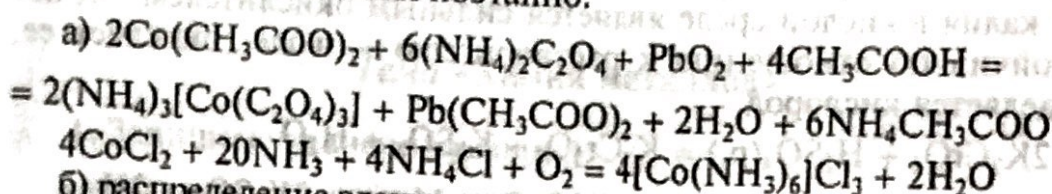


4. Выполним задания поэтапно:



б) распределение электронов на расщепленных d -орбиталях центрального атома комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ показано на рис. 41.

в) $F([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{12}{5}\Delta_o - 2P = 149,6 \text{ кДж};$

$F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = \frac{2}{5}\Delta_o'' = 86,0 \text{ кДж};$

$F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = \frac{4}{5}\Delta_o'' = 85,6 \text{ кДж};$

г) термодинамическая устойчивость комплексов коррелирует с ЭСКП: $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$, так как $F([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) > F([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$.

Аналогично имеем $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) \geq K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$;

д) $\mu = \sqrt{n(n+2)}$; для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - \mu = 0$; для $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} - \mu = 4,9 \text{ м. Б.};$ для $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} - \mu = 3,87 \text{ м. Б.};$

е) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (рис. 42).

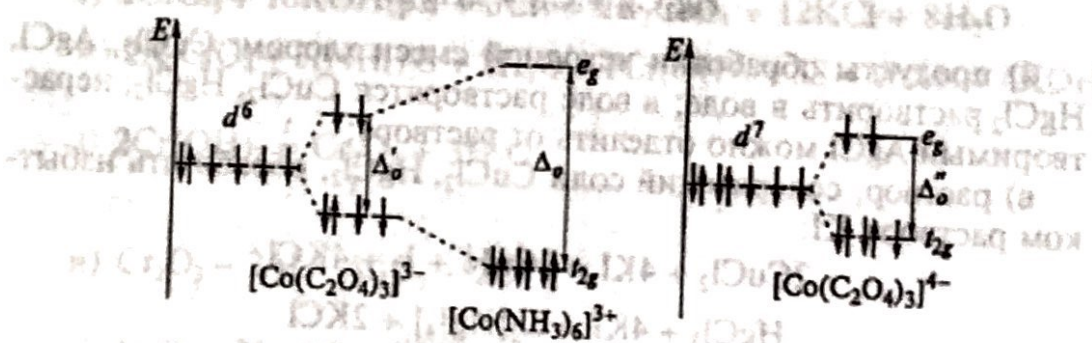


Рис. 41. Распределение электронов по расщепленным d -орбиталям центрального атома для комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$

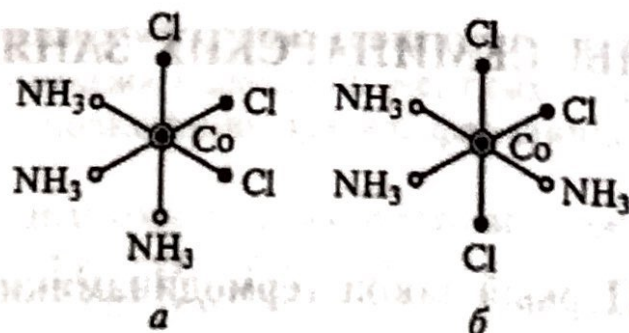
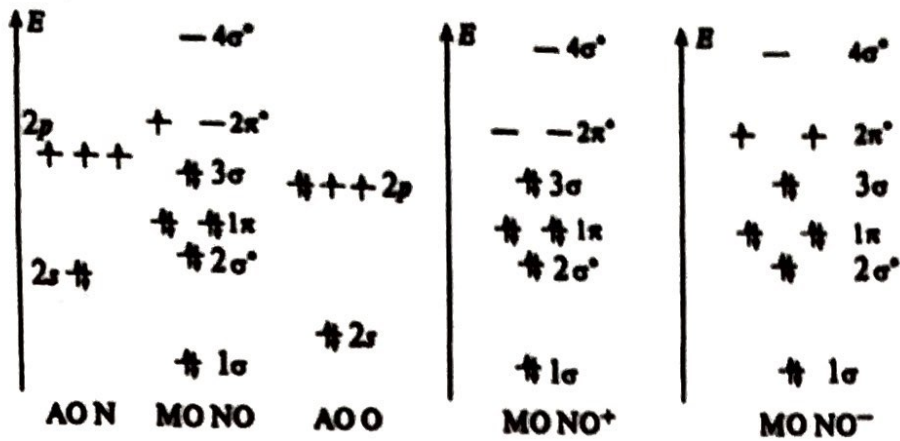


