



## Физические константы

Название	Обозначение	Значение
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6.0221 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Константа Больцмана	$k_B$	$1.3807 \times 10^{-23}$ Дж К <sup>-1</sup>
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8.3145$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F$	$96485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Скорость света	$c$	$2.9979 \times 10^8$ м с <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6.6261 \times 10^{-34}$ Дж с
Стандартное давление	$p^\circ$	$10^5$ Па
Атмосферное давление	$p_{\text{atm}}$	$1.01325 \times 10^5$ Па
Ноль по Цельсию		$273.15$ К
Ускорение свободного падения	$g$	$9.807$ м с <sup>-2</sup>
Магнетон Бора	$\mu_B$	$9.274015 \times 10^{-24}$ Дж Тесла <sup>-1</sup>

## Полезные формулы

Объем куба

$$V = l^3$$

Объем сферы

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Потенциальная энергия в гравитационном поле

$$E = mgh$$

Уравнение идеального газа

$$pV = nRT$$

Уравнение Аррениуса

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Магнитный момент

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ магнетонов Бора}$$

## Задача 1

10 баллов

### Определение постоянной Авогадро

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Сумма
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

Для определения постоянной Авогадро было использовано много разных методов. В этой задаче рассматриваются три из них.

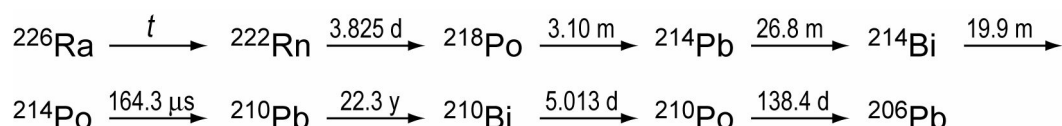
#### Метод А – по данным рентгеновской дифракции (современный метод)

Элементарная ячейка представляет собой наименьший повторяющийся фрагмент в кристаллической решетке. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что золото имеет гранецентрированную кубическую элементарную ячейку (т.е. центры атомов золота располагаются в каждой вершине куба и в центре каждой грани). Длина ребра элементарной ячейки золота равна 0.408 нм.

- Изобразите элементарную ячейку золота и рассчитайте число атомов Au, приходящихся на 1 ячейку.
- Плотность золота равна  $1.93 \times 10^4 \text{ кг м}^{-3}$ . Рассчитайте объем и массу одной элементарной ячейки.
- Рассчитайте массу одного атома золота и значение постоянной Авогадро, приняв относительную атомную массу золота равной 196.97.

#### Метод В – из данных по радиоактивному распаду (Резерфорд 1911)

Радиоактивный распад  $^{226}\text{Ra}$  протекает в соответствии со схемой:



Величины над стрелками показывают период полураспада соответствующего нуклида. Время полураспада первой стадии, обозначенное  $t$ , намного больше всех остальных значений.



- d) В приведенной ниже таблице укажите крестиком в соответствующей клетке тип распада ( $\alpha$  или  $\beta$ ) для каждого радиоактивного превращения.

	$\alpha$ -распад	$\beta$ -распад
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

- e) Образец, содержащий 192 мг  $^{226}\text{Ra}$ , был очищен от посторонних нуклидов и оставлен на 40 дней. Укажите первый нуклид (исключая Ra), концентрация которого к этому времени не достигла стационарного состояния.
- f) Суммарная скорость  $\alpha$ -распада указанного образца была затем измерена с помощью счетчика и оказалась равной 27.7 ГБк (1 Бк = 1 распад за 1 с). После этого образец был помещен в герметически сосуд на 163 дня. Рассчитайте число  $\alpha$ -частиц, испущенных образцом за это время.
- g) Было установлено, что через 163 дня в герметически закрытом сосуде содержится  $10.4 \text{ мм}^3 \text{ He}$  (101325 Па и 273 К). Рассчитайте постоянную Авогадро по этим экспериментальным данным.
- h) Приняв, что относительная атомная масса нуклида  $^{226}\text{Ra}$ , измеренная с помощью масс-спектрометрии, равна 226.25, и используя современное значение постоянной Авогадро ( $6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ), рассчитайте число атомов  $^{226}\text{Ra}$  в исходном образце,  $n_{\text{Ra}}$ , постоянную радиоактивного распада  $^{226}\text{Ra}$ ,  $\lambda$ , и период полураспада  $^{226}\text{Ra}$  ( $t$ , в годах). Учитывайте только распады, протекающие до нуклида, указанного вами в пункте (e).



### Метод С – распределение частиц (Перрин, 1909)

Одно из самых первых точных определений постоянной Авогадро было сделано на основании результатов изучения распределения по высоте коллоидных частиц, суспендированных в воде, под действием силы тяжести. В одном из таких экспериментов частицы радиусом  $2.12 \times 10^{-7}$  м и плотностью  $1.206 \times 10^3$  кг м<sup>-3</sup> были суспендированы в трубке с водой при 15 °С. Через некоторое время, достаточное для установления равновесия, было подсчитано среднее число частиц в единице объема для четырех разных высот (отсчет высоты производится от низа трубки). Полученные данные представлены в таблице:

Высота, $10^{-6}$ м	5	35	65	95
Среднее число частиц в единице объема	4.00	1.88	0.90	0.48

