

### Задача 1

Газ **А** продувают сквозь вертикальную трубку с увлажнённым хлоридом калия (удобно следить за ходом реакции по резкой поверхности раздела в трубке – зоны окрашены в цвета газа **А** и продукта реакции **Б**. **Б** легко реагирует с дымящей на воздухе жидкостью **В**, в результате чего образуется единственный продукт – твёрдая соль **Г**.

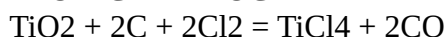
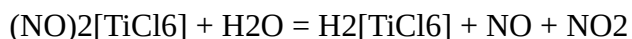
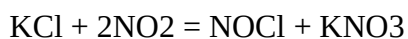
При гидролизе соли **Г** из раствора выделяются газ **А**, газ **Д** и соединение **Е** (содержащее металл **Ж**).

При действии озона на газ **А** может быть получено неустойчивое твердое соединение **З**, реагирующее с жидкостью **В** с образованием твёрдой соли **И**. Побочным продуктом является неустойчивое соединение **К**, родственное соединению **Б**.

1. Определите все вещества и напишите уравнения упомянутых реакций, если известно, что массовая доля металла **Ж** в соли **Г** составляет 14,94%, а в соли **И** – 16,19%.
2. Запишите уравнения гидролиза соли **И**.
3. Предложите способы синтеза веществ **Б** (исходя из **Д**) и **В** (исходя из **Е**).

Решение:

**А** - NO<sub>2</sub>, **Б** - NOCl, **В** - TiCl<sub>4</sub>, **Г** - (NO)<sub>2</sub>[TiCl<sub>6</sub>], **Д** - NO, **Е** — TiO<sub>2</sub>, **Ж** - Ti, **З** - N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, **И** - Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, **К** — (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[TiCl<sub>6</sub>]



### Задача 2

Один из старых способов получения вещества **А** состоял в следующем. Порошок металла **М** растирали с кристаллами неметалла **Н** в присутствии небольшого количества воды. Полученный продукт **Б**, содержащий 14.17% **М** по массе, кипятили с раствором соды. Образовавшийся черный порошок **В** отфильтровывали, и раствор выпаривали, получая кристаллы **А** в виде кристаллогидрата, содержащие 68.26% **Н** по массе.

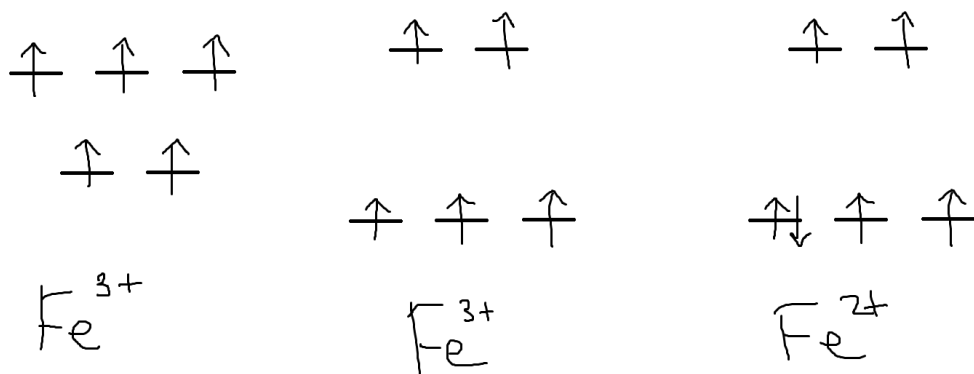
1. Расшифруйте схему превращений. Напишите уравнения реакций.
2. Опишите строение вещества **В**. Укажите спиновое состояние атомов металла **М** в нем. Как сочленены координационные полиэдры атомов **М**?

