

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Розанцев Г.М.)

1. Криоскопические данные позволяют вычислить M_Z :

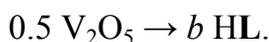
$$M_Z = \frac{m_Z \cdot K_{\text{крио}} \cdot 1000}{\Delta t \cdot m_{(\text{CHCl}_3)}} = \frac{30.21 \cdot 4.9000 \cdot 1000}{0.5587 \cdot 1000} = 264.95 \text{ г/моль.}$$

Схему синтеза Z можно представить как $a\text{Me}_2\text{O}_n \rightarrow 2 [\text{Me}(\text{L})_b]_a$. Тогда:

$$\frac{10.92 \cdot 2}{2A_{\text{Me}} + 16 \cdot n} = \frac{30.21 \cdot a}{0.95 \cdot 264.95} \quad A_{\text{Me}} = \frac{90.98 - 8 \cdot a \cdot n}{a}.$$

Самый легкий d -металл – скандий – имеет $A_{\text{Sc}} = 44.96$ г/моль, поэтому $a = 1$, т.е. комплекс мооядерный. В этом случае $A_{\text{Me}} = 90.98 - 8 \cdot n$, а при $n = 5$ $A_{\text{Me}} = 50.98$ (г/моль). Это значит, что d -металл – это ванадий, а оксид – V_2O_5 .

2. Если в составе комплекса b лигандов, то он образуется по схеме:



$$\text{Тогда } \frac{10.92 \cdot b}{181.9} = \frac{24.00 \cdot 0.5}{M_{\text{HL}}} \text{ и } M_{\text{HL}} = \frac{199.9}{b}.$$

С другой стороны, $bM_{\text{L}^-} = 264.95 - 50.95 = 214.0$ (г/моль) и $M_{\text{L}^-} = \frac{214.0}{b}$.

Такое несоответствие возможно в том случае, если с ванадием, кроме L^- , связан какой-то другой лиганд или функциональная группа (R), молярную массу которой можно оценить: $M_{\text{R}} = b \cdot M_{\text{L}^-} - b \cdot M_{\text{HL}} + bM_{\text{H}} = 214 - 199.9 + b = 14 + b$. При $b = 2$ $M_{\text{R}} = 16$ (г/моль), что указывает на наличие ванадильной группы VO^{2+} , очень характерной для химии соединений ванадия (+4), окрашивающих раствор в синий цвет. Если это так, то Z — $\text{VO}(\text{L})_2$, в котором:

$$v_{\text{O}} = \frac{264.95 \cdot 0.3019}{16.00} = 5.000; \quad v_{\text{C}} = \frac{264.95 \cdot 0.4528}{12.00} = 9.997; \quad \omega_{\text{V}} = \frac{50.95 \cdot 100}{264.95} = 19.23\%;$$

$$\omega_{\text{H}} = 100.00 - 30.19 - 45.28 - 19.23 = 5.30 \%, \text{ а } v_{\text{H}} = \frac{264.95 \cdot 0.0530}{1} = 14.04.$$

В составе $\text{VO}(\text{L})_2$ $v_{\text{C}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = 9.997 : 5.000 : 14.04 = 10 : 5 : 14$. А в составе L $v_{\text{C}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = 10 : 4 : 14 = 5 : 2 : 7$. Значит $\text{HL} - \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$; $\text{L}^- - \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$; $Z - \text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

3. Так как CO_2 образуется из спирта:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.5 \cdot v(\text{CO}_2) = \frac{0.5 \cdot 0.8960}{22.4} = 0.02 \text{ (моль)}; \quad v(\text{V}_2\text{O}_5) = \frac{10.92}{181.9} = 0.06 \text{ (моль)}, \text{ а}$$

$v(\text{V}_2\text{O}_5) : v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.06 : 0.02 = 3 : 1$. Воспользуемся схемами ОВР:



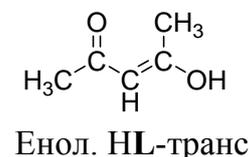
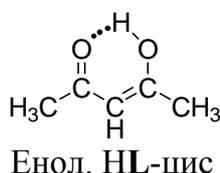
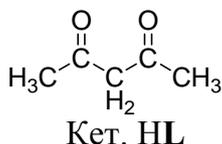
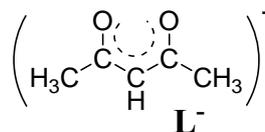
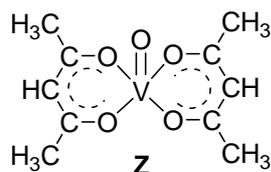
Значит $3 \cdot (10 - 2 \cdot a) = 1 \cdot 12$ и $a = 3$. Тогда $\text{X} - \text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, а $\text{Y} - \text{VO}(\text{SO}_4)$.