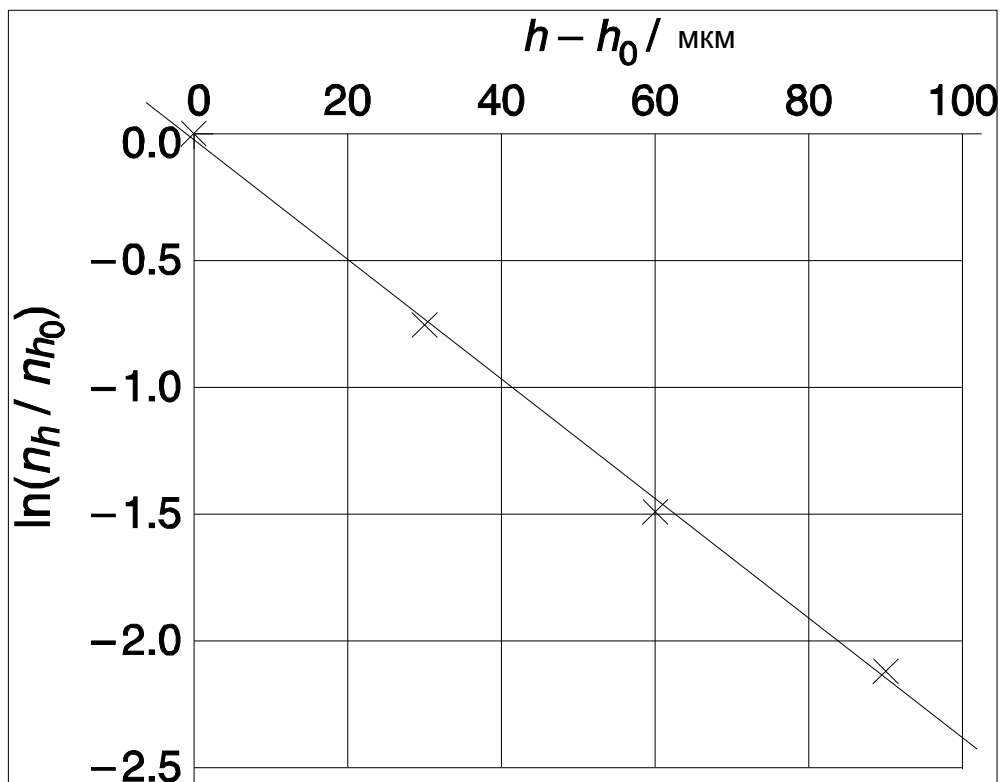
- i) Считая частицы сферическими, рассчитайте массу одной частицы,  $m$ ; массу воды, которую она вытесняет,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ; эффективную массу частицы в воде,  $m^*$  (т.е. с учетом Архимедовой силы). Примите плотность воды равной 999 кг м<sup>-3</sup>.

В состоянии равновесия число частиц в единице объема в зависимости от высоты может быть выражено с учетом Больцмановского распределения следующим образом:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

где  $n_h$  – число частиц в единице объема на высоте  $h$ ,  $n_{h_0}$  – число частиц в единице объема на начальной высоте  $h_0$ ,  $E_h$  – потенциальная энергия 1 моля частиц на высоте  $h$  по отношению к частицам на дне трубки с водой. Начальная высота равна 5 мкм от дна трубки с водой.

График зависимости  $\ln(n_h/n_{h_0})$  от  $(h - h_0)$  для экспериментальных данных, представленных в таблице, имеет вид.



- j) Выведите выражение для наклона прямой линии на графике.
- k) Рассчитайте постоянную Авогадро на основании этих экспериментальных данных.

## Задача 2

10 баллов

### Образование $\text{H}_2$ в межзвездном пространстве

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Сумма
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

При столкновении двух атомов водорода в межзвездном пространстве может образоваться молекула, но ее энергия будет столь велика, что молекула тут же распадется на атомы. Поэтому устойчивая молекула  $\text{H}_2$  может образоваться из атомов только на поверхности частиц космической пыли, которые забирают избыточную энергию. После этого молекула  $\text{H}_2$  быстро десорбируется с поверхности. В данной задаче сравниваются две кинетические модели образования  $\text{H}_2$  на поверхности.

В обеих моделях константа скорости адсорбции атомов  $\text{H}$  на поверхности составляет  $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Типичная объемная концентрация атомов  $\text{H}$  (число атомов  $\text{H}$  в единице объема) в межзвездном пространстве:  $[\text{H}] = 10 \text{ см}^{-3}$ .

[**Важно:** в дальнейшем скорости всех реакций выражаются через число адсорбированных атомов на поверхности и объемную концентрацию атомов в газовой фазе совершенно аналогично тому, как скорости реакций в растворе выражаются через молярные концентрации. В результате размерности констант скорости могут оказаться необычными. Размерность скорости реакции – число атомов или молекул в единицу времени.]

- a) Рассчитайте скорость адсорбции атомов  $\text{H}$  на поверхности частицы пыли. В дальнейших расчетах эта скорость считается постоянной.

Десорбция атомов  $\text{H}$  с поверхности имеет первый порядок по числу адсорбированных атомов  $\text{H}$  на одну частицу пыли (далее –  $N$ ), константа скорости десорбции равна:  $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

- b) Считая, что установилось равновесие между адсорбцией и десорбцией, рассчитайте стационарное число  $N$  атомов  $\text{H}$  на поверхности частицы пыли.



Атомы Н могут перемещаться по поверхности. Встречаясь друг с другом, они реагируют, и образующиеся молекулы  $\text{H}_2$  десорбируются с поверхности. В двух рассматриваемых кинетических моделях эта реакция учитывается по-разному, однако константы скорости адсорбции  $k_a$ , десорбции  $k_d$  и реакции  $k_r$  – одни и те же:

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$$

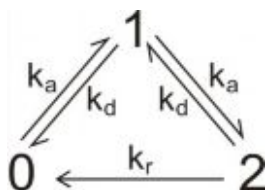
### Модель А

Реакция образования  $\text{H}_2$  считается бимолекулярной. На поверхности частицы пыли скорость уменьшения числа атомов Н ( $N$ ) в результате реакции равна  $k_r N^2$ .

- c) Запишите выражение для скорости изменения  $N$ , учитывая адсорбцию, десорбцию и реакцию. Считая число атомов стационарным, найдите значение  $N$ .
- d) Рассчитайте скорость образования молекул  $\text{H}_2$  на одну частицу пыли в этой модели

### Модель В

В модели В рассматривается вероятность того, что на поверхности частицы находится 0, 1 или 2 атома Н. Процессы, связывающие эти состояния, показаны на схеме. Предполагается, что на поверхности частицы не может находиться больше двух атомов водорода.



Роль концентраций в кинетических уравнениях играют  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$  – доли частиц, адсорбировавших 0, 1, 2 атома Н.

