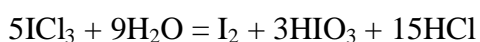
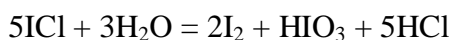


## Решение

### Задача № 1

Сопоставим содержание цезия в веществах Д и Е. Разница в массовой доле цезия в этих соединениях всего 7%. Если предположить, что различие между Д и Е заключается в разном числе атомов цезия на формульную единицу, то расчет даст неправдоподобно большую молярную массу соединения (если, например, 1 Cs с молярной массой 132.9 г/моль составляет всего 7%, то молярная масса такого соединения около  $132.9/0.07 = 1900$  г/моль). Гораздо правдоподобнее выглядит гипотеза, что Д и Е различаются не числом атомов цезия, а числом других атомов (или группировок) на формульную единицу. Если предположить, что Д и Е содержат по одному атому цезия, их молярные массы составляют  $132.9/0.402$  и  $132.9/0.331$  или 330.6 г/моль и 401.5 г/моль, разница между ними равна 70.9 г/моль, что соответствует двум атомам хлора. Попробуем установить сначала формулу Д. Молярная масса Д 330.6 г/моль, из них 132.9 г/моль составляет цезий, а 197.7 г/моль – остальные атомы. Можно предположить, что наиболее разумным решением является комбинация  $2\text{Cl} + 1\text{I} = 2 \times 35.45$  г/моль + 126.9 г/моль = 197.8 г/моль. Тогда А=I<sub>2</sub>, Б=Cl<sub>2</sub>, В=ICl, Г=ICl<sub>3</sub>, Д=Cs[ICl<sub>2</sub>], Е=Cs[ICl<sub>4</sub>].

С учетом большей стабильности соединений иода в степенях окисления 0 и +5 уравнения реакций взаимодействия с водой можно записать следующим образом:



Молекула ICl<sub>3</sub> относится к типу АВ<sub>3</sub>Е<sub>2</sub>, геометрия Т-образная.

Соединения Cs[ICl<sub>2</sub>] и Cs[ICl<sub>4</sub>] являются ионными и построены из катионов цезия и анионов [ICl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> и [ICl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> соответственно. Ион [ICl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> соответствует типу АВ<sub>2</sub>Е<sub>3</sub> и имеет линейную форму, ион [ICl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> отвечает типу АВ<sub>4</sub>Е<sub>2</sub>, то есть характеризуется плоскоквадратным строением. Очевидно, что линейная трехатомная частица не может иметь изомеров, даже если все три атома будут разными. А вот для плоскоквадратной частицы АВ<sub>4</sub> в случае, когда имеется два типа атомов В, так что формулу частицы можно записать в виде А(В1)<sub>2</sub>(В2)<sub>2</sub>, могут существовать цис- и транс- изомеры.

Энергию связи можно рассчитать из цикла Борна-Габера. Очевидно, что для молекулы ICl

$$\Delta_f H^0 (\text{ICl}) = 1/2\Delta_{\text{Нат.}}(\text{I}_2) + 1/2E(\text{I-I}) + 1/2E(\text{Cl-Cl}) - E(\text{I-Cl}) \quad (1)$$

а для молекулы ICl<sub>3</sub> аналогичным образом можно записать

$$\Delta_f H^0 (\text{ICl}_3) = 1/2\Delta_{\text{Нат.}}(\text{I}_2) + 1/2E(\text{I-I}) + 3/2E(\text{Cl-Cl}) - 3E(\text{I-Cl}) \quad (2)$$

Вычитая из уравнения (2) уравнение (1), получим:

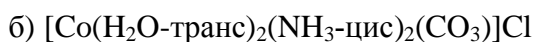
$$\Delta_f H^0 (\text{ICl}_3) - \Delta_f H^0 (\text{ICl}) = E(\text{Cl-Cl}) - 2E(\text{I-Cl}), \text{ отсюда}$$

$$E(I-Cl) = [E(Cl-Cl) - \Delta_f H^0 (ICl_3) + \Delta_f H^0 (ICl)] / 2 = [242 \text{ кДж/моль} + 88.1 \text{ кДж/моль} + 17.4 \text{ кДж/моль}] / 2 = 173.75 \text{ кДж/моль}.$$