Рис. 42. Гран (а) и ос (б) изомеры комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

Задача 2

1.2.13. а, 1)



2)

	NO ⁺	NO	NO ⁻
Кратность связи	3	2,5	2

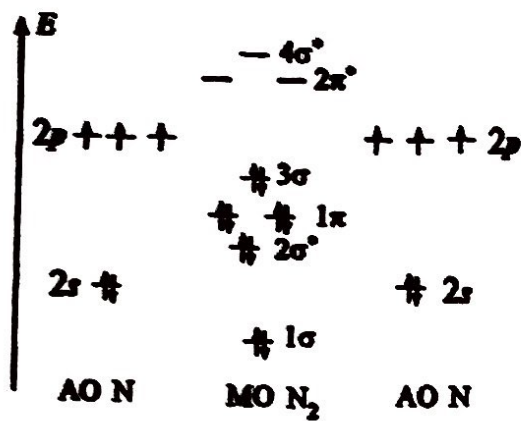
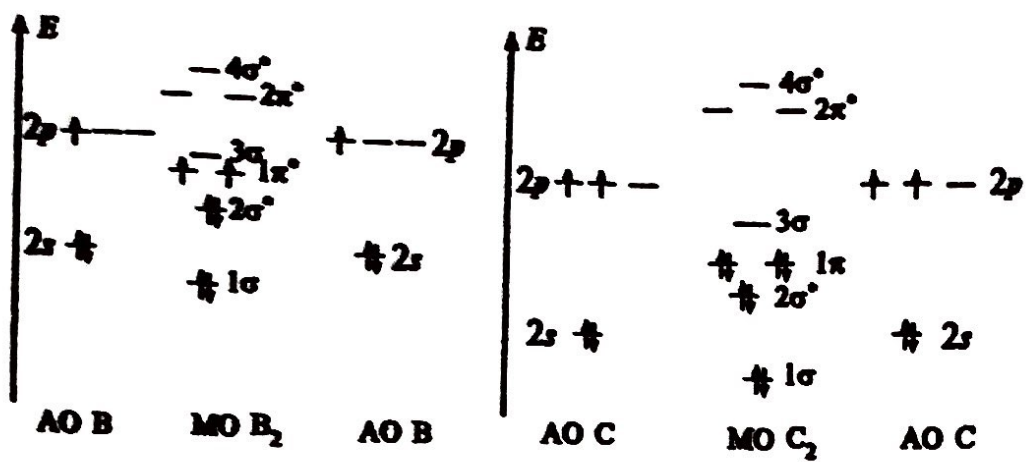
3) Чем больше кратность связи, тем меньше межатомные расстояния (для сходных по составу частиц).

4) Парамагнитны те частицы, в которых есть неспаренные электроны, т. е. NO, NO⁻.

5) Для сходных по составу частиц чем больше d (чем меньше кратность связи), тем меньше прочность связи, т. е.

$$E(\text{NO}^+) > E(\text{NO}) > E(\text{NO}^-)$$

6, 1)



Разность $E(2s) - E(2p)$ увеличивается при переходе от В к N, величины $E(2s)$ и $E(2p)$ уменьшаются при переходе от В к N.

