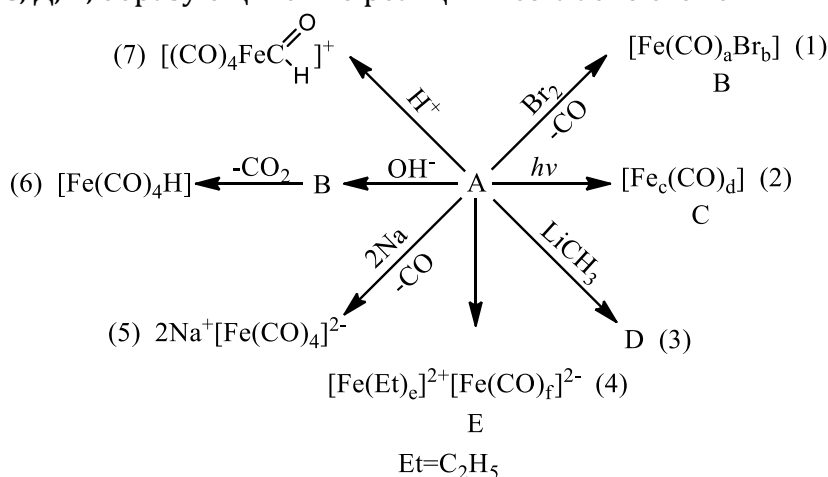


бесцветную легколетучую жидкость. Состав тетракарбонила никеля и аналогичных соединений можно объяснить, используя правила восемнадцати электронов, согласно которому внешняя (валентная) электронная оболочка центрального атома должна иметь конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2np^6$, т.е. устойчивую электронную конфигурацию, присущую атомам благородных газов (Kr, Xe, Rn).

Карбонилы металлов, а также родственные им нитрозилы металлов, составляет интересную группу комплексных соединений с уникальным строением, обладающих высокой реакционной способностью.

1. Примените правило восемнадцати электронов для определения состава и записи формул бинарных карбонилы железа и хрома.
2. Какую формулу можно записать для простейшего нитрозилпроизводного хрома Cr^0 на основании правила об устойчивости электронной оболочки инертного газа.
3. Объясните, почему марганец и кобальт не образует одноядерных карбонилы типа, $[M(CO)_x]$, а образуют двухъядерные комплексы со связями металл-металл M-M.
4. Изобразите пространственные структуры соединений $[Ni(CO)_4]$, $[M_2(CO)_{10}]$, $[Co_2(CO)_8]$.
5. Укажите, диамагнитны или парамагнитны комплекс $[V(CO)_6]$ и те карбонилы, которые были указаны в предыдущих вопросах.
6. Объясните, почему лиганды CO в металлкарбонильных комплексах связаны с металлом прочнее, чем в комплексах с борорганическими соединениями, например, R_3B-CO (R – алкил), в которых те же лиганды связаны с атомом бора.
7. Определите состав и структуру исходного карбонильного комплекса А и продуктов его превращения В, С, Д, Е, образующихся по реакциям согласно схеме:



Известно, что продукт В содержит 14,75% (по массе) С и 48,90% Br. Продукт С содержит 30,70% (по массе) Fe, его относительная молекулярная масса равна 363,8. В состав продукта Е входит 57,82% (по массе) С и 10,11% N, при синтезе этого соединения триэтиламин берется в избытке.

Напишите уравнения реакций(1) – (7).

8. Объясните, почему в соединении Е, состоящем из двух комплексных заряженных частиц (см. схему), первый ион имеет положительный заряд (2+), второй – отрицательный заряд (2-). Почему при взаимодействии соединения А с триэтиламином не образуется частица $[Fe(CO)_f]^{2+}$?
9. Примените правило устойчивости электронной конфигурации атомов благородных газов для определения состава молекулы соединения, образующегося из хрома и пареообразного бензола. Изобразите структурную формулу этого соединения.
10. Какой комплекс образуется при реакции железа (порошкообразного) с циклопентадиеном? Напишите уравнение этой реакции и изобразите структурную формулу полученного соединения.

№10-6-2005респ. Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки таким образом, что кулоновская энергия притяжения ионов с противоположными знаками значительно больше энергии отталкивания одноименно заряженных ионов.

Полная энергия образования одной молекулы ионного кристалла при сближении однозарядных ионов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние, записывается в виде:

$$E_u(r) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (1)$$

где α - постоянная Маделунга, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. C и ρ - константы характеризующие степень отталкивание ионов за счет перекрытия электронных оболочек, при этом ρ - характерное расстояние, при котором начинает проявляться эффект отталкивания.

