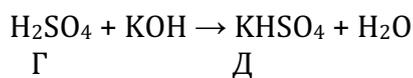


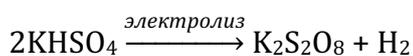
С серной кислотой гидроксид калия может образовывать кислые и средние соли, но последующее превращение исходит из KHSO_4 :



Когда концентрированный раствор бисульфата калия подвергают электролизу, на катоде происходит выделение водорода и накопление KOH , а на аноде по схеме

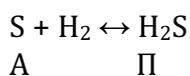


Образуется надсерная (пероксодвусерная) кислота, содержащая в своем составе пероксидную цепочку $-\text{O}-\text{O}-$ если катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то по завершении электролиза в результате нейтрализации получается малорастворимый перосульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



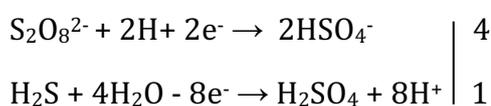
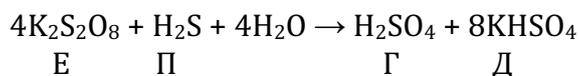
Д Е

Сера с водородом образует соединения различного состава (например, H_2S , H_2S_2 , H_2S_3), представляющие собой газы или маслообразные жидкости с резким запахом. Сероводород H_2S – наиболее устойчивый гидрид серы – образуется при нагревании водорода с серой:

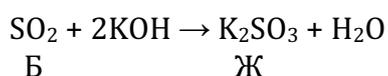


Равновесие этой реакции смещено в сторону образования сероводорода лишь до 350°C , а при более высоких температурах он разлагается.

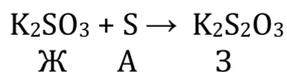
Персульфаты – сильные окислители, тогда как сероводород – восстановитель, при их взаимодействии в присутствии воды образуется серная кислота и бисульфат калия:



Сернистый ангидрид дает с едким кали в зависимости от соотношения реагентов кислоту или среднюю соль. Из дальнейших превращений следует, что продукт Ж – средняя соль K_2SO_3 :

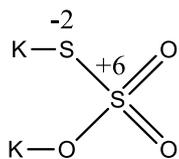


Сульфиты способны присоединять при кипячении серу с переходом в соли тиосерной (серноватистой) кислоты:



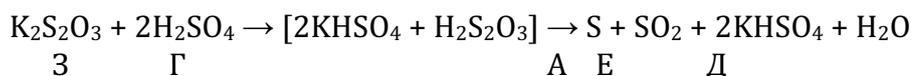
Ж А З

Тиосульфату калия отвечает структурная формула:



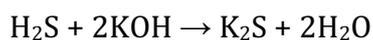
из которой видно, что один атом серы имеет степень окисления -2, а другой +6. Известны только средние соли тиосерной кислоты, поэтому исходное вещество тоже средняя соль, Ж - K_2SO_3

серная кислота вытесняет из тиосульфата тиосерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая в свободном состоянии неустойчива и распадается на серу, диоксид серы и воду:



З Г А Е Д

Сероводородной кислоте соответствуют средние и кислые соли, называемые сульфидами и гидросульфидами. Все гидросульфиды растворимы в воде и существуют лишь в растворах. Вещество Л - средняя соль, сульфида калия K_2S :



П Л

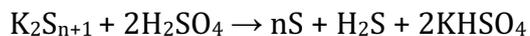
Для серы характерны тенденции к образованию связи нескольких атомов S между собой. Так, сульфиды щелочных металлов при нагревании реагируют в растворах с серой, образуя полисульфиды:



Л М

По мере увеличения содержания серы в полисульфидах окраска их меняется от желтой (K_2S_2) до красной (K_2S_9).

Обработка полисульфидов избытком серной кислоты сопровождается выделением элементарной серы, сероводорода и гидросульфата калия:



М Г А П Д

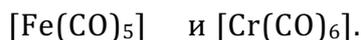
Ответ: А=С, Б=SO₂, В=SO₃, Г=H₂SO₄, Д=KHSO₄, Е=K₂S₂O₈, Ж=K₂SO₃, З=K₂S₂O₃, Л=K₂S_n, М=K₂S_{n+1}, П=H₂S.

№11-3-2005респ.