Для частицы, находящейся в состоянии  $m$  (с долей  $x_m$ ), скорости трех возможных процессов равны:

Адсорбция ( $m \rightarrow m + 1$ ): скорость =  $k_a[\text{H}]x_m$

Десорбция ( $m \rightarrow m - 1$ ): скорость равна =  $k_d m x_m$



Реакция ( $m \rightarrow m - 2$ ): скорость =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

- e) Запишите кинетические уравнения для скоростей  $dx_m/dt$ ,  $m = 0, 1, 2$ .
- f) Считая систему квазистационарной и используя уравнения, полученные в предыдущем пункте, выведите выражения для отношений долей  $x_2/x_1$  и  $x_1/x_0$  и рассчитайте эти отношения.
- g) Рассчитайте стационарные значения долей  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$
- h) Рассчитайте скорость реакции образования  $H_2$  на одну частицу пыли в этой модели
- i) Экспериментально определить скорость этой реакции не удастся, однако современные компьютерные расчеты дают значение  $9.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Для каждого приведенного ниже утверждения определите, относится ли оно к описанным моделям, и поставьте галочки в соответствующие клетки.

Утверждение	Верно для модели А	Верно для модели В	Неверно ни для какой модели
Лимитирующая стадия – адсорбция атомов Н.			
Лимитирующая стадия – десорбция молекул $H_2$ .			
Лимитирующая стадия – бимолекулярная реакция между атомами Н на поверхности.			
Лимитирующая стадия – адсорбция второго атома Н.			
Предположение о том, что реакция может происходить при любом числе адсорбированных атомов дает неправильный результат (не меньше чем в два раза по сравнению с компьютерным расчетом).			
Предположение о том, что не может адсорбироваться больше 2 атомов водорода дает неправильный результат (не меньше чем в два раза по сравнению с компьютерным расчетом).			



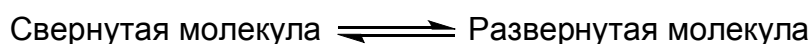
## Задача 3

9 баллов

### Сворачивание белка

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Сумма
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

Реакция разворачивания для многих молекул белков может быть представлена равновесием:



Примите, что реакция сворачивания протекает в одну стадию. Положение этого равновесия изменяется при изменении температуры. Температуру, при которой половина молекул развернута и половина свернута, называют температурой плавления  $T_m$ .

Для образца белка ингибитора химотрипсина 2 при концентрации 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup> была измерена температурная зависимость интенсивности флуоресценции при длине волны 356 нм в диапазоне от 58 до 66 °С:

Температура, °С	58	60	62	64	66
Интенсивность флуоресценции (усл. ед.)	27	30	34	37	40

Интенсивность флуоресценции образца белка (при концентрации 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>), в котором все молекулы свернуты, составляет 21 единицу при 356 нм. Интенсивность флуоресценции образца (при концентрации 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>), в котором все молекулы развернуты, составляет 43 условных единицы при этой же длине волны.

- а) Интенсивность флуоресценции каждой из форм белка прямо пропорциональна концентрации этой формы. Рассчитайте долю,  $x$ , развернутых молекул при каждой температуре.



Температура, °C	58	60	62	64	66
x					

- b) Напишите математическое выражение для константы равновесия приведенной выше реакции,  $K$ , выразив ее через  $x$ , а затем рассчитайте значения  $K$  при каждой температуре.

Температура, °C	58	60	62	64	66
$K$					

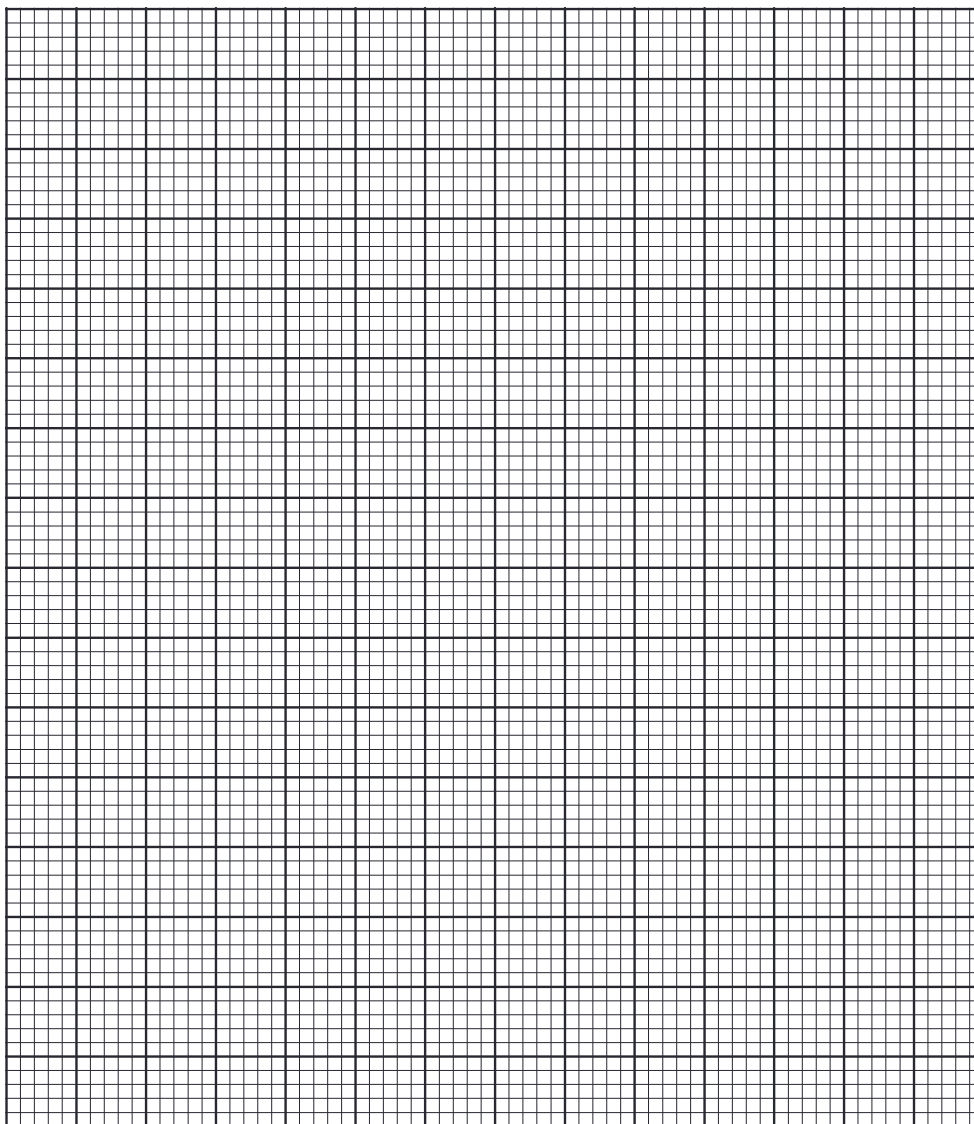
- c) Определите значение  $T_m$  для данного белка (с точностью 1°C).