Решение:

**А** - KI, **М** - Fe, **Н** - I<sub>2</sub>, **Б** - Fe<sub>3</sub>I<sub>8</sub>, **В** — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**В** — шпинель: атомы кислорода образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы железа занимают тетраэдрические и октаэдрические пустоты в ней (1 атом Fe в тетр пустоте, 2 - в окт).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - обращенная шпинель: ион Fe<sup>2+</sup> находится в октаэдрической пустоте. Ионы O<sup>2-</sup> - лиганды слабого поля, поэтому спиновое состояние такое:



В шпинели координационные тетраэдры и октаэдры сочленены вершинами

### Задача 3

Имеются растворы двух средних солей А и Б, одна из которых окрашивает пламя в фиолетовый цвет. Массовая доля соли в каждом из растворов составляет 20%. При постоянном перемешивании к 32,5 г раствора А медленно прилили 48,4 г раствора Б. При этом выделилось 2,65 г газа, который при давлении 99,0 кПа и температуре 20С занял объем 1,49 л. Одновременно образовался осадок В, который отфильтровали, промыли и прокалили. Масса красного порошка Г после прокалки 3,19 г. Фильтрат соединили с промывной водой и подкислили азотной кислотой. Выделился тот же газ, что и при сливании А и Б, однако объем его составил 1/6 прежнего. При добавлении к жидкости раствора нитрата серебра выпал белый осадок. Когда медленно, при перемешивании к 138 г раствора Б прибавили 32,5 г раствора А, то в конечном счете образовалось столько же порошка Г, как и в первом случае, однако, газ не выделялся. Установите формулы солей А и Б.

Объясните, почему во втором случае газ при сливании растворов не выделялся.

Приведите уравнения всех описанных выше химических реакций.

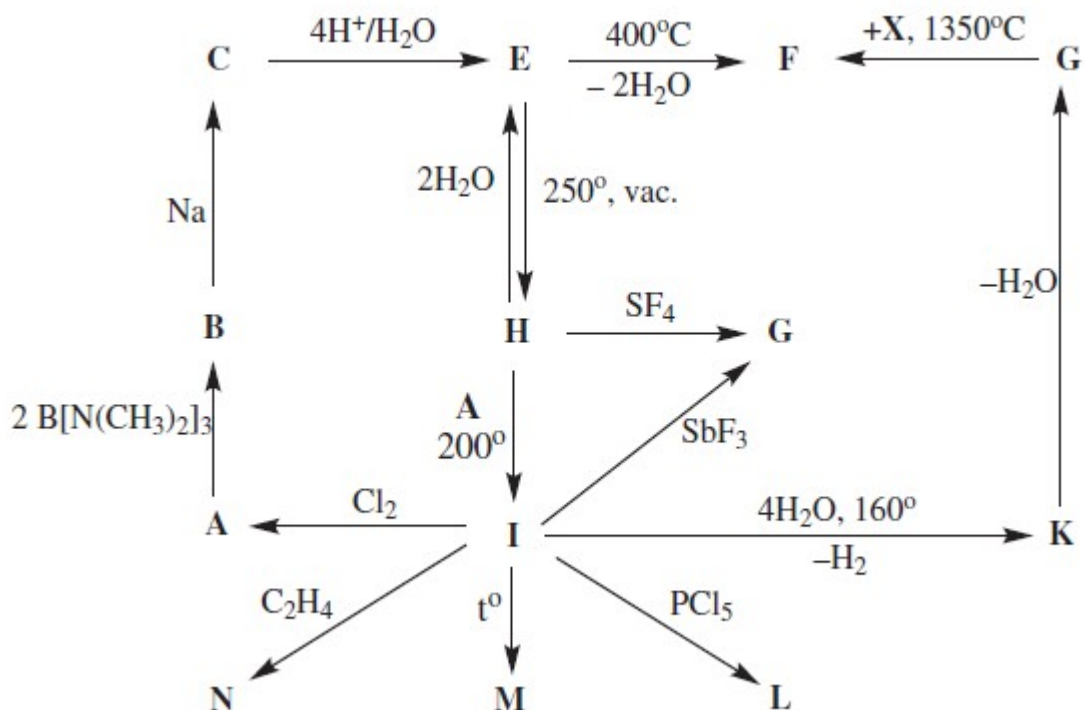
Как изменятся результаты первого сливания, если производить его быстро, без перемешивания?

Решение:

А -  $\text{FeCl}_3$ , Б -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , В -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Г -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Задача 4

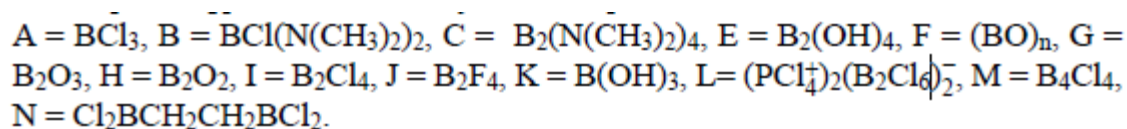
Расшифруйте следующую схему:



Соединение **A** - галогенид **X**, содержащий 9,21% **X**. Буквами обозначены вещества, в состав которых входит элемент **X**.

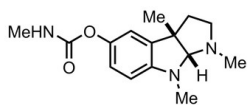
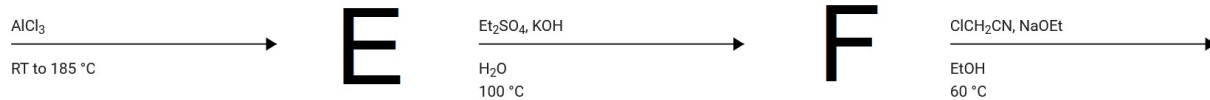
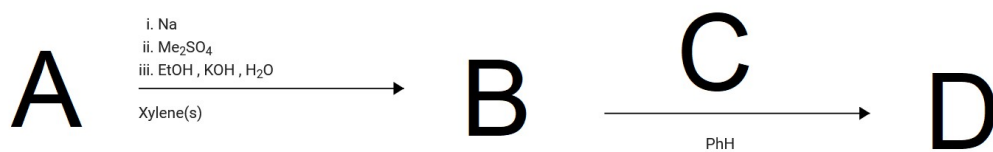
- Какой галоген входит в **A**?
- Установите формулу вещества **X**.
- Определите все остальные соединения, обозначенные на схеме буквами.

Решение:

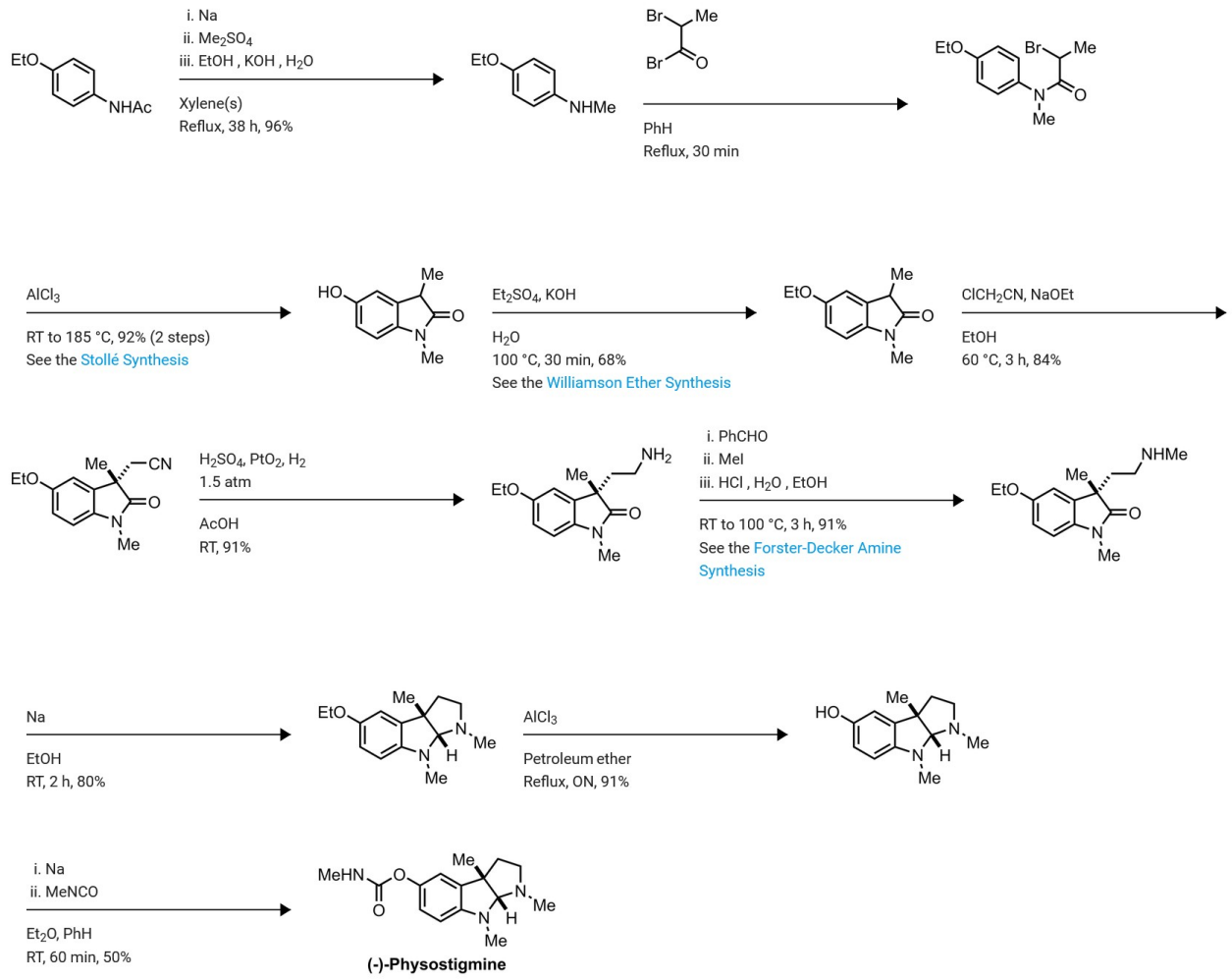


### Задача 5

Расшифруйте схему превращений и укажите недостающий реагент

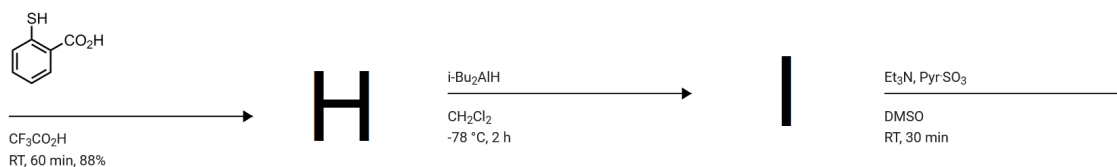
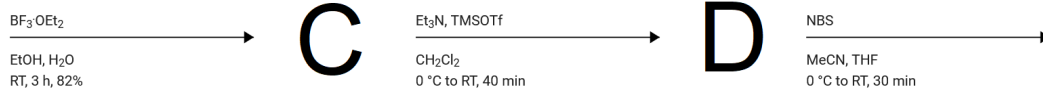
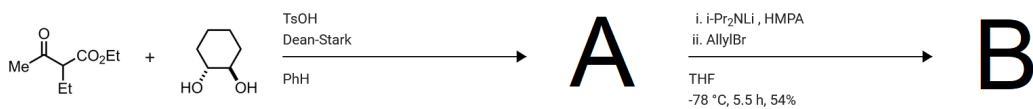


Решение:

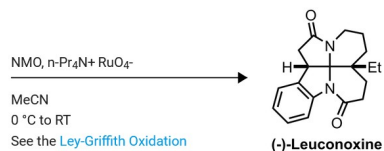
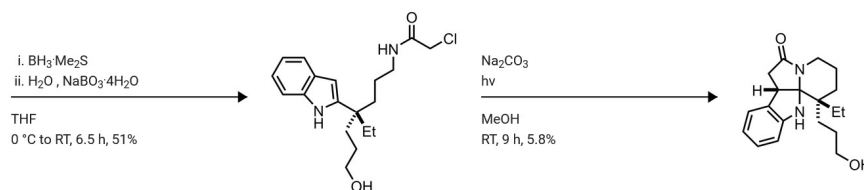
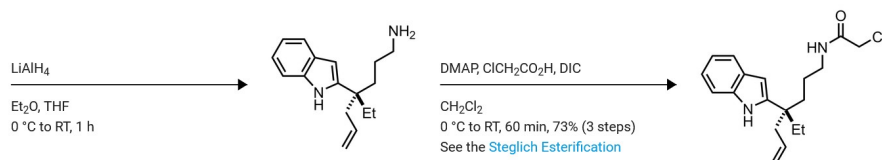
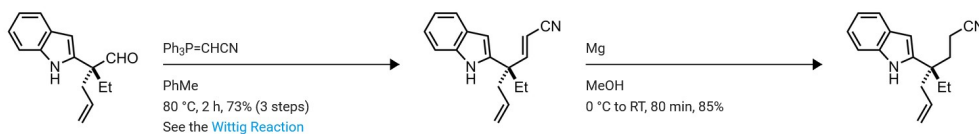
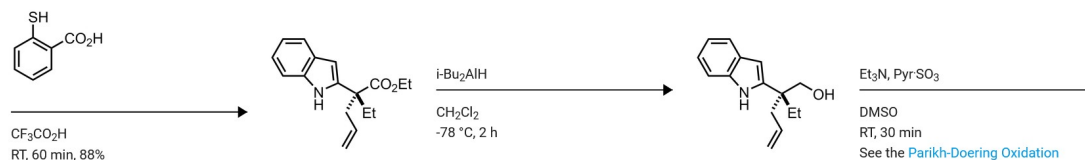
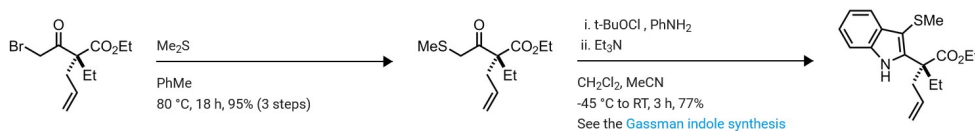
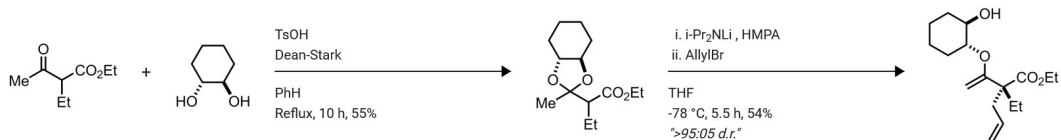