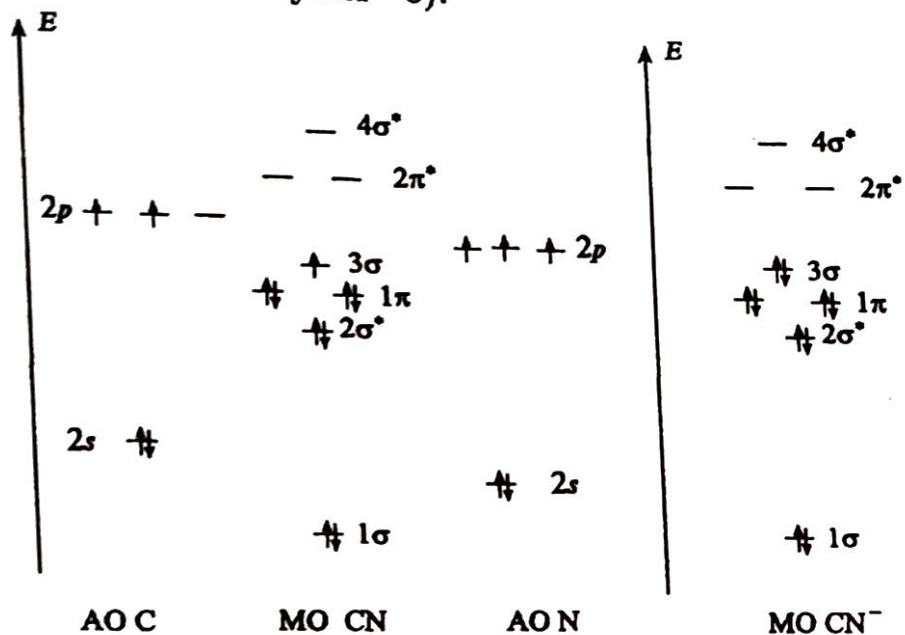
2)

	B_2	C_2	N_2
Кратность связи	1	2	3

4) Парамагнитна молекула B_2 .

5) $E(N_2) > E(C_2) > E(B_2)$.

в, 1) МО C_2 — см. пункт б).



Разность $E(2s) - E(2p)$ увеличивается при переходе от С к N, величины $E(2s)$ и $E(2p)$ уменьшаются при переходе от С к N.

2)

	C_2	CN	CN^-
Кратность связи	2	2,5	3

3) Чем больше кратность связи, тем меньше межатомные расстояния (для сходных по составу частиц).

4) Парамагнитна молекула CN .

5) $E(CN^-) > E(CN) > E(C_2)$.

3.3.5.17. 1) Если ряд Латимера представлен данными, соответствующими переходам от больших степеней окисления к меньшим, то к диспропорционированию неустойчивы соединения в тех степенях окисления, у которых значение потенциала справа меньше значения потенциала слева (см. 3.3.5.1): в кислой среде — MnO_4^{2-} , Mn^{3+} ; в щелочной — MnO_3^- .

2) Выделение водорода металлическим марганцем из воды термодинамически возможно в любой среде, но предпочтительнее в кислой (при $\text{pH} = 0$), так как для последней E_r° больше.

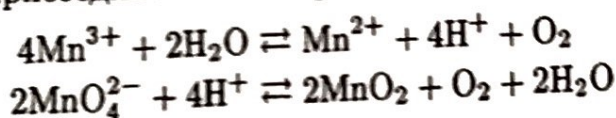
Для $\text{pH} = 0$:

$$E_r^\circ = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = 0 - (-1,18) = 1,18 \text{ В}$$

Для $\text{pH} = 14$:

$$E_r^\circ = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ[\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}^0] = \\ = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059 \text{ pH} - E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = -0,059 \cdot 14 + 1,51 = 0,68 \text{ В}$$

3) Термодинамически неустойчивы к восстановлению водой при $\text{pH} = 0$ соединения или ионы в тех степенях окисления, у которых E° реакции присоединения электрона $> 1,228 \text{ В}$:



4) При $\text{pH} = 14$:

$$E^\circ(\text{O}_2/2\text{OH}^-) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,059 \text{ pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 14 = 0,402 \text{ В}$$

$$E^\circ[\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2] = -0,25 \text{ В} < E^\circ(\text{O}_2/2\text{OH}^-)$$

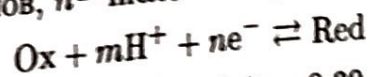
Следовательно, $E_r^\circ > 0$, реакция окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ кислородом при $\text{pH} = 14$ идет самопроизвольно.