Примите, что величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции разворачивания белка не зависят от температуры. Тогда

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C,$$

где  $C$  – константа.

- d) Постройте график в подходящих координатах и определите значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции разворачивания белка.



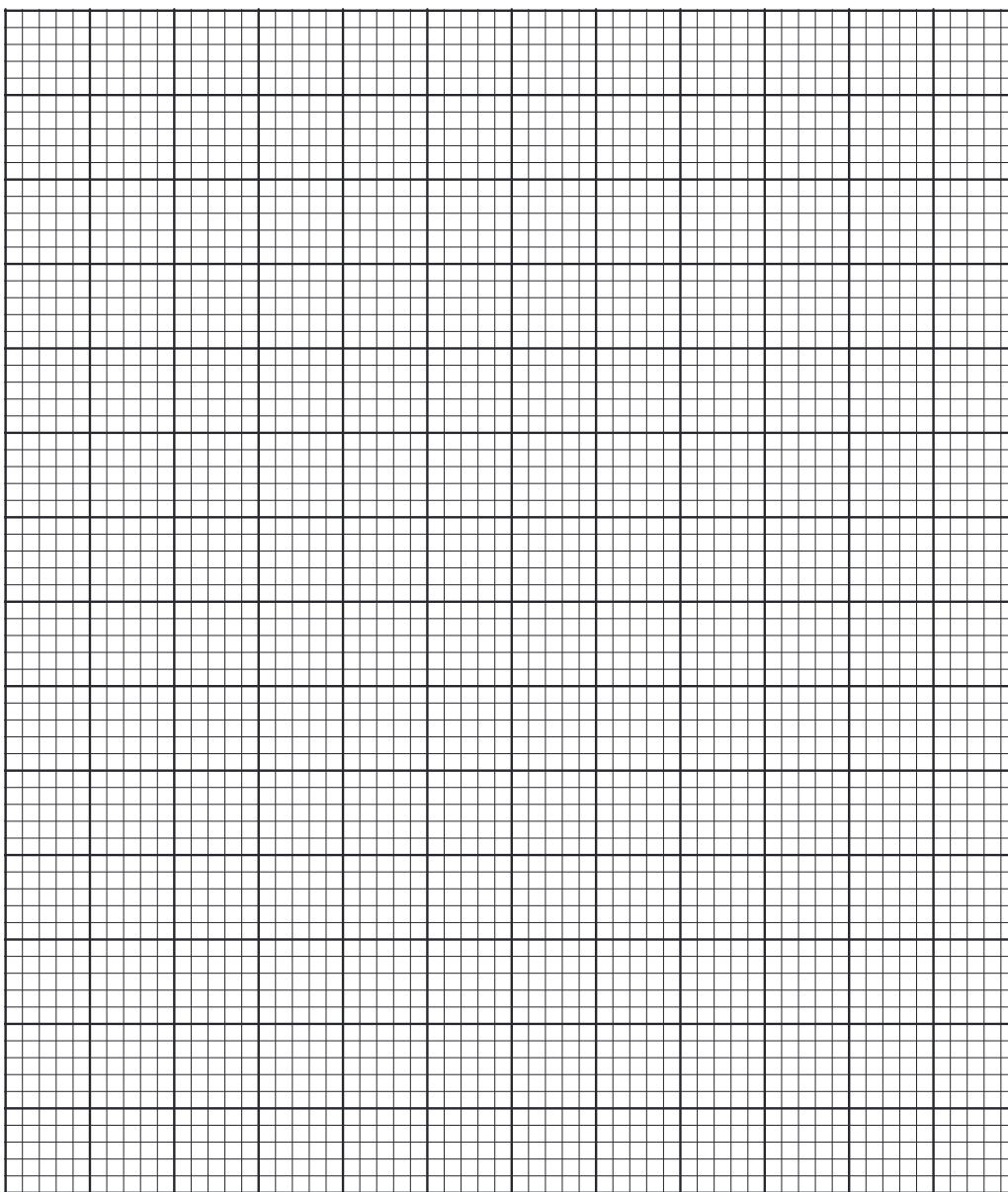
- е) Рассчитайте значение константы равновесия реакции разворачивания белка при 25 °С.

Реакция сворачивания белка имеет первый порядок. Константу скорости этой реакции можно определить по изменению интенсивности флуоресценции в процессе повторного сворачивания развернутых молекул (обычно при изменении рН раствора). При 25 °С приготовлен раствор развернутого белка с концентрацией 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Белок начал сворачиваться. Зависимость концентрации развернутой формы белка от времени представлена в таблице:

Время, мс	0	10	20	30	40
Концентрация, мкмоль/дм <sup>3</sup>	1	0.64	0.36	0.23	0.14



- f) Постройте график в подходящих координатах и определите значение константы скорости реакции сворачивания белка,  $k_f$ , при 25 °C.



- g) Рассчитайте значение константы скорости реакции *разворачивания* белка,  $k_u$ , при 25 °C.
- h) При 20 °C константа скорости реакции сворачивания белка равна  $33 \text{ s}^{-1}$ . Рассчитайте энергию активации реакции сворачивания белка.