Карбонилы и нитрозилы металлов — комплексные соединения, в которых нейтральные лиганды (молекулы) CO и NO ковалентно связаны с атомом переходного металла.

1. В соответствии с представлениями о природе химической связи в молекуле монооксида углерода имеются неподеленные пары электронов ($\text{:C}\equiv\text{O:}$); пара электронов у атома углерода, более склонного к образованию ковалентных связей, может быть предоставлена для формирования связи по донорно-акцепторному механизму.

Атомы железа и хрома имеют соответственно 8 и 6 валентных электронов. По правилу восемнадцати электронов для заполнения электронной оболочки атома до конфигурации атома благородных газов (криптона) атомам железа и хрома недостает соответственно 10 и 12 электронов. При образовании карбониллов атому железа должны предоставить электронные пары пять молекул монооксида углерода, а атому хрома — шесть молекул CO. Следовательно, карбонилы железа и хрома имеют формулы



2. Молекула монооксида азота (лиганд «нитрозил» в комплексных соединениях) имеет три свободных электрона ($\text{:}\dot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}\text{:}$), которые могут участвовать в формировании связей между азотом и металлом. Как уже указано, атом хрома имеет 6 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации благородных газов ему недостает 12 электронов. Поскольку одна частица NO предоставляет 3 электрона, то для образования связи с атомом хрома потребуется 4 молекулы NO. Тогда формула нитролиза хрома $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$.

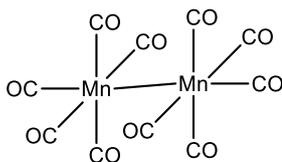
3. В отличие от никеля, хрома и железа переходные металлы, атомы которых имеют нечетное число валентных электронов, образуют двухъядерные карбонильные комплексы.

Атомы марганца и кобальта имеют соответственно 7 и 9 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации им не хватает 11 и 9 электронов. Одноядерные комплексные частицы $[\text{M}(\text{CO})_n]$, образующиеся за счет принятия пяти и четырех электронных пар от молекул CO, будут иметь неспаренные электроны. Такие частицы радикального характера взаимодействуют друг с другом с формированием связи металл-металл. В результате образуются димеры - двухъядерные комплексы $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ и $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ с завершённой электронной конфигурацией атомов благородных газов вокруг каждого атома переходного металла.

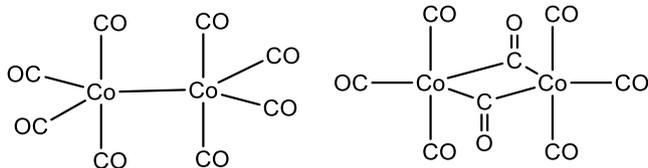
4. В комплексе $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ атом никеля окружен четырьмя карбонильными группами. Электростатическое отталкивание электронных пар этих связей минимально в том случае, если связи направлены по осям к вершинам тетраэдра. Следовательно, молекула $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеет формулу тетраэдра.

В комплексе $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ атом хрома окружен шестью карбонильными лигандами и вследствие электростатического отталкивания электронных пар имеет октаэдрическую форму.

В двухъядерном комплексе $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ каждый атом марганца окружен шестью парами электронов, из которых одна пара электронов ковалентной связи Mn—Mn является общей:



Эта молекула имеет форму двух октаэдров, объединенных общей вершиной. Карбонил кобальта может существовать в виде двух изомерных структур:



Геометрическая форма первой структуры со связью Co—Co соответствует двум тригональным пирамидам, соединенным общей вершиной. Во второй структуре в роли мостиковых лигандов выступают две карбонильные группы. Каждая группа CO предоставляет каждому атому кобальта по одному электрону. При этом атомы кобальта распаривают пару s -электронов и образуют две равноценные связи с двумя мостиковыми лигандами. Геометрическая форма такой молекулы соответствует сочленению двух тригональных пирамид по общему ребру. В этой бипирамиде два мостиковых лиганда фрагмента $\text{Co}(\text{CO})_2\text{Co}$ занимают обе общие вершины, а три карбонильные группы, связанные только с атомом кобальта в каждом из двух фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_3$, располагаются в трех оставшихся вершинах каждой пирамиды.