В зеленом растворе цвет задают ионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а в синем $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



5. $\omega_V = 19.23 \%$; $\omega_H = 5.30 \%$; $\angle O_1-V-O_1 = 90^\circ$; $\angle O_1-V-O_2 = 90^\circ$. Подобные значения углов обусловлены тем, что два бидентатных планарных лиганда $C_5H_7O_2^-$ образуют четырьмя донорными кислородами квадрат вокруг ванадия, а ванадилый кислород направлен к вершине тетрагональной пирамиды.

6.



Материальный баланс: $C = [CO_2 + H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Баланс зарядов: $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot [H^+] \cdot C + K_1 \cdot K_2 \cdot C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2}$$

$$[H^+]^4 + K_1 \cdot [H^+]^3 + (K_1 \cdot K_2 - K_w - K_1 \cdot C)[H^+]^2 - (K_1 \cdot K_w + K_1 \cdot K_2 \cdot C)[H^+] - K_1 \cdot K_2 \cdot K_w = 0$$

8. С учетом разбавления $C'(Na_2CO_3) = C^0(CO_3^{2-}) = \frac{21.20}{106 \cdot 0.125} = 0.8$ (моль/л).

Рабочая $C(CO_3^{2-}) = \frac{0.8}{4} = 0.2$ (моль/л).

pH в растворе в основном определяется гидролизом по I стадии CO_3^{2-} :



Тогда

$$K_{\Gamma I} = \frac{[OH^-]^2}{C(CO_3^{2-}) - [OH^-]}.$$

$$[OH^-]^2 + K_{\Gamma I} \cdot [OH^-] - K_{\Gamma I} \cdot C(CO_3^{2-}) = 0 \quad \text{или}$$

$$[H^+]^2 - \frac{K_w}{C} \cdot [H^+] - \frac{K_2 \cdot K_w}{C} = 0;$$

$$[\text{H}^+] = 1.08 \cdot 10^{-12}; \quad \text{pH} = 11.97.$$

Задача 2 (автор Путляев В.И.)

1. а) Исходя из криоскопических данных, определим формулу А. Моляльность раствора, вызвавшая понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{крист}} = 0.89^\circ\text{C}$, равна

$$m = \frac{\Delta t_{\text{крист}}}{K_{\text{крио}}} = 0.89 / 29.8 = 0.03 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя CCl_4 составляет $127.2 \cdot 1.58 = 200.976 \text{ г}$, следовательно, в нем содержится

$$\nu = 0.03 \cdot 200.976 / 1000 = 0.006 \text{ моль, или } 1.106 \text{ г } \text{S}_x\text{N}_y.$$

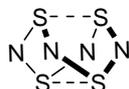
Отсюда молекулярная масса S_xN_y $M = 1.106 / 0.006 = 184.33 \text{ г/моль}$.

Очевидно, что в молекуле не может быть более пяти атомов серы. Рассмотрим остальные варианты:

Число атомов S	1	2	3	4	5
Число атомов N	10.87	8.58	6.29	4.00	1.71

Наиболее разумным кажется вариант S_4N_4 . Это тетранитрид тетрасеры, или циклотетратиазил, или тиазен.

б) Равенство длин одноптипных связей говорит о том, что молекула представляет собой восьмичленный цикл. Сравнение длин связей азот-сера и азот-азот говорит о чередовании атомов азота и серы в цикле. Однако расстояние сера-сера $d(\text{S}-\text{S}) = 0.259 \text{ нм}$ меньше расстояния между ближайшими атомами серы в плоском восьмиугольнике, вычисленном из геометрических соображений (0.274 нм). Следовательно, цикл неплоский; квадрат из атомов азота остается в одной плоскости, а атомы серы в пара-положениях сближаются навстречу друг другу по одну и по другую сторону от плоскости азотных атомов с образованием почти ковалентных S–S связей.



2. а) NH_3 играет роль основания, в среде которого происходит диспропорционирование S^{+2} с образованием S_4N_4 (А) и других продуктов, среди которых должен быть продукт нейтрализации основания, т.е. соль аммония, а точнее – NH_4Cl . На это указывает и растворение части осадка при промывании водой (NH_4Cl как ионное соединение очень плохо растворим в неполярном растворителе CCl_4 и хорошо – в полярном, в воде). Тогда имеем:





с) 6-членный цикл $[S_3N_3]^-$ 10 π -электронов (существует)

10-членный цикл $[S_5N_5]^+$ 14 π -электронов (существует)

9-членный цикл $[S_5N_4]^-$ 14 π -электронов (не найден)

5-членный цикл $[S_3N_2]^{2+}$ 6 π -электронов (не найден), напротив,

существует исключение из правила: 7-электронный плоский катион-радикал $[S_3N_2]^+$

Задача 3 (авторы Шварцман В.Е., Розанцев Г.М.)

1. Учитывая, что $\nu(\text{MeCl}_n) = \nu(\text{MeCl}_{n-1}) = \nu(\text{Py})$, имеем:

$$\frac{16.21}{35.45 \cdot n + A(\text{Me})} = \frac{4.746}{79.10};$$

$$A(\text{Me}) = 270.2 - 35.45 \cdot n.$$

При $n = 5$ $A(\text{Me}) = 92.95$ (г/моль), **Me** – Nb; NbCl_5 ; NbCl_4

2. $\nu(\text{NbCl}_5) = \nu(\text{NbCl}_4) = \frac{16.21}{270.2} = 0.06$ (моль).

При синтезе **B** с Nb было связано $\nu^\circ(\text{Cl}^-) = 0.06 \cdot 4 = 0.24$ (моль);

выделилось в составе HCl:

$$\nu(\text{Cl}^-) = \nu(\text{HCl}) = 0.18 \text{ (моль)}$$

и осталось в **B**:

$$\nu(\text{Cl}) = 0.24 - 0.18 = 0.06 \text{ (моль)}.$$

Очевидно, что в составе **B** в качестве лиганда присутствует $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ так как координационное число Nb наверняка больше, чем 2 (1 моль Py и 1 моль Cl^- на 1 моль Nb); при синтезе **A** из **B** в раствор выделяется $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (схема 1); для связывания 0.18 моль Cl^- в HCl, необходимо 0.18 моль H^+ , которые можно взять только из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, образовав при этом 0.18 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Следовательно, в **B**:

$$\nu(\text{Nb}^{4+}) : \nu(\text{Cl}^-) : \nu(\text{Py}) : \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = 0.06 : 0.06 : 0.06 : 0.18 = 1 : 1 : 1 : 3$$

Простейшая формула $[\text{NbCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Py}]$. Соединение должно быть парамагнитным (у Nb^{4+} есть неспаренный электрон). Диамагнетизм **B** указывает на образование димера $[\text{NbCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Py}]_2$ – молекулярная формула **B**.

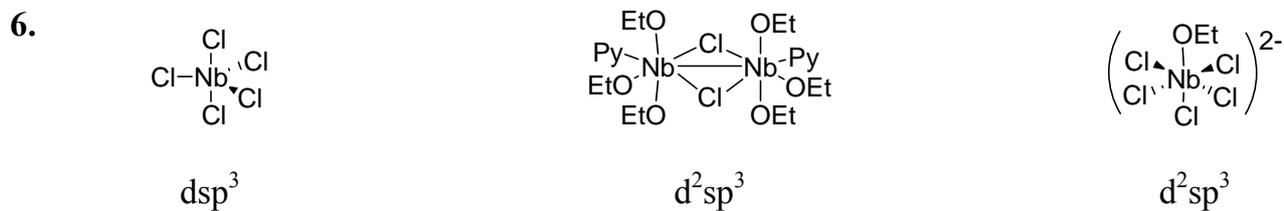
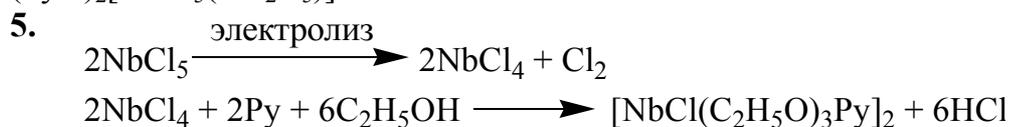
3. $\text{PyH}^+ \rightleftharpoons \text{Py} + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{[\text{Py}][\text{H}^+]}{[\text{PyH}^+]}$

$$\frac{[\text{PyH}^+]}{[\text{Py}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{4.24 \cdot 10^{-3}}{6.09 \cdot 10^{-6}} = 700.$$

4. Парамагнетизм **A** указывает на мономерное строение, тогда $a = 2$, так как **B** димер. В этом случае анализ схемы 1 указывает на то, что в **A**: $\nu(\text{Nb}) = \frac{2}{2} = 1$;

$\nu(\text{Cl}^-) = \frac{2+8}{2} = 5$; $\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = \frac{3 \cdot 2 - 4}{2} = 1$; $\nu(\text{Py}) = \frac{2+2}{2} = 2$. Учитывая, что **A** – соль, а

соотношение $\frac{[\text{PyH}^+]}{[\text{Py}]} = 700$, считаем, что катион соли PyH^+ (1 балл). Тогда **A** – $(\text{PyH})_2[\text{NbCl}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)]$.



7. Nb^{4+} имеет один неспаренный электрон $S = 1/2$. $\mu_S = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1)} = \sqrt{3} = 1.73$. К спиновой необходимо добавить вклад орбитальной составляющей $\mu_L = \sqrt{L \cdot (L+1)}$.