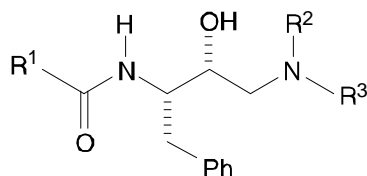
## Задача 4

9 баллов

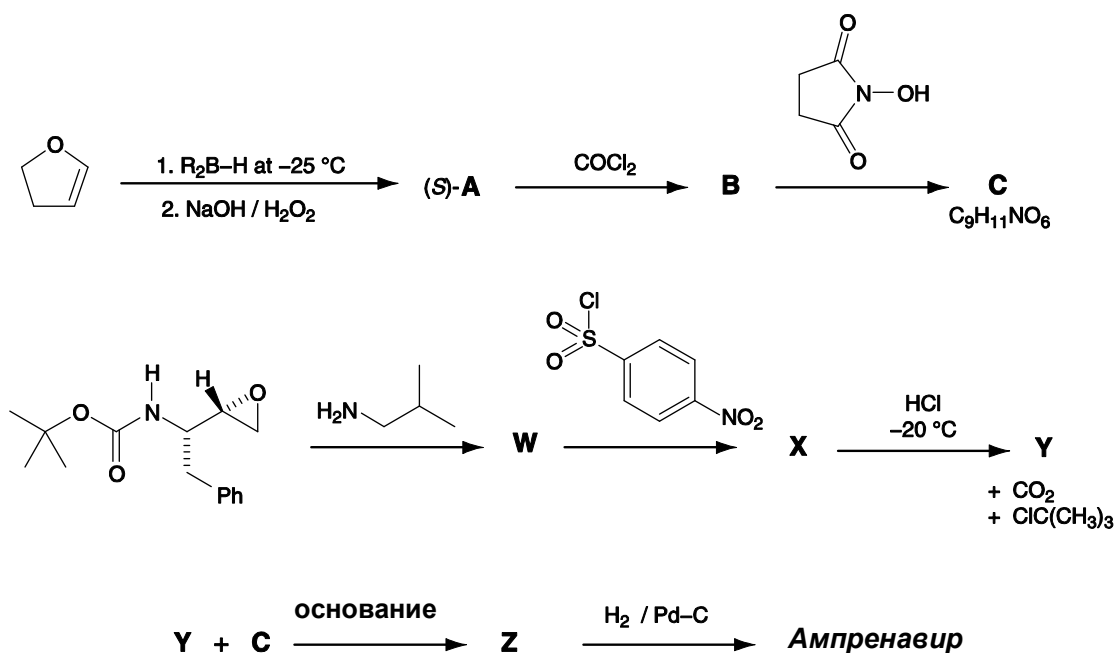
### Синтез Ампренавира

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Сумма
4	3	2	3	3	2	3	3	23

Ингибиторы протеаз составляют один из классов лекарств против ВИЧ. Данные препараты блокируют активный центр фермента, отвечающего за сборку вирусов. Лекарства этого класса, например *Ампренавир*, содержат изображенный ниже структурный фрагмент, который комплементарен переходному состоянию активного центра фермента. В приведенном фрагменте  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  – атомы, отличные от водорода, или группы атомов.



*Ампренавир* можно синтезировать по приведенной ниже схеме.



Реагент  $R_2B-H$ , используемый на первой стадии, хирален. Вещество **A** образуется в форме (*S*)-энантиомера.

Из всех сигналов в  $^1H$ -ЯМР спектре *Ампренавира* при добавлении  $D_2O$  исчезают следующие три сигнала:  $\delta$  4.2 (2H),  $\delta$  4.9 (1H) и  $\delta$  5.1 (1H).

Расшифруйте и изобразите структуры:

**a)** интермедиатов **A, B, C, W, X, Y** и **Z**

**b)** *Ампренавира*.

Во всех структурах четко изображайте стереохимию каждого центра.

## Задача 5

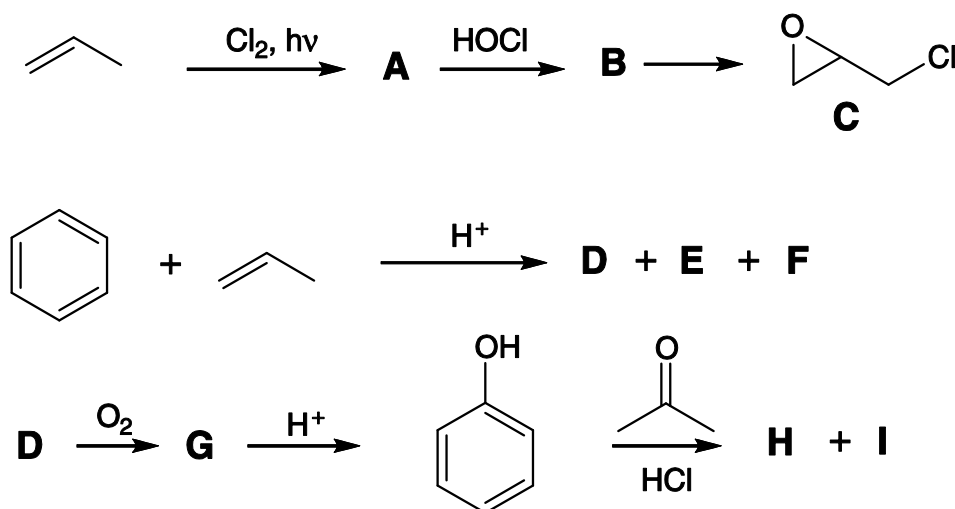
10 баллов

### Эпоксидные полимеры

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Сумма
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

Синтез эпоксидных полимеров – важная отрасль химической промышленности. Эти полимеры используют как адгезивы. Их синтезируют, используя реакцию бис-эпоксида с диамином. Бис-эпоксид получают из вещества **H** и эпихлоргидрина **C**.

Схемы синтеза **C** и **H** приведены ниже.



Первой стадией синтеза эпихлоргидрина является реакция пропена с хлором на свету.

- Нарисуйте структуры **A** и **B**:
- Запишите формулу реагента, пригодного для превращения **B** в эпихлоргидрин **C**:

Синтез **H** начинается с реакции бензола с пропеном в присутствии кислотного катализатора. Основным продуктом реакции является **D**, а побочными продуктами – **E** и **F**.