5. Все рассмотренные выше карбонильные комплексы диамагнитны, так как в электронной структуре их молекул отсутствуют неспаренные электроны. Комплексная частица $[\text{V}(\text{CO})_6]$ парамагнитна, так как она имеет неспаренный электрон, что можно установить по правилу восемнадцати электронов (вокруг атома ванадия располагаются 5 валентных электронов и 12 электронов от шести молекул CO).
6. В карбонильных комплексах ковалентная связь металл—углерод очень прочная. Это объясняется тем, что имеющиеся в молекуле CO свободные орбитали могут образовывать с атомными d -орбиталями переходных металлов дополнительные (к σ -связям) π -связи, которые упрочняют α -связь. Атом бора (в отличие от атомов переходных металлов) не имеет d -орбиталей. При образовании комплексов монооксида углерода с борорганическими соединениями все четыре атомные орбитали бора (одна s - и три p -орбитали) участвуют в формировании σ -связей с атомом углерода и дополнительно π -связывания не происходит. Поэтому связь углерод—бор менее прочная, чем связь углерод—металл.
7. В продукте В реакции (1) углерод входит в карбонильные группы. По известному содержанию углерода рассчитываем массовую долю CO в комплексе В:

$$w(\text{CO}) = \frac{w(\text{C}) \cdot M(\text{CO})}{M(\text{C})} = \frac{14,75 \cdot 28}{12} = 0,3442 \text{ или } 34,42\%$$

Тогда массовая доля железа в соединении В составит:

$$w(\text{Fe}) = 100 - w(\text{CO}) - w(\text{Br}) = 100 - 34,42 - 48,90 = 16,68\%$$

По массовым долям находим мольное отношение атома Fe и лигандов в комплексе $[\text{Fe}(\text{CO})_a\text{Br}_b]$:

$$n(\text{Fe}):n(\text{CO}):n(\text{Br}) = \frac{w(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} : \frac{w(\text{CO})}{M(\text{CO})} : \frac{w(\text{Br})}{M(\text{Br})} = \frac{16,68}{56} : \frac{34,42}{28} : \frac{48,90}{80} = 1:4:2$$

Отсюда следует, что вещество В имеет формулу $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2]$.

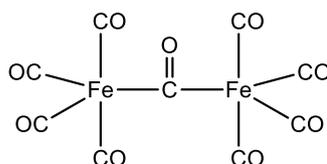
В состав молекулы продукта С, образующегося по реакции (2), входит железо с известным содержанием $[w(\text{Fe}) = 30,70\%]$ и карбонильные группы, массовая доля которых составит:

$$w(\text{CO}) = 100 - 30,70 = 69,30\%$$

Находим мольное соотношение железа и лигандов в комплексе $[\text{Fe}_c(\text{CO})_d]$:

$$n(\text{Fe}):n(\text{CO}) = 30,70/56:69,30/28 = 2:9$$

Следовательно, продукт С имеет молекулярную формулу $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Это двухъядерный комплекс с мостиковым лигандом:



Относительная молекулярная масса этого соединения, рассчитанная как сумма атомных масс всех входящих элементов, равна 364, что согласуется со значением, указанным в условии задачи.

В соединении Е - продукте реакции (4) углерод входит в состав двух лигандов - триэтиламина и карбонила. Относительное содержание углерода в 1 моль каждого лиганда равно:

$$\text{в } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \quad w(\text{C}) = 10,11 \cdot 72/14 = 51,99\%$$

$$[\text{здесь } 72 - \text{масса шести атомов углерода в } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$$

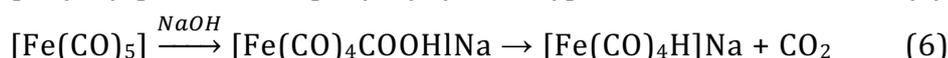
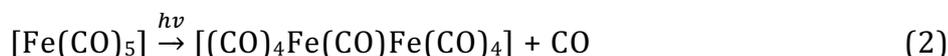
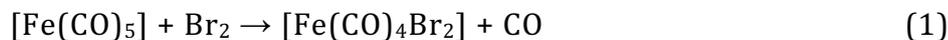
$$\text{в CO} \quad w(\text{C}) = 57,82 - 51,99 = 5,82\%$$

С учетом того, что на 1 моль лигандов $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ и CO приходится соответственно шесть и один атомов углерода, находим мольное отношение обоих лигандов:

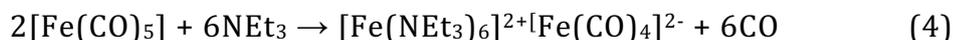
$$n[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}] : n(\text{CO}) = 51,99/6 : 5,82/1 = 3:2$$

Отсюда следует, что простейшее соотношение количеств лигандов в комплексе Е составляет $(\text{NEt}_3) : (\text{CO}) = 3:2$.