### Задача № 2

1) Очевидно, что кобальт в комплексном соединении содержится в степени окисления +3 – конфигурация  $3d^6$ . Диамагнетизм указывает на отсутствие неспаренных электронов, значит, комплекс низкоспиновый. Белый осадок может образоваться как карбонат-, так и хлорид-ион, значит, по крайней мере один из этих ионов внешнесферный. Комплекс не может быть тетраэдрическим, так как тетраэдрические комплексы высокоспиновые. Квадратная геометрия для конфигурации центрального атома  $d^6$  невыгодна, а при кубической невозможно реализовать полное отсутствие неспаренных электронов для конфигурации  $d^6$ . Единственный возможный вариант – низкоспиновый октаэдрический комплекс. Учитывая, что карбонатная группа, в отличие от хлорида, бидентатна, формулу можно записать в виде  $[Co(H_2O)_2(NH_3)_2(CO_3)]Cl$ .

2) Комплексный катион можно представить схемой  $MLA_2B_2$ . В этом случае возможны следующие изомеры:



в), г)  $[Co(H_2O\text{-цис})_2(NH_3\text{-цис})_2(CO_3)]Cl$  – 2 оптических изомера.

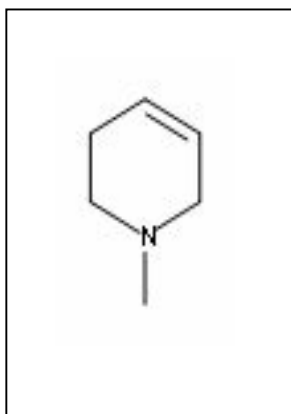
Всего 4 изомера.

3) Электронная конфигурация центрального атома в этом случае имеет вид  $(t_{2g})^6$ ,

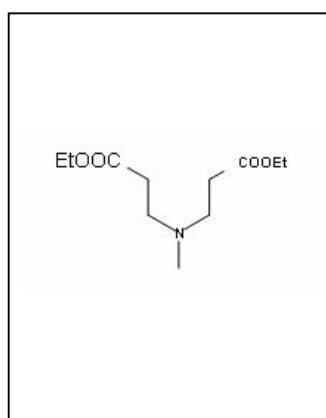
$$\text{ЭСКП} = -6 \cdot 2 / 5 \Delta_0 + 2P = -12 / 5 \Delta_0 + 2P$$

## Решение

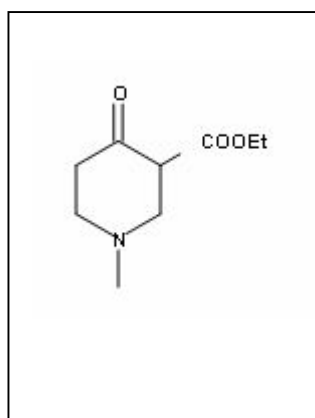
1. Изобразите структуру 1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина.



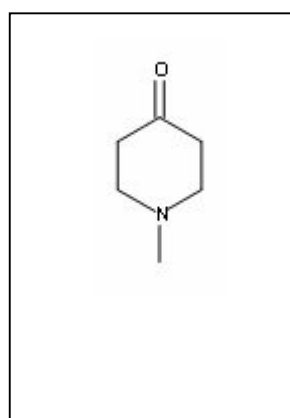
2. Определите формулы веществ А-Е, а также формулу гуанциклина.