Информация о веществах **D**, **E** и **F**:

**D**: массовая доля С 89.94%, массовая доля Н 10.06%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 6 сигналов;

**E**: массовая доля С 88.82%, массовая доля Н 11.18%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 4 сигнала;

**F**: массовая доля С 88.82%, массовая доля Н 11.18%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 5 сигналов.

- c)** Основываясь на этих данных, определите вещества **D**, **E** и **F** и нарисуйте их структуры.

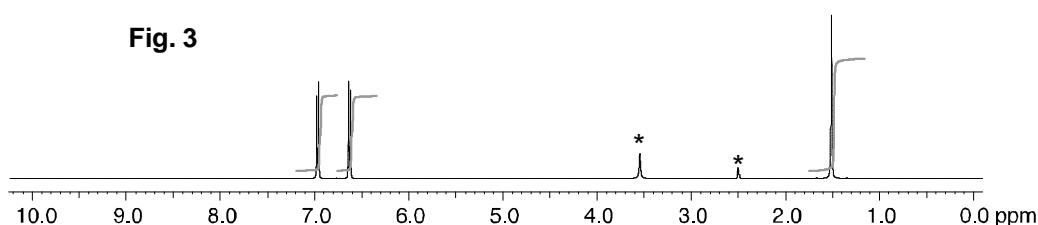
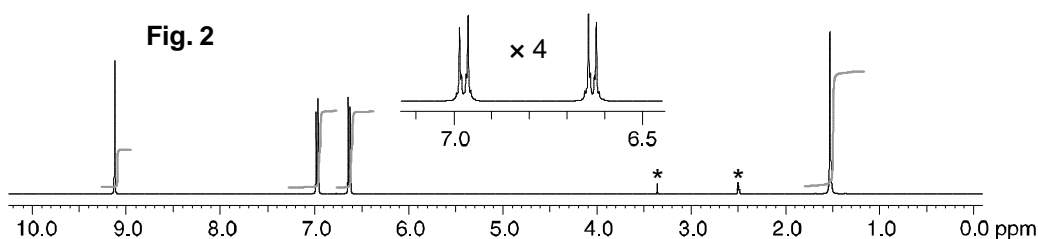
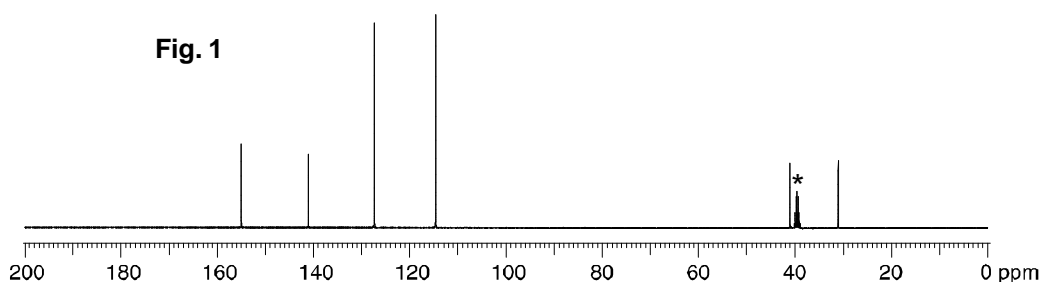
Пробулькивание кислорода через горячий раствор вещества **D** приводит к образованию **G**, из которого под действием кислоты образуются фенол и ацетон.

Иодид-крахмальная бумага при действии на нее **G** окрашивается в темно-синий цвет. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР вещества **G** 6 сигналов, а в спектре ПМР – такие сигналы:  $\delta$  7.78 (1H, синглет), 7.45-7.22 (5H, мультиплет), 1.56 (6H, синглет); добавление  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к исчезновению сигнала при  $\delta = 7.78$ .

- d)** Нарисуйте структуру **G**.

При действии на смесь фенола с ацетоном соляной кислоты образуется соединение **H**. Его спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР показан на рис. 1, а спектр ПМР – на рис. 2 (на рис. 2. также приведен вчетверо увеличенный фрагмент спектра ПМР для интервала  $\delta = 6.5 - 7.1$  ppm). Спектр ПМР, измеренный после добавления капли  $\text{D}_2\text{O}$ , показан на рис. 3. Пики растворителя отмечены звездочками (\*).





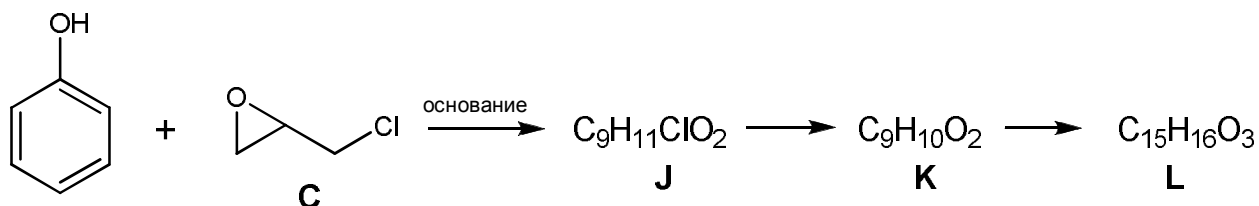
e) Нарисуйте структуру **H**.

f) Нарисуйте одну резонансную структуру фенола, объясняющую региоселективное образование **H**.

При реакции фенола с ацетоном, кроме **H**, образуется вещество **I**. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР вещества **I** 12 сигналов, а в спектре ПМР присутствуют такие сигналы:  $\delta$  7.50-6.51 (8H, мультиплет), 5.19 (1H, синглет), 4.45 (1H, синглет), 1.67 (6H, синглет); добавление  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к исчезновению сигналов при  $\delta = 5.19$  и 4.45.

g) Нарисуйте структуру **I**.

В присутствии основания эпихлоргидрин реагирует с избытком фенола с образованием соединения **L**, в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР которого 6 сигналов. Если остановить реакцию до ее завершения, из реакционной смеси можно выделить также соединения **J** и **K**. Соединение **L** образуется из соединения **K**, а соединение **K** образуется из соединения **J**.



h) Нарисуйте структуры **J**, **K** и **L**.

При обработке **H** большим избытком эпихлоргидрина **C** и основанием образуется мономерный бис-эпоксид **M**. Молекула **M** не содержит ни атомов хлора, ни групп OH.

i) Нарисуйте структуру **M**.