В представленных в схеме реакции превращениям подвергаются лиганды комплексных соединений. На основании реакций с известным результатом, а именно действие Na с отщеплением CO - реакция (5) и присоединение H⁺ — реакция (7), можно установить, что исходное соединение А — это пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. По аналогии с реакциями (5) и (7) с учетом установленных выше формул некоторых продуктов остальные реакции можно записать так:



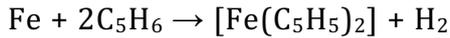
Состав продукта Е реакции (4) можно уточнить, исходя из следующих соображений. В состав всех остальных продуктов реакций входит группа $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Такой фрагмент будет входить в формулу комплекса, получаемую при удвоении экспериментально рассчитанного состава лигандов, т. е. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{NEt}_3)_6]$. Это соединение следует рассматривать состоящим из комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ и комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}$. Таким образом, реакция (4) протекает согласно уравнению:



В образующемся по реакции (4) комплексе в обоих составляющих его комплексных ионах реализуется устойчивая 18-ти электронная структура вокруг атома железа. Образование иона $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ маловероятно, так как в этой частице должна быть незавершенная 14-ти электронная структура вокруг атома железа.

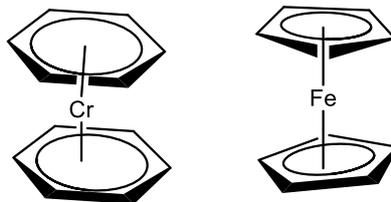
- Шесть электронов π-системы бензольного ядра могут участвовать в образовании координационных связей. Атом хрома имеет шесть валентных электронов и для достижения устойчивой 18-ти электронной конфигурации ему необходимо еще 12 электронов. При взаимодействии хрома с парообразным бензолом две молекулы бензола предоставляют 12 электронов атому хрома, в результате образуется дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, в котором атом металла располагается между двумя циклическими молекулами бензола.

При взаимодействии железа (порошкообразного) с циклопентадиеном образуется бис(циклопентадиенил)железо (или ферроцен), имеющий также структуру «сэндвичевого» типа:



Ядро циклопентадиенил-аниона, подобное бензолу, имеет шесть π -электронов. При взаимодействии двухзарядного иона железа с циклопентадиенил-анионом 6 валентных электронов от иона железа и 12 электронов от двух анионов C_5H_5^- формируют координационную связь, при этом обеспечивается 18-ти электронная конфигурация.

Пространственное строение комплексов $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ и $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ можно представить так:



№11-4-2005респ.

1. Определение константы C из условия минимума полной энергии при равновесном расстоянии:

$$\frac{dE_u(r)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r}{p}}$$

$$\frac{dE_u(r_0)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r_0}{p}}$$

$$C = \frac{ae^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} e^{\frac{r_0}{p}}$$

Подстановка константы C в уравнение (1) задачи:

$$E_u(r) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \left(\frac{rp}{r_0^2} \right) e^{\frac{(r_0-r)}{p}} \right] \text{(1балл)}$$

2. Взятие второй производной полной энергии по расстоянию:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{C}{p^2} e^{\frac{r}{p}}$$

Подстановка C из п.1 и r_0 в выражение для второй производной и использование условия (2) из задачи:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(2 - \frac{r_0}{p}\right) = 18r_0 / \chi$$

Определение отношения p/r_0 :

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{ae^2 \chi}\right]^{-1}$$

3. Расчет характерной длины p для бромистого калия:

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times (3,3 \cdot 10^{-10})^4}{1,784 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \times 6,8 \cdot 10^{-11}}\right]^{-1} = \frac{1}{9,796}$$

$$p = (0,33 / 9,796) \cdot 10^{-9} = 3,37 \cdot 10^{-11} (\text{м})$$

4. Каждый ион окружают 6 ионов противоположного знака в октаэдрической координации, структура KBr подобна структуре

5. Расчет энергии связи молекулы KBr, которая равна полной энергии при равновесном расстоянии r_0 :

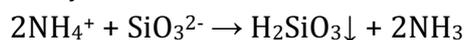
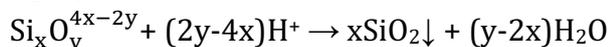
$$E_u(r_0) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{p}{r_0}\right] = -\frac{1,748 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 3,3 \cdot 10^{-10}} \left[1 - \frac{1}{9,796}\right] = -10,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж на}$$

молекулу или 6,85 эВ на молекулу.

№11-5-2005респ.

№11-6-2005респ.

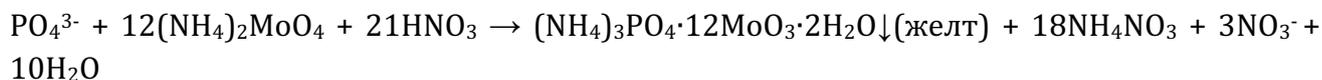
1) При реакции силикатов с водой выпадает белый осадок SiO_2



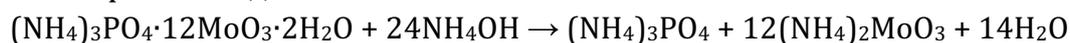
2) Магнезиальная смесь – это раствор MgCl_2 и NH_4Cl в растворе аммиака.



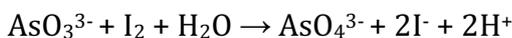
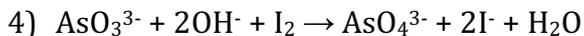
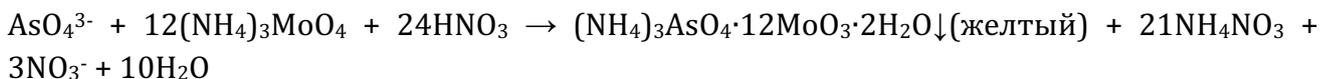
3) Молибденовая жидкость – это смесь $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$



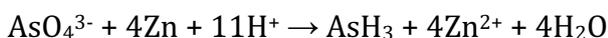
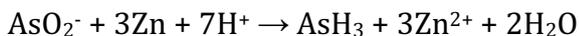
Растворение осадка:



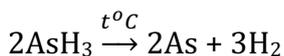
Определение силикатов с помощью молибдата аммония проводят в кислой среде не содержащей азотной и винной кислот. Затем к образовавшейся кремнемолибденовой кислоте добавляют бензидин, при этом появляется синее окрашивание за счет окисления бензидином



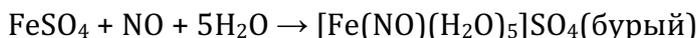
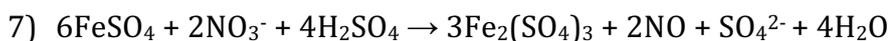
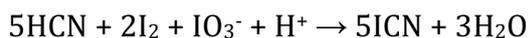
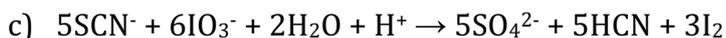
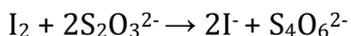
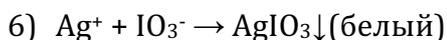
5) Проба Марша основывается на возможности восстановления соединений мышьяка (III) до арсина с помощью сильных восстановителей. Исследуемую пробу помещают в одну пробирку с соляной кислотой и добавляют к данной смеси металлический цинк. Добавка небольшого количества сульфата меди ускоряет реакцию, активируя цинк.



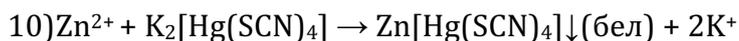
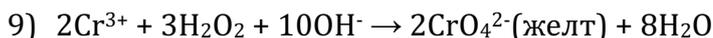
Выделяющийся газообразный арсин пропускают через раскаленную стеклянную трубку. При наличии мышьяка в пробе на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.



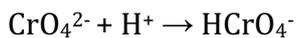
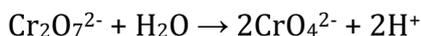
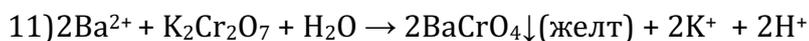
Определению мышьяка мешают ионы содержащие фосфор и сурьму, которые при восстановлении дают фосфин и сурмянистый водород.