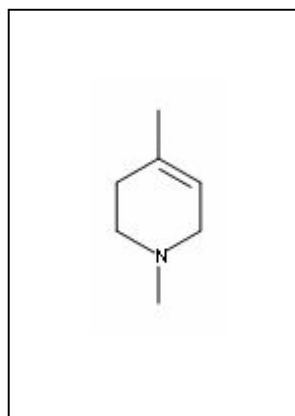
A



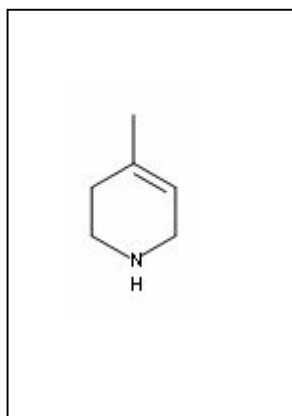
B



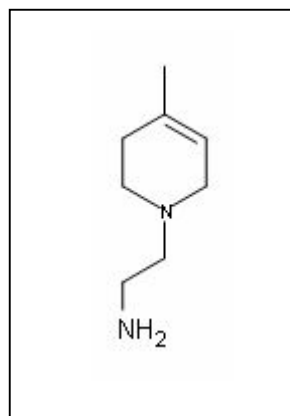
C



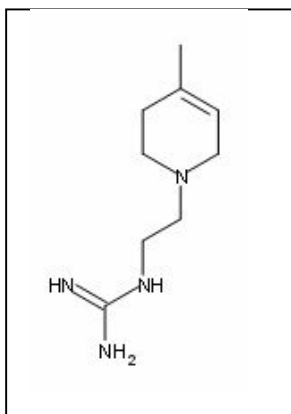
D



E

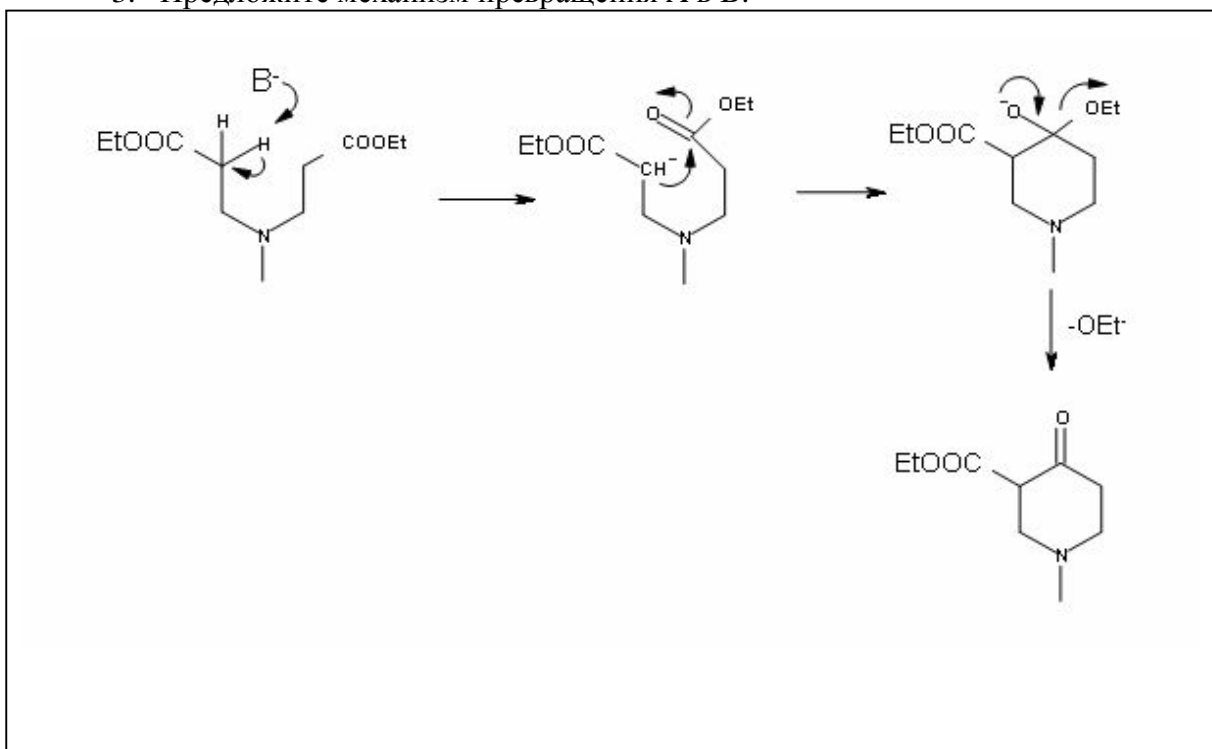


F



Гуанциклин

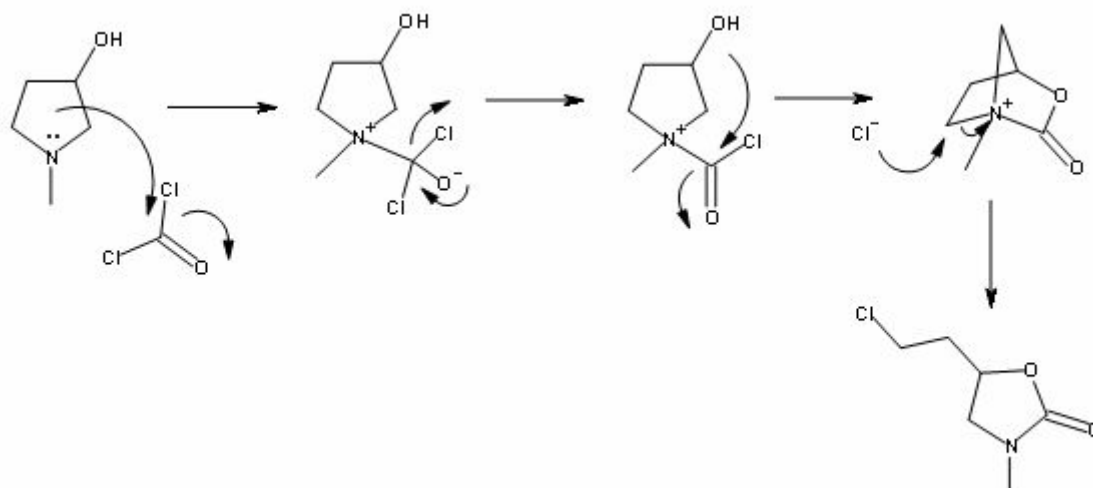
3. Предложите механизм превращения А в В.



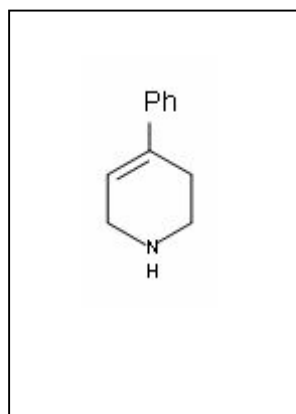
4. Какой реагент можно использовать в качестве восстановителя в превращении Е в F?

Алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$

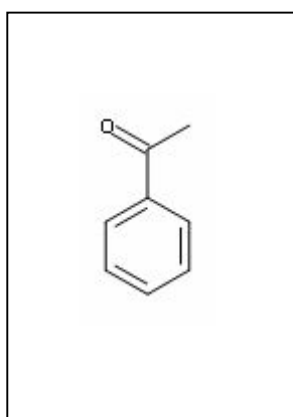
5. Предложите механизм первой реакции.



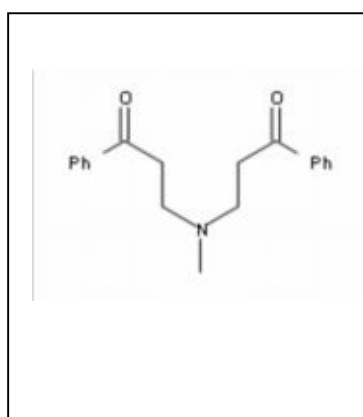
6. Какое вещество нужно использовать на второй стадии превращения?