1. Исключите из уравнения (1) константу C , используя условие минимума полной энергии при равновесном расстоянии.
2. Объемная сжимаемость χ ионного кристалла определяется второй производной энергии по расстоянию между ионами при равновесном его значении:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = 18r_0 / \chi \quad (2)$$

Выразить отношение ρ/r_0 через сжимаемость χ и равновесное расстояние r_0 .

3. Для кристалла бромистого калия с решеткой каменной соли постоянная Маделунга равна 1,748, а равновесное расстояние между ближайшими соседними ионами равна 0,33 нм. Сжимаемость этого соединения $\chi = 6,8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$. Рассчитать характерную длину ρ потенциала отталкивания для бромистого калия.
4. Сколько ближайших ионов окружают каждый ион в кристаллической решетке бромистого калия?
5. Рассчитать энергию связи молекулы KBr относительно энергии бесконечно удаленных ионов в Дж на молекулу и в эВ на молекулу.

№10-7-2005респ. В очень разбавленном растворе веществ А ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) и Б ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2$) в диоксане в присутствии NaOH , который проявляет матричный эффект, указанные вещества при нагревании взаимодействуют в молярном соотношении $\nu(\text{A}):\nu(\text{B}):\nu(\text{NaOH})=1:1:2$. В результате этой реакции образуется вещество В, имеющий следующий элементный состав: $w(\text{C})=66,67\%$, $w(\text{H})=6,67\%$, $w(\text{O})=26,66\%$.

Вопросы:

1. Напишите структурные формулы молекул веществ А, Б и В.
2. Приведите уравнение реакции синтеза вещества В.
3. Напишите уравнение реакции получения вещества С, которое образуется при обработке вещества В азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Изобразите структурную формулу вещества С.
4. С помощью какой реакции от вещества С можно получить вещество Д, в молекуле которого массовая доля азота составляет 7,18%.
5. Напишите уравнения реакций получения поликонденсационных полимеров из вещества Д (по возможности больше, минимум три)
6. Перечислите важнейшие химические свойства вещества В.

№10-8-2005респ. Напишите для перечисленных ниже катионов и анионов уравнения реакций их обнаружения, указывая условия проведения реакций (где это очень важно) и перечень мешающих ионов. (Принимается только полный ответ на поставленные вопросы!)

Анионы:

1. Силикаты. Что происходит при добавлении в растворы силикатов минеральных кислот и солей аммония.
2. Гидрофосфаты. Что происходит при добавлении магниальной смеси в раствор, содержащий гидрофосфат ионов? Какой ион является мешающим определению? Каков цвет выпавшего осадка? В чем растворяется выпавший осадок? Напишите уравнения реакций.
3. Фосфаты. Что происходит при добавлении молибденовой жидкости в раствор, содержащий фосфат ионов? Напишите уравнения реакции образования осадка и его растворения в аммиаке. Какие соединения (и какого цвета) образуют в аналогичных условиях силикат и арсенат ионы с молибденовой жидкостью? Напишите уравнения реакций.
4. Арсенит и арсенат ионы. Как взаимодействует раствор иода с арсенит ионами в нейтральной и щелочной среде?
5. Арсенит и арсенат ионы. Как обнаруживают соединения мышьяка с помощью реакции Марша? Напишите уравнения реакций обнаружения арсенит и арсенат ионов методом Марша. Какие ионы мешают определению?
6. Иодат ионы. Какой осадок образует нитрат серебра с иодат-ионом? В чем растворяется выпавший осадок? Напишите уравнения реакций. Напишите в ионной форме уравнения реакций взаимодействия иодид ионов, тиоцианат ионов и тиосульфат ионов с иодат ионами в кислой среде.
7. Нитрат ионы. Напишите уравнения реакции взаимодействия сульфата железа (II) с нитрат ионами в присутствии концентрированной серной кислоты. Укажите степень окисления железа в образовавшемся комплексе. Каков цвет комплекса? Чем обусловлена окраска комплекса?
8. Ионы железа (III). Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (II) калия с ионами железа (III). Каков цвет осадка? Чем отличается "берлинская лазурь" от "турнбулевой сини"?
9. Как обнаруживают ионы хрома (III)? Напишите уравнение реакции окисления ионов хрома (III) пероксидом водорода в щелочной среде. Как изменяется цвет раствора в результате реакции?
10. Ионы цинка (II). Напишите уравнение реакции взаимодействия тетрароданомеркурата (II) аммония с ионами цинка в слабокислой среде. Укажите цвет осадка. Какие ионы являются мешающими?
11. Ионы бария (II). Напишите уравнение реакции обнаружения ионов бария дихроматом калия в ацетатном буферном растворе. Укажите цвет осадка. Напишите в ионном виде уравнение хромат – дихроматного равновесия в водном растворе.