Предлагается самостоятельно определить возможный конечный продукт этой реакции, используя свои знания термодинамики.

5) Для расчета ОВП переходов при $\text{pH} = 7$ надо использовать формулу

$$E(\text{pH} = 7) = E^\circ(\text{pH} = 0) - 0,059(m/n)\text{pH}$$

где m — число протонов, n — число электронов в полуреакции



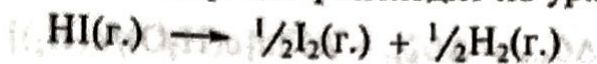
а) $E(\text{Mn}/\text{MnO}_2) = -E(\text{MnO}_2/\text{Mn}) = 0,39 \text{ В};$

б) $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2) = -E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = -0,40 \text{ В};$

в) $E[\text{MnO}_4^-/\text{Mn}(\text{OH})_2] = 0,82 \text{ В};$

г) $E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,13 \text{ В}.$

3. Разложение иодоводорода происходит по уравнению



Если $p_{\text{общ}} = 1$ атм, а равновесное давление $p(\text{I}_2) = 0,086$ атм, то $p(\text{H}_2) = 0,086$ атм, тогда $p(\text{HI}) = 1 - 2 \cdot 0,086 = 0,828$ атм. Следовательно, при $T_1 = 600$ К константа равновесия реакции составит

$$K_1 = \frac{p(\text{H}_2)^{1/2} p(\text{I}_2)^{1/2}}{p(\text{HI})} = \frac{0,086}{0,828} = 0,104.$$

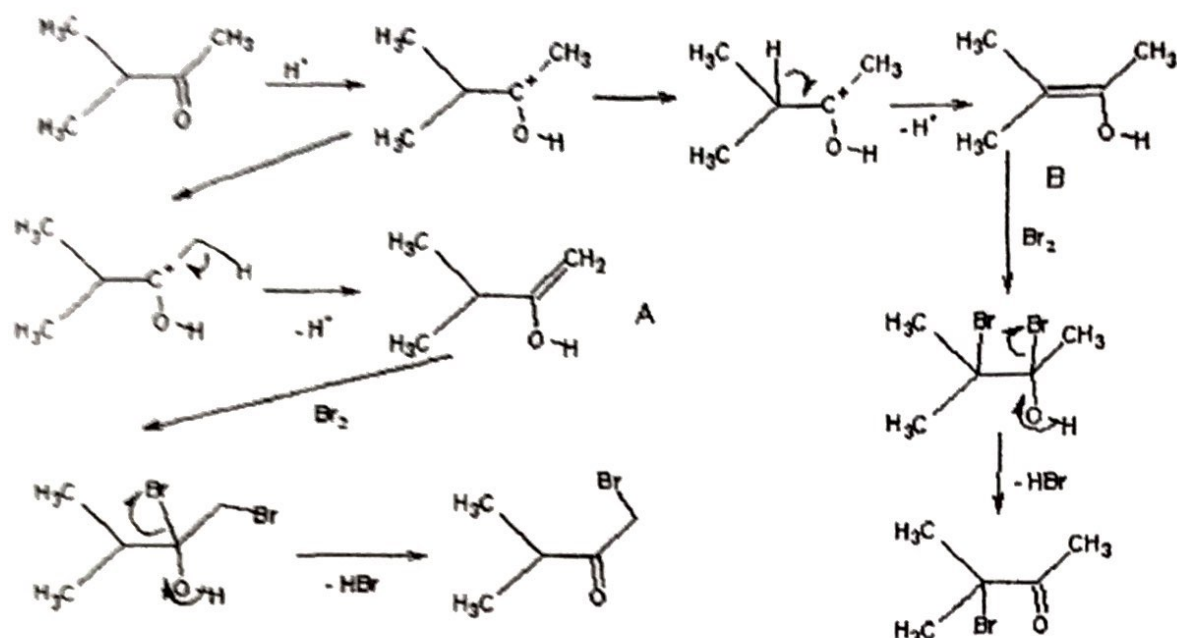
Проводя такой же расчет при $T_2 = 700$ К получим $K_2 = 0,120$. Тогда среднее значение $\Delta_r H^\circ$ можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,31 \ln \frac{0,104}{0,120}}{\frac{1}{700} - \frac{1}{600}} = 4\,994 \text{ Дж.}$$

Поскольку в этой реакции количество газообразных веществ не меняется $p(\text{I}_2) = \frac{1}{2}\alpha p_{\text{общ}}$, степень диссоциации HI будет равна 0,172.

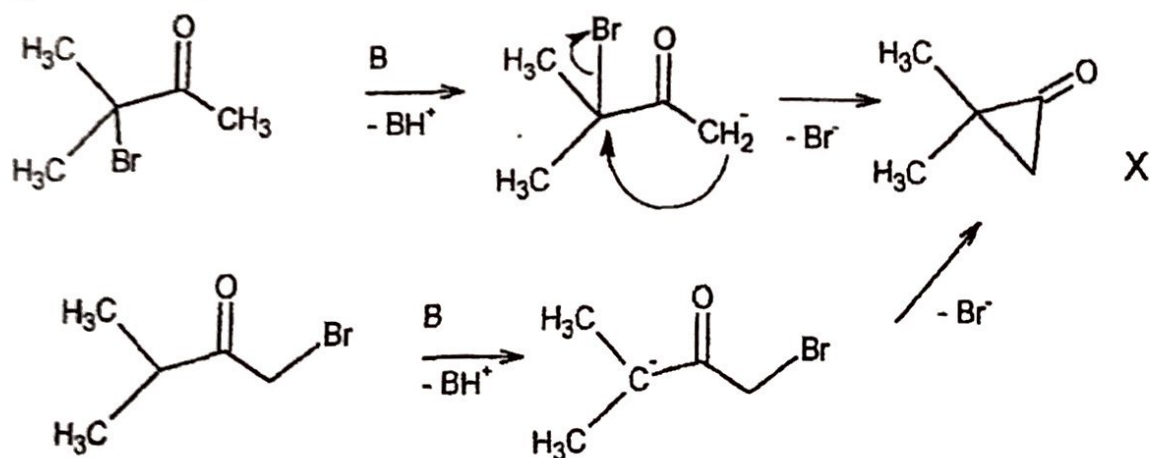
По той же причине степень превращения не зависит от давления и $K = \frac{1}{2}\alpha/(1 - \alpha)$ следовательно состав реакционной смеси не изменится.

Решение. Первая стадия превращения – галогенирование карбонильных соединений в кислой среде протекает через промежуточное образование енола. Примерный механизм превращения:



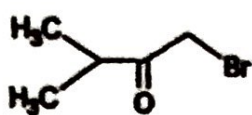
Поскольку в приведенном примере возможно образование двух различных енолов, приводящих в конечном случае к разным галогенокарбонильным соединениям, то следует ожидать два пути их образования и, соответственно, два продукта.

При обработке щелочью оба бромпроизводных образуют один и тот же продукт, причем, судя по ПМР-спектру, все протоны данного вещества алкильные. Наиболее вероятна схема, при которой осуществляется внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения с образованием трехчленного цикла – она, во-первых, более вероятна (особенно в том случае, когда имеет место механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения при третичном атоме углерода), а во-вторых, в случае межмолекулярного процесса, вероятнее всего, образовывались бы разные продукты для двух бромпроизводных. Механизм раскрытия образовавшегося трехчленного цикла выглядит следующим образом:

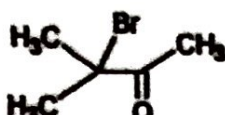


Ответ:

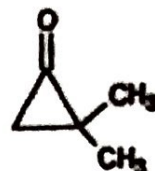
1)



A



B



X

2) Бромирование идет преимущественно по третичному атому углерода, т.к. промежуточно образующийся енол более устойчив.

3)