При обработке **H** небольшим избытком эпихлоргидрина **C** и основанием образуется **N**. Строение **N** передает формула:

**концевая группа 1 – [элементарное звено]<sub>n</sub> – концевая группа 2,**

где значение  $n$  составляет примерно 10 – 15. **N** не содержит атомов хлора. В каждом элементарном звене **N** содержится одна группа OH.

j) Нарисуйте структуру **N** в форме

**концевая группа 1 – [элементарное звено]<sub>n</sub> – концевая группа 2**

k) При реакции бис-эпоксида **M** с этилендиамином образуется эпоксидный полимер **O**. Нарисуйте элементарное звено полимера **O**.

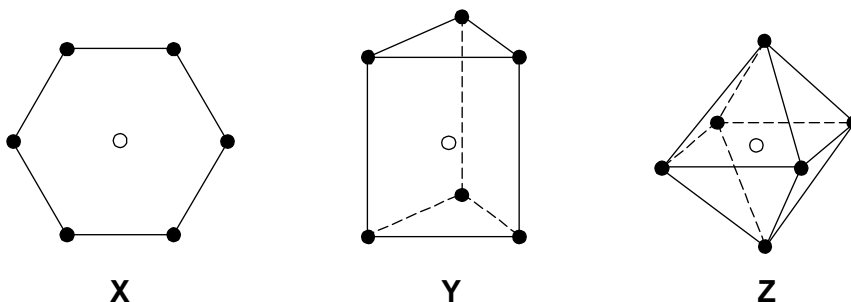
## Задача 6

12 баллов

### Комплексы переходных металлов

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Сумма
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

Альфред Вернер использовал «метод подсчета изомеров» для определения структуры комплексов металлов с координационным числом шесть. Он рассматривал три возможные формы таких комплексов:



Неокрашенный кружок обозначает положение центрального атома металла, а окрашенные кружочки обозначают положение лигандов. Форма **X** – плоская, **Y** – тригональная призма, **Z** – октаэдр.

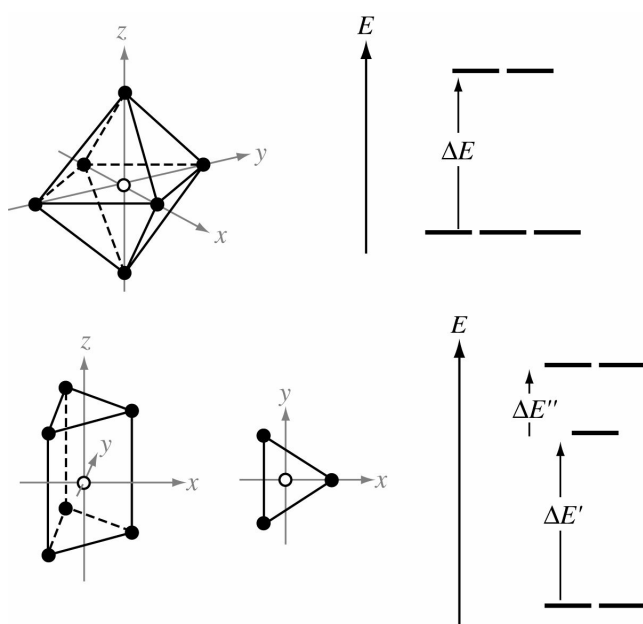
Для каждой из этих трех форм существует только одна структура, в которой все лиганды одинаковы, – это комплекс общей формулы  $MA_6$ , где  $A$  – лиганд. Однако когда оптически неактивный (ахиральный) лиганд  $A$  замещается одним или несколькими ахиральными лигандами, появляется возможность существования геометрических изомеров для каждой формы. Кроме того, один или несколько геометрических изомеров могут быть оптически активными и существовать в виде пар энантиомеров.

- а) Заполните нижеприведенную таблицу, указав, сколько геометрических изомеров может быть образовано каждой из форм **X**, **Y** и **Z** при замещении монодентатных лигандов  $A$  на монодентатные лиганды  $B$  или на симметричные бидентатные лиганды, обозначенные  $C-C$ . Бидентатный лиганд  $C-C$  может занимать только два соседних положения (соединены одной линией в **X**, **Y** и **Z**).

В места, отведенные в таблице, впишите число геометрических изомеров для каждого случая. Если один из геометрических изомеров существует в виде пары энантиомеров, добавьте в эту клетку звездочку \*. Если два изомера существуют в виде двух пар энантиомеров, добавьте в эту клетку две звездочки \*\* и т.д. Например, если вы считаете, что какая-то конкретная структура существует в виде пяти геометрических изомеров, три из которых существуют в виде пар энантиомеров, впишите в клетку 5\*\*\*.

	Число предсказанных геометрических изомеров		
	Плоский <b>X</b>	Тригональная призма <b>Y</b>	Октаэдр <b>Z</b>
$MA_6$	1	1	1
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			
$MA_3B_3$			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

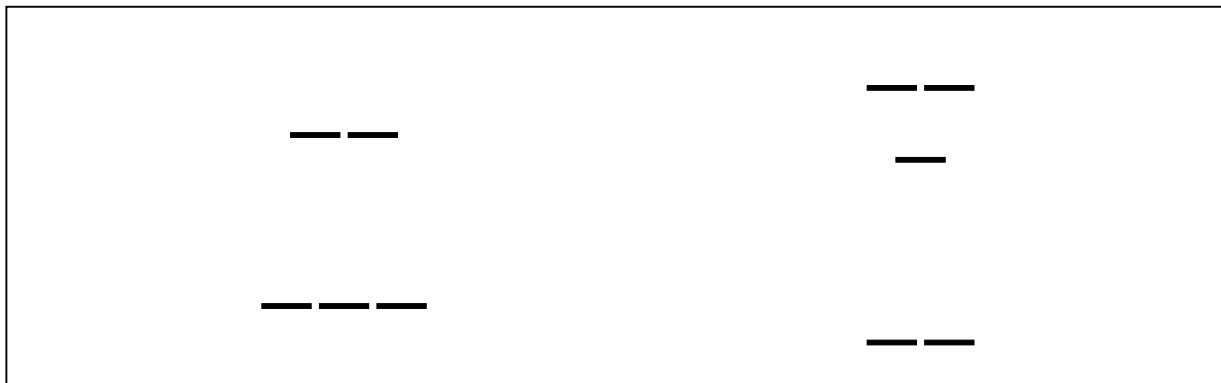
Плоские комплексы **X** неизвестны, но существуют комплексы типов **Y** и **Z**. В зависимости от геометрии комплекса, *d*-орбитали металла расщеплены по-разному. Схемы расщепления *d*-орбиталей для октаэдра и тригональной призмы приведены ниже.