Тунбуллевая синь - это устаревшее название берлинской лазури

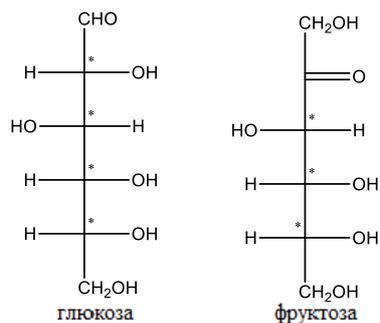


Наличие катионов меди, железа и кобальта мешают определению катионов цинка.



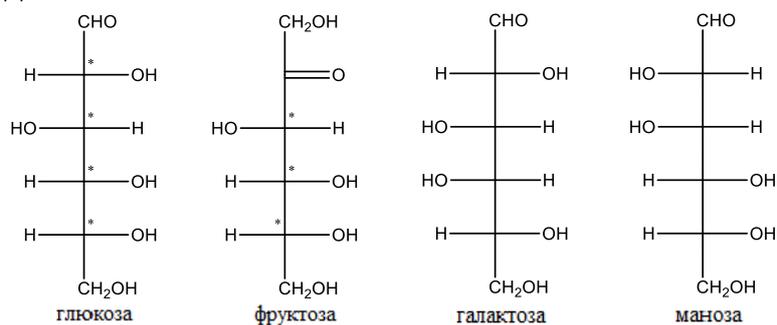
№11-7-2005респ.

1)



Число стереоизомеров для альдогексоз равно $2^n=2^4=16$ (где n – число асимметричных атомов углерода в молекуле)

Для кетогексоз $2^n=2^3=8$



2) В растворе при образовании циклической формы моносахарида образуются ещё 2 изомера (α - и β -изомеры), называемые аномерами, обозначающие определённую конформацию Н- и ОН-групп относительно С, (рис. 7-3).

3)

4)

5)

6)

7)

Решение теоретического тура РХО-2005

№11-1-2005респ.

№11-2-2005респ.

№11-3-2005респ.

№11-4-2005респ.

№11-5-2005респ.

№11-6-2005респ.

№11-7-2005респ.

Решение задачи «Химическая связь в ионных кристаллах»

1. Определение константы C из условия минимума полной энергии при равновесном расстоянии:

$$\frac{dE_u(r)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r}{p}}$$

$$\frac{dE_u(r_0)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r_0}{p}}$$

$$C = \frac{ae^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} e^{\frac{r_0}{p}} \quad (1 \text{ балл})$$

Подстановка константы C в уравнение (1) задачи:

$$E_u(r) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \left(\frac{rp}{r_0^2} \right) e^{\frac{(r_0-r)}{p}} \right] (1 \text{ балл})$$

2. Взятие второй производной полной энергии по расстоянию:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{C}{p^2} e^{-\frac{r}{p}} \quad (1 \text{ балл})$$

Подстановка C из п.1 и r_0 в выражение для второй производной и использование условия (2) из задачи:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(2 - \frac{r_0}{p}\right) = 18r_0 / \chi \quad (1,5 \text{ балл})$$

Определение отношения p/r_0 :

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{ae^2 \chi}\right]^{-1} \quad (0,5 \text{ балл})$$

3. Расчет

характерной длины p для бромистого калия:

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times (3,3 \cdot 10^{-10})^4}{1,784 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \times 6,8 \cdot 10^{-11}}\right]^{-1} = \frac{1}{9,796} \quad (0,5 \text{ балл})$$

$$p = (0,33 / 9,796) \cdot 10^{-9} = 3,37 \cdot 10^{-11} (\text{м}) \quad (0,5 \text{ балл})$$

4. Каждый ион окружают 6 ионов противоположного знака в октаэдрической координации, структура KBr подобна структуре NaCl.

(1 балл)

5. Расчет энергии связи молекулы КВг, которая равна полной энергии при равновесном расстоянии r_0 :

$$E_u(r_0) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{p}{r_0} \right] = -\frac{1,748 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 3,3 \cdot 10^{-10}} \left[1 - \frac{1}{9,796} \right] = -10,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж на молекулу}$$

или 6,85 эВ на молекулу. (1 балл)

Итого: 8 баллов