## Задача 6

Расшифруйте схему превращений



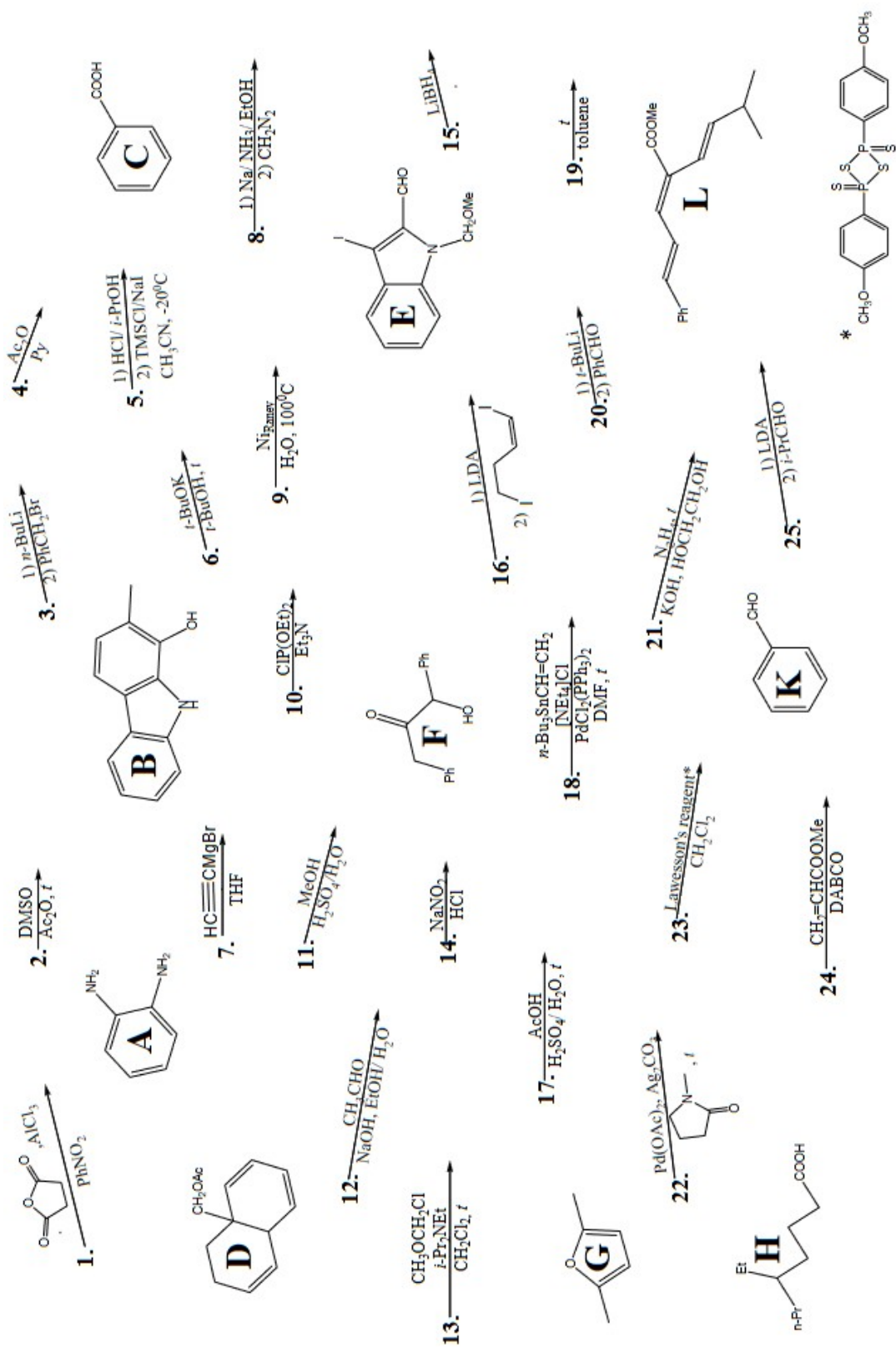
# Решение:



## Задача 7

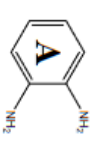
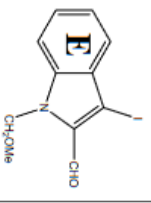
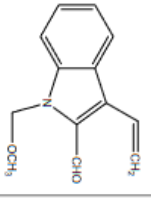
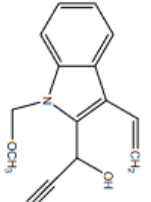
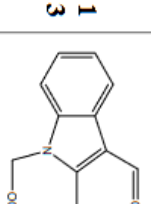
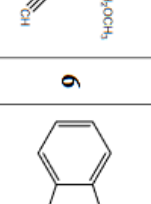
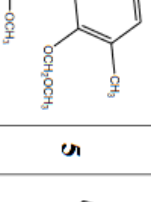
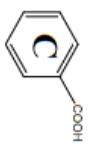
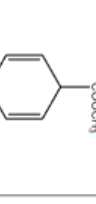
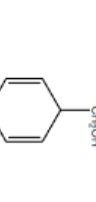

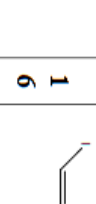
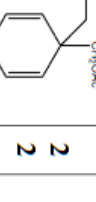
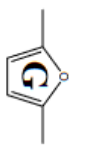
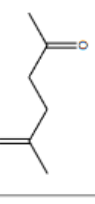
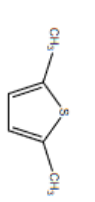
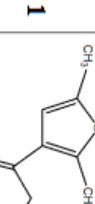
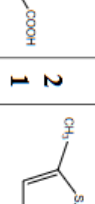

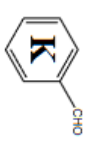
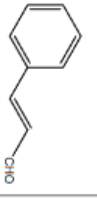
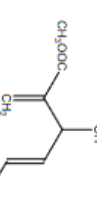
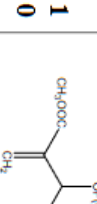
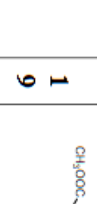
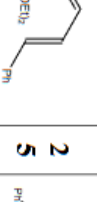
Восстановите схемы пяти пятистадийных синтезов.

(буквами обозначены структуры исходных веществ и конечных продуктов)



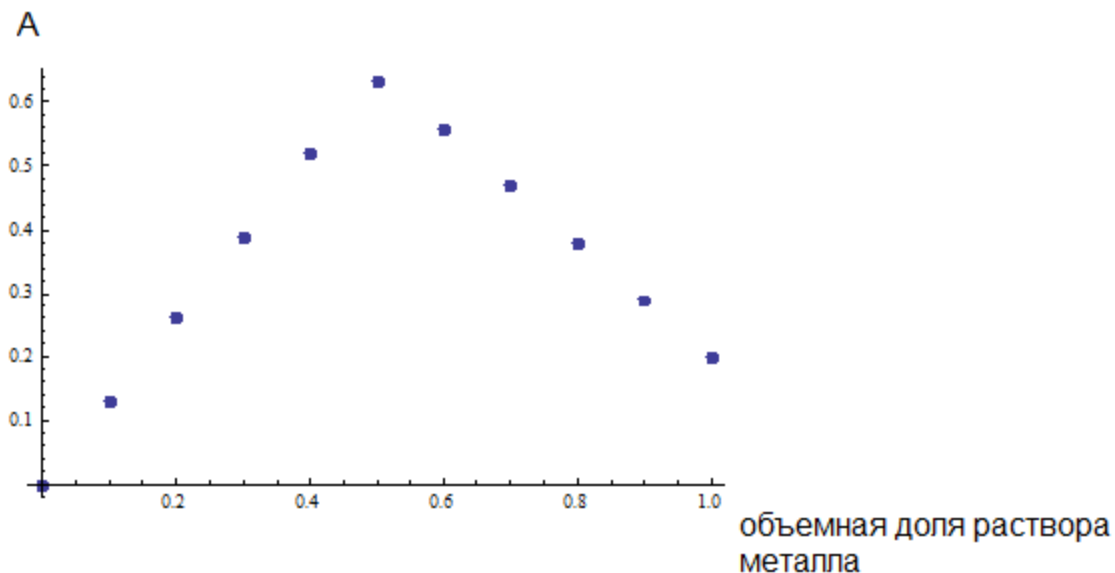


Решение:

	<b>Исходное вещество</b>	<b>№</b>	<b>ПРОДУКТ I СТАДИИ</b>	<b>№</b>	<b>ПРОДУКТ II СТАДИИ</b>	<b>№</b>	<b>ПРОДУКТ III СТАДИИ</b>	<b>№</b>	<b>ПРОДУКТ IV СТАДИИ</b>	<b>№</b>	<b>Конечный продукт</b>
	<b>8</b>	<b>1</b>		<b>7</b>		<b>1</b>		<b>6</b>		<b>5</b>	
	<b>8</b>	<b>1</b>		<b>1</b>		<b>4</b>		<b>1</b>		<b>2</b>	
	<b>1</b>	<b>7</b>		<b>2</b>		<b>1</b>		<b>2</b>		<b>1</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>2</b>		<b>4</b>		<b>1</b>		<b>9</b>	