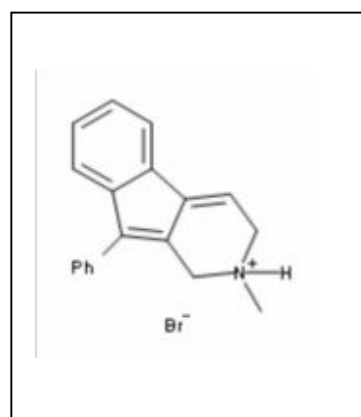
7. Определите структуру веществ G-I.



G



H



I

1.  $\Delta_r H^0_{298} = -143.2$  кДж/моль;  $\Delta_r G^0_{298} = -81.88$  кДж/моль;  $\Delta_r S^0_{298} = -205.76$  Дж/моль/К;

[по 2 балла за число]

2.  $\Delta_r G^0_{298} = 17.64$  кДж/моль,  $\Delta_r G_{298} = 1.59$  кДж/моль, влево.

[по 3 балла за число, 1 балл за направление]

3.  $299.6$  К =  $26.5^0$ С

[4 балла]

4. Энергия связей С-С, Si-Si и Si-C равны соответственно 355, 225 и 320 кДж/моль.

Энтальпия образования этана из простых веществ равна  $-83.8$  кДж/моль по уравнению

$$X = 2 \cdot (2) - 3 \cdot (5)$$

Энтальпия образования  $Si_2Me_6$  равна  $-430$  кДж/моль.

[8 баллов]

Итого: 25 баллов