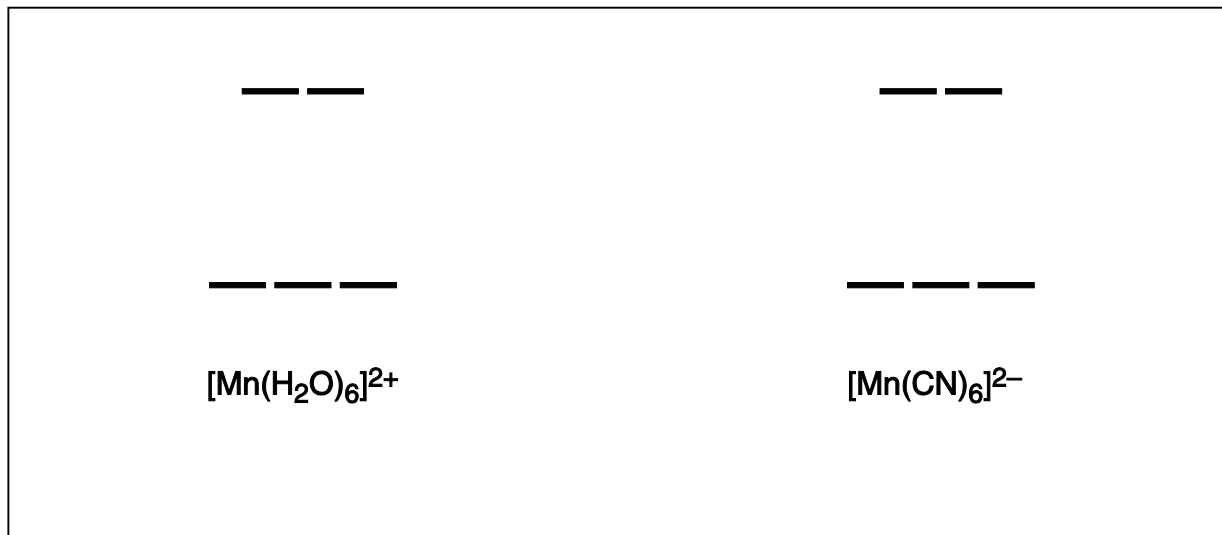
Значения энергий расщепления  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$ ,  $\Delta E''$  зависят от конкретного комплекса.

- b) На обеих приведенных ниже схемах расщепления укажите тип каждой  $d$  орбитали.

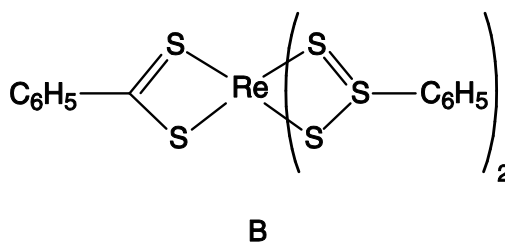
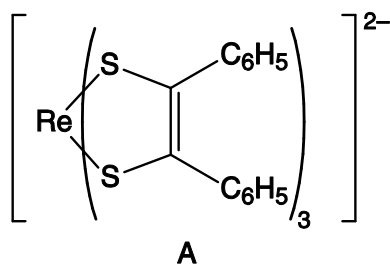


Комплексы  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  имеют октаэдрическое строение. У одного из них магнитный момент равен 5.9 магнетонов Бора (МБ), а у другого 3.8 МБ, но неизвестно, какой момент к какому комплексу относится.

- c) На диаграмме распределите электроны по орбиталям для каждого комплекса.



Экспериментально установлено, что комплексы **A** и **B** имеют значения магнитного момента 1.9 и 2.7 МБ. вам надо решить, какое значение какому комплексу соответствует.



- d) Для этих двух комплексов нарисуйте диаграммы расщепления орбиталей по энергиям. Приведите распределение электронов по орбиталям.

Октаэдрические комплексы встречаются намного чаще, чем тригонально-призматические. Вернер выделил пять комплексов **C** – **G**, содержащих только  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ , каждый из которых имеет октаэдрическое строение. (Существует и шестой комплекс, но Вернер не смог его выделить). В таблице приведены значения мольной электропроводности для пяти комплексов, полученных Вернером. Значения мольной электропроводности экстраполированы для бесконечно разбавленных растворов и даны в относительных единицах. Комплекс **G** не реагирует с водным раствором  $\text{AgNO}_3$ ; соединения **C**, **D** и **E** реагируют с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в разных стехиометрических соотношениях; **E** и **F** реагируют с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в одинаковых стехиометрических соотношениях.

	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
мольная электропроводность, отн. ед.	510	372	249	249	~0

- e) Изобразите пространственное строение соединений **C** – **G**.

Вернер также первым выделил энантиомеры октаэдрического комплекса **H**, который не содержит атомов углерода. Комплекс **H** содержит только кобальт, аммиак, хлорид-ионы и кислородсодержащие частицы, которыми могут быть или  $\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{OH}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ . В этом веществе все ионы кобальта находятся в октаэдрическом окружении. Все хлорид-ионы комплекса легко осаждаются водным раствором нитрата серебра. Для полного осаждения хлорид-ионов из навески вещества **H** массой 0.2872 г (не содержит кристаллизационной воды) необходимо  $22.8 \text{ см}^3$  0.100 М нитрата серебра.

- f) Рассчитайте массовую долю (в %) хлора в **H**.



Соединение **H** устойчиво в кислой среде, но гидролизуется в щелочной. Навеску **H** массой 0.7934 г (не содержит кристаллизационной воды) прокипятили в избытке водного раствора гидроксида натрия. В результате реакции образовался оксