другом, а размер соответствующей пустоты задаёт нижнюю границу допустимых значений радиуса катиона. Верхней же границей является радиус более крупной пустоты, и структура при таком размере катиона имеет возможность перестроиться в другой структурный тип. В качестве дополнительной тренировки попробуйте вывести радиусы перечисленных типов пустот через радиус шара упаковки.

**Ответ:** тип NaCl

### **№19. Мумбаи, 2001**

На диаграмме зависимости энергии кристалла от отношения ионных радиусов абсцисса растёт в направлении справа налево. Несмотря на такой неудобный вид, понятно, что энергия перестаёт меняться при маленьких значениях радиуса катиона  $r_+$  относительно радиуса аниона  $r_-$ . Контакты между какими ионами при этом перестают меняться? Очевидно, что как только катион уменьшился до размера, при котором несжимаемые шары-анионы пришли в соприкосновение, дальнейшее уменьшение размера катиона не приведёт к изменению расстояний между центрами ионов, а значит, сила ионных связей и энергия кристалла тоже не будут меняться. Наоборот, «раздвигание» анионов катионами сравнительно большого радиуса будет изменять все межионные расстояния, от чего и наблюдается рост энергии кристалла в сторону положительных значений. Таким образом, изменение энергии ограничивают только шары-анионы, и верный ответ – 2.

Как видно на той же диаграмме, энергетический «зазор» между структурами NaCl и CsCl начинает уменьшаться с ростом  $r_+/r_-$ . Наибольшее значение этого отношения для перечисленных в задании бромидов наблюдается у RbBr, и именно он при изменении внешних условий будет претерпевать фазовый переход скорее остальных бромидов.

Как следует из предыдущего абзаца, энергия кристалла со структурным типом CsCl перестанет меняться, когда  $r_+$  станет меньше, чем размер занятой катионом пустоты. В типе CsCl анионы образуют простую кубическую кладку, следовательно, в ней пустоты кубические. Если поместить внутрь кладки катион, точно соответствующий размеру кубической пустоты, то противоионы будут касаться друг друга вдоль объёмной диагонали кубической ячейки:  $r_+ + r_- = a$ , при этом сами анионы соприкасаются вдоль ребра:  $2r_- = a$ . С помощью простых преобразований легко получить, что  $r_+/r_- = 0,732$ .

Для расчёта межплоскостного расстояния для отражений нужно воспользоваться формулой Брэгга–Вульфа:  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ . Параметр элементарной ячейки рассчитывается через найденное значение  $d$  по формуле, приведённой в условии задачи.

Вопрос о числе соседей вокруг катиона калия в зависимости от степени удалённости не так прост, как может показаться на первый взгляд. Очевидно, что в структуре KCl в первой координационной сфере у катиона шесть соседей-анионов, расположенных по вершинам октаэдра. Вторая координационная сфера насчитывает уже 12 соседей-катионов, образующих совместно с исходным катионом ГЦК-мотив и расположенных по вершинам кубооктаэдра. Наконец, третьими по удалённости будут опять анионы, отстоящие от исходного катиона на половину объёмной диагонали элементарной ячейки и сами образующие куб. Длины контактов с ионами первой, второй и третьей координационной сфер, соответственно, равны  $a/2$ ,  $a$  и  $a$ . Подставив значение  $a$ , полученное в предыдущем пункте задачи, легко рассчитать данные для заполнения представленной в условии таблицы.

Наименьшее возможное значение угла отражения  $\theta$  отвечает, согласно формуле Брэгга–Вульфа, наибольшему межплоскостному расстоянию  $d$ , которое должно соответствовать самому «ближнему» отражению (отражению с наименьшими индексами). Погасания в ГЦК-структуре в условии задачи сообщают очень важную информацию: самое «ближнее» непогашенное отражение имеет

индексы 111. Можно рассчитать  $d_{111}$  для кубической решётки с уже известным параметром  $a$  и из формулы Брэгга–Вульфа узнать  $\theta_{111}$ .

**Ответы:** а) 2, б) RbBr, в) 0,732, г) 628 пм,

д)

2-й ближайший сосед			3-й ближайший сосед		
Число соседей	Знак заряда	Расстояние, пм	Число соседей	Знак заряда	Расстояние, пм
12	+	444	8	-	544

е)  $\theta_{111} = 12,2^\circ$

### **Структуры с ковалентными связями**

#### **№20. Чехия и Словакия, 2018, тренировочная задача (4)**

**Ответы:** а) 5,26 г/см<sup>3</sup>, б) 0,09 Å

#### **№21. Тбилиси, 2016**

С учётом позиций атомов А и В состав элементарной ячейки –  $A_2B_4$ , поэтому В – это Cu. Атомы В образуют ГЦК-мотив: это наглядно видно, если переместить начало координат из А в В. Атомы А сами по себе образуют ОЦК-мотив. В бинарном ионном соединении отношение координационных чисел ионов всегда равно обратному отношению индексов в формульной единице. Поэтому, если  $KЧ(Cu) = 2$  (что хорошо видно на рисунке), то  $KЧ(O) = 4$ .

Наличие степени окисления +2 у некоторых атомов меди означает, что точно такая же доля меди (I) в кристалле отсутствует, поскольку этого требует общая электронейтральность. Поэтому вакансий тоже 0,2%, или 0,4% на каждые 2 атома меди в простейшей формуле.

**Ответы:** а) Cu: В, В: ГЦК; А: ОЦК,  $KЧ(В) = 2$ ;  $KЧ(А) = 4$ ,

б) O–O 369,8 пм; Cu–O 184,9 пм; Cu–Cu 301,9 пм,

в) 6,106 г/см<sup>3</sup>, г)  $x = 0,004$

## №22. Будапешт, 2008, тренировочная задача

**Ответы:** а)  $KЧ(S) = 1+3$  (искажённый тетраэдр), б) 541,8 пм,  
в)  $\rho = (8 \cdot M(S) + 8 \cdot M(Fe)/y) / N_{\text{Ав}}^3 = (2,679 + 4,667/y) \text{ г/см}^3$   
или  $\rho = (4y \cdot M(S) + 4 \cdot M(Fe)) / N_{\text{Ав}}^3 = (2,332 + 1,339y) \text{ г/см}^3$ ,  
г)  $y = 2,04; 5,014 \text{ г/см}^3$

## №23. Москва, 2013

Для ответа на вопрос а) требуется знать, сколько шестиугольников приходится на 1 атом углерода. Каждому атому смежны 3 шестиугольника, но каждый шестиугольник принадлежит 6 атомам углерода, т.е. на 1 атом приходится  $3/6$  шестиугольника. Также нужно учесть, что адсорбция возможна на обеих сторонах слоя, поэтому общую площадь шестиугольников необходимо умножить на два.

В пункте б) каждая молекула азота окружена 6 не занятыми азотом шестиугольниками, но каждый незанятый шестиугольник окружён 3 занятыми. Таким образом, на один занятый шестиугольник приходится 2 незанятых, и занята  $1/3$  шестиугольников. Следовательно, на 1 атом углерода приходится  $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$  молекулы  $N_2$ .

**Ответы:** а)  $2590 \text{ м}^2/\text{г}$ , б)  $0,39 \text{ г}$ ;  $0,34 \text{ л}$

## **Квазибинарные и тернарные структуры**

## №24. Накхонпатхом, 2017, тренировочная задача (2)

**Ответы:** а)  $\text{CaTiO}_3$ ,  
б) 4 октаэдрических; 8 тетраэдрических,  
в) октаэдрические

## №25. Гронинген, 2002

Несмотря на длинное условие, ответ задачи очень простой. Гетеровалентный изоморфизм, превративший благородную шпинель в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со смешанной степенью окисления марганца, сам по себе не влечёт какого-либо обращения структуры. Поэтому координация

атомов в этой структуре такая же, как в структуре благородной шпинели.

**Ответ:**  $KЧ(Li) = 4$ ;  $KЧ(Mn) = 6$

### **№26. Кенсандо, 2006**

В любой плотнейшей шаровой упаковке, составленной из шаров одинакового радиуса, на один шар приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрических пустоты. В структуре шпинели на каждую элементарную ячейку приходится четыре шара упаковки (оксид-анионы), поэтому число октаэдрических пустот в ячейке тоже равно четырём.

В нормальной шпинели  $AB_2O_4$  атомы А занимают  $1/8$ , или 12,5%, тетраэдрических пустот, т.к. на формульную единицу приходится 8 тетраэдрических пустот и только один атом А. В обращённой шпинели общая доля занятых пустот такая же.

**Ответы:** а) 4, б) 12,5%

### **№27. Стамбул, 2020, тренировочная задача (4)**

$$m(O) = 24,724 - 6,538 - 11,786 = 6,400 \text{ (г)}$$

$$n(O) = 0,4 \text{ моль}$$

$$n(AB_2O_4) = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{соли А}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$M(\text{соли А}) = 29,746 / 0,1 = 297,46 \text{ (г/моль)}$$

$$M(A) = 6,538 / 0,1 = 65,38 \text{ (г/моль)} - \text{это Zn}$$

$$297,46 - 65,38 = 232,06 \text{ (г/моль)} = n \times M(H_2O) + 2 \times M(NO_3^-)$$

$$n = 6$$

$$\text{Аналогично } M(B) = 58,93 \text{ (г/моль)} - \text{это Co}$$

**Ответы:** а)  $[Zn(H_2O)_6](NO_3)_2$  и  $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$ , б)  $6,224 \text{ г/см}^3$

### **№28. Вашингтон, 2012**

В этой задаче предполагается такой же, как в задаче 10, расчёт по формуле Брэгга–Вульфа для нахождения  $d$  для самого «ближнего» отражения. Однако в отличие от ГЦК-ячейки, дающей погасания за счёт центрировки, элементарная ячейка данной структуры

примитивная. В связи с этим самые «ближние» отражения здесь – 100, 010 и 001. В орторомбической структуре они не эквивалентны, и наибольшему  $d$  отвечает направление вдоль наибольшего ребра ячейки ( $c$ ), и индексы этого отражения 001 ( $d_{001} = c$ ).

**Ответы:** а) Cu, O, Ba, Y (сверху вниз), б)  $c = 1187$  пм;  $a = 396$  пм,  
в)  $5,90$  г/см<sup>3</sup>

### **Соли с протяжёнными анионами, водные льды и клатраты**

#### **№29. Париж, 2019 (1)**

Подсказка: объём элементарной ячейки  $V = abc \times \sin\beta$ .

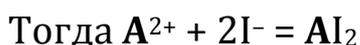
**Ответ:**  $y = 4$ .

#### **№30. Париж, 2019 (2)**

По кристаллографическим данным можно рассчитать, что  $M(\text{пироморфита}) = 1356$  г/моль. Тогда для реакции было взято  $1 / 1356 = 7,375 \cdot 10^{-4}$  моль минерала.

$$n(\text{KI}) = 1,224 / 166 = 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

$$n(\text{A}) : n(\text{I}^-) = 5 \times 7,375 \cdot 10^{-4} / 7,37 \cdot 10^{-3} = 1 : 2$$



$$M(\text{осадка}) = 1,700 / 3,688 \cdot 10^{-3} = 461 \text{ (г/моль)}$$

$$M(\text{A}) = 461 - 2 \times M(\text{I}^-) = 207 \text{ г/моль}$$

$$\text{A} = \text{Pb}$$

$$M(\text{B}) = 1356 - 5 \times 207 - 3 \times 95 = 36 \text{ г/моль}$$

$$\text{B} = \text{Cl}$$

**Ответ:**  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

#### **№31. Москва, 2007**

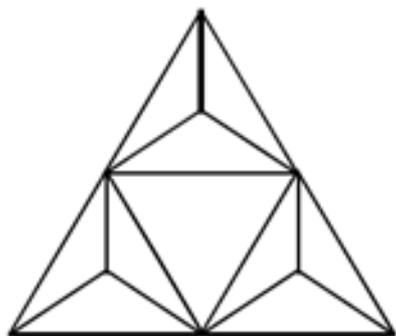
Кремнекислородные тетраэдры в структурах силикатов могут соединяться вершинами. Если бы три тетраэдра были изолированы друг от друга, их суммарный состав был бы равен не  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ , а  $[\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{12-}$ . Это означает, что  $12 - 9 = 3$  атома O являются точками

«стыковки» тетраэдров. С учётом того, что у пары соединённых тетраэдров не может быть больше одной общей вершины (иначе они соединены, как минимум, одним ребром) есть только один вариант возможной структурной формулы  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  (см. рис. ниже).

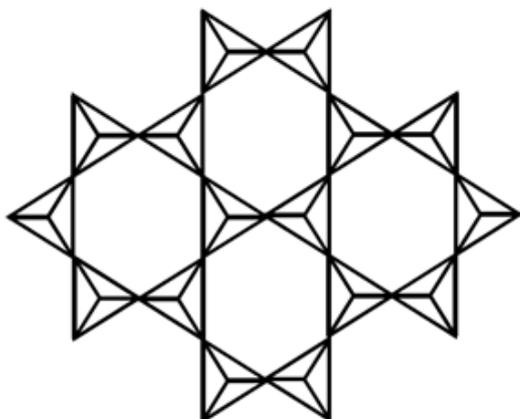
В последнем пункте задачи, наиболее сложном, для нахождения структуры кремнекислородного мотива  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  можно воспользоваться тем, что на один атом Si здесь приходится  $10/4 = 2,5$  атома O. Если  $x$  – число атомов O, принадлежащих ровно одному тетраэдру, а  $y$  – число атомов O, принадлежащих сразу двум тетраэдрам, то  $x + 1/2y = 2,5$ , при этом  $x + y = 4$ . Поэтому  $x = 1$ ,  $y = 3$ . Если считать все тетраэдры в таком структурном мотиве симметрически эквивалентными, то каждый тетраэдр соединяется с соседями тремя вершинами, и может образоваться слоистая структура (см. рис. ниже).

**Ответы:** а)  $n = 6$ , б) 3 O,

в)



г)



### №32. Чехия и Словакия, 2018

Ответы: а)  $4,35 \text{ г/см}^3$ , б) BCDA, в) 3,33%

### №33. Будапешт, 2008

На элементарную ячейку описанного в условии задачи клатрата приходится 2 додекаэдра из молекул воды. У каждого додекаэдра – 20 вершин, и ещё сказано, что есть по 2 молекулы воды на каждой грани ячейки, итого  $20 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 1/2 = 46$  молекул воды в одной ячейке. Если заполнить все пустоты типа А и типа В гостевыми молекулами, то их окажется в  $46/8 = 5,75$  раз меньше, чем молекул воды.

Плотность клатрата однозначным образом связана с составом и объёмом его элементарной ячейки. В последнем пункте задачи спрашивается, сколько молекул хлора, в среднем, приходится на одну ячейку, если известна плотность клатрата. Из расчёта массы элементарной ячейки получается, что в ней содержится примерно 5,98 молекул хлора. Все эти молекулы помещаются в пустоты типа В.

**Ответы:** а) 2, б) 46, в) 5,75, г)  $0,962 \text{ г/см}^3$ , д) 7,68; все В

### Литература

1. Ed. A. Sitora, The Competition Problems from the International Chemistry Olympiads, Vol. 1 (1968-1988). Bratislava: IUVENTA, 2008.
2. Ed. A. Sitora, The Competition Problems from the International Chemistry Olympiads, Vol. 2 (1989-2008). Bratislava: IUVENTA, 2009.
3. Ed. A. Sitora, The Competition Problems from the International Chemistry Olympiads, Vol. 3 (2009-2013). Bratislava: IUVENTA, 2014.
4. 40<sup>th</sup> IChO, Preparatory Problems, Budapest, 2008.
5. 47<sup>th</sup> IChO, Theoretical Examination, Baku, 2015.
6. 48<sup>th</sup> IChO, Theoretical Problems, Tbilisi, 2016.
7. 49<sup>th</sup> IChO, Preparatory Problems, Nakhon Pathom, 2017.
8. 49<sup>th</sup> IChO, Theoretical Problems, Nakhon Pathom, 2017.
9. 50<sup>th</sup> IChO, Preparatory Problems, Slovakia & Czech Rep., 2018.
10. 50<sup>th</sup> IChO, Theoretical Problems, Slovakia & Czech Rep., 2018.
11. 51<sup>th</sup> IChO, Preparatory Problems, Paris, 2019.
12. 52<sup>th</sup> IChO, Preparatory Problems, Istanbul, 2020.
13. 52<sup>th</sup> IChO, Theoretical Problems, Istanbul, 2020.

*Учебное издание*

**Кристаллохимические вопросы  
на международной химической олимпиаде**

*Учебно-методическое пособие*

Составитель А.М. Банару

---

Подписано в печать 07.02.2022.  
Формат 60x84/16. Объём 3,25 п.л.  
Печать офсетная. Бумага офсетная.  
Тираж 200 экз.

Отпечатано в типографии «Белый ветер»  
Москва, ул. Щипок, д. 28