

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Некоторую внутрикомплексную соль можно синтезировать по следующей методике. К водной суспензии, содержащей 10.92 г оксида d -металла (Me_2O_n) добавили концентрированную H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При этом выделилось 0.8960 л (н.у.) CO_2 и образовался зеленый раствор вещества **X**. Через 2 часа вещество **X** превратилось в **Y**, раствор стал синим и к нему добавили 24.00 г органического вещества **HL**. Полученный раствор нейтрализовали содой, и из него выделились сине-зеленые кристаллы внутрикомплексной соли **Z** (30.21 г; выход 95.00 %). Кристаллы полностью растворили в 1000 г CHCl_3 (криоскопическая константа $K_{\text{крио}} = 4.900 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$) и установили, что Δt кристаллизации составляет $0.5587 \text{ }^\circ\text{C}$. Некоторые характеристики соли **Z** приведены в таблице.

Соль	Содержание ω , масс. %				Длина связи, нм		Валентный угол	
	Me	C	O	H	Me-O ₁	Me-O ₂	O ₁ -Me-O ₁	O ₁ -Me-O ₂
Z		45.28	30.19		1.97	1.57	180°	

1. Установите формулу оксида металла.
2. Расшифруйте **HL**, L^- , **Z**.
3. Опишите состав **X** и **Y** в зеленом и синем растворе.
4. Напишите уравнения реакций при синтезе **Z**.
5. Заполните пропуски в таблице.
6. Приведите структурные формулы **Z**, **HL**, L^- .
7. Приведите полную формулу, по которой можно вычислить $[\text{H}^+]$ кристаллизации **Z** (концентрация соды C , константы диссоциации угольной кислоты K_1 и K_2 , ионное произведение воды K_W).
8. Оцените pH кристаллизации, если раствор соды содержал 21.20 г соли в 125.0 мл раствора, общий объём был в 4 раза больше объёма раствора соды, $K_1 = 4.27 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.68 \cdot 10^{-11}$.

Задача 2

При пропускании газообразного аммиака в теплый (50°C) раствор 12.356 г дихлорида серы в CCl_4 выпал светло-желтый осадок. После фильтрации и промывания водой масса осадка уменьшилась на 12.83 г. Из полученной смеси осторожным нагреванием в вакууме возогнали 3.686 г золотисто-оранжевых кристаллов вещества **A** – соединения серы и азота. Раствор 1.106 г **A** в 127.2 мл CCl_4 замерзает при -23.89°C ($\rho_{\text{CCl}_4} = 1.58 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{крист}} = -23^{\circ}\text{C}$, $K_{\text{крио}} = 29.8 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$). Гидролиз 9.216 г **A** в 20%-ном растворе NaOH дает бесцветный прозрачный раствор. При добавлении к нему избытка разбавленной H_2SO_4 выпадает 1.604 г мелкодисперсного бледно-желтого осадка. Соединение **A** весьма неустойчиво, при нагревании или механическом воздействии происходит его разложение. Длительное выдерживание **A** даже при $t \approx 100^{\circ}\text{C}$ приводит к реакции, единственным результатом которой является вещество **B** цвета бронзы, не растворимое ни в воде, ни в органических растворителях, обладающее металлической проводимостью.

- Определите химическую формулу вещества **A**.
 - Укажите строение молекулы **A** (все расстояния составляют $d(\text{S-N}) = 0.161 \text{ нм}$, $d(\text{S-S}) = 0.259 \text{ нм}$, $d(\text{N-N}) = 0.274 \text{ нм}$, все атомы азота, в отличие от атомов серы, лежат в одной плоскости).
 - Запишите уравнение химической реакции синтеза **A**.
 - Запишите уравнение реакции взаимодействия **A** с NaOH .
 - Какие знаки имеют $\Delta_f H^{\circ}$ и $\Delta_f S^{\circ}$ реакции образования **A** из простых веществ?
 - При каких условиях возможен прямой синтез **A** из простых веществ?
 - Запишите формулу **B**.
 - Какой тип гибридизации имеет атом азота в молекуле **B**?
 - Укажите форму молекулы **B**.
 - Соединения серы и азота крайне реакционноспособны. «Островками стабильности» являются соединения, содержащие плоские циклы – результат, например, следующих реакций **A** (запишите их уравнения):
 - с сохранением цикла: $\text{A} + \text{SbF}_5 \xrightarrow{\text{SO}_2} [\text{A}]^{n+} \dots +$
 - с изменением цикла: $\text{A} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} [\text{S}_4\text{N}_3]^{m+} \dots$
- с) Предскажите формулы плоских циклических молекул (ионов) с 3 и 5 атомами S. (Указание: воспользуйтесь аналогией с соответствующими углеводородами).

Задача 3

Комплексные соединения с нехарактерной степенью окисления металла **Me** обычно получают из соли **A** реакциями замещения лигандов. Для синтеза **A** MeCl_n (16.21 г) растворяли в этиловом спирте, насыщенном HCl , и электролизом получали неустойчивый пурпурный раствор MeCl_{n-1} . К последнему быстро добавляли пиридин (Py , 4.746 г), который прореагировал с хлоридом в мольном соотношении 1:1 с увеличением количества HCl в растворе на 0.18 моль. Из водного раствора выделили красный нейтральный комплекс **B**, растворили его в 35%-ном водном спирте, а затем получили осадок **A** по схеме:



При этом кислотность раствора практически не изменилась. Считайте, что все стадии синтеза **A** прошли количественно, при расчетах используйте четыре значащие цифры в атомных массах.

1. Выведите формулу для расчета $A(\text{Me})$, г/моль, расшифруйте металл и хлориды.
2. Установите формулу **B**, если комплекс диамагнитен, а расстояние **Me – Me** в нем почти как в металле.
3. Установите соотношение между кислотной и основной формами Py в растворе при синтезе **A** по схеме (1), если $K_a(\text{PyH}^+) = 6.09 \cdot 10^{-6}$, а $\text{pH} = 2.37$.
4. Расшифруйте коэффициент a и соль **A**, если комплекс парамагнитный ($\mu = 1.94$).
5. Напишите уравнения реакций синтеза **B** из MeCl_n .
6. Изобразите структурные формулы MeCl_n , **B** и аниона соли **A** и укажите гибридизацию **Me** в них.
7. Вычислите спиновый магнитный момент μ_S и объясните его отличие от экспериментального μ .