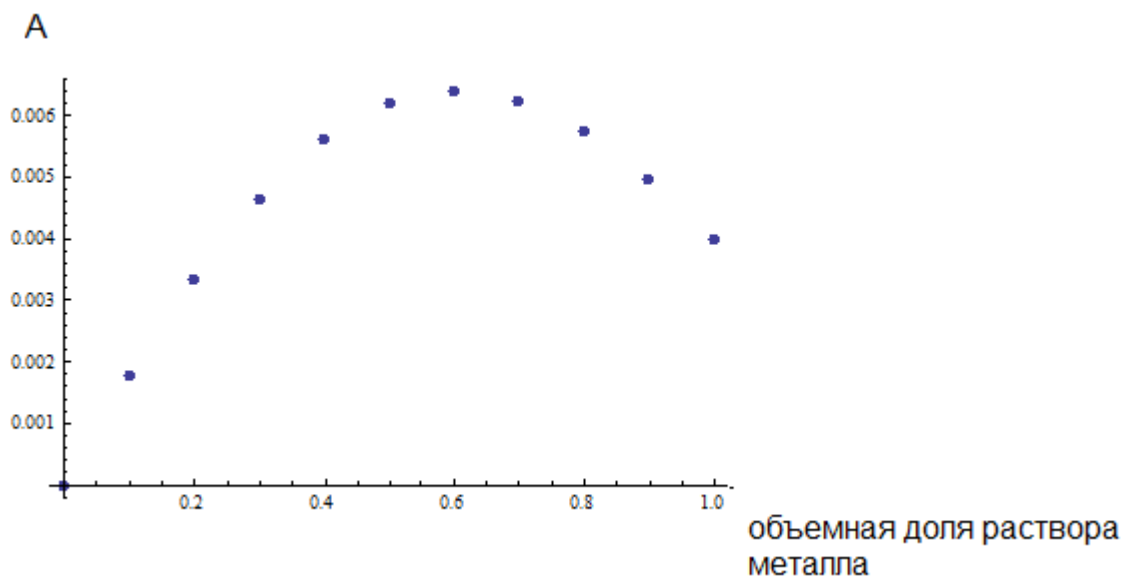
### Задача 8

Равновесие образования комплекса металла М с лигандом L изучали с помощью метода Джобса. Так, в одной из серий эксперимента брали 0.01 М раствор нитрата металла М и 0.01 М раствор лиганда L и смешивали в пропорциях 10:0, 9:1, 8:2 и т.д. За концентрацией образующегося комплекса следили с помощью спектрофотометрического метода. На рисунке ниже приведены значения оптической плотности раствора в зависимости от объемной доли раствора металла в конечном растворе.



1. Определите состав образующегося комплексного соединения, считая, что оно единственно.
2. Рассчитайте молярный коэффициент экстинкции комплекса. Оптический путь в растворе был равен 1 см.

На рисунке ниже приведен график с результатами аналогичного эксперимента, но проведенного с растворами лиганда и ионов металла другой концентрации - 10 мкМ. Длина кюветы в данном случае была равна 20 см.



3. Оцените константу устойчивости образующегося комплекса.

Решение:

1) Состав 1:1, т. е. ML

2) При объемах 5 мл и 5 мл в растворе присутствует только ML с концентрацией 0.005 M. Поэтому  $\epsilon(\text{ML}) = 0.64/0.005 = 128$  л/моль/см

3) Из первой серии экспериментов можно определить молярный коэффициент экстинкции ионов M, который равен  $\epsilon(\text{M}) = 0.2/0.01 = 20$  л/моль/см. При соотношении металл-лиганд 1:1 имеем:

A = 0.0062, общие концентрации лиганда и металла равны 5мкM, поэтому получаем систему уравнений:

$$20(128[\text{ML}] + 20[\text{L}]) = 0.0062$$

$$[\text{ML}] + [\text{L}] = 5 \cdot 10^{-6}$$

Отсюда  $[\text{ML}] = 1.94$  мкM,  $[\text{M}] = 3.06$  мкM. Отсюда  $[\text{L}] = 3.06$  мкM. Константа устойчивости:

$$\beta = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}] = 2.07 \cdot 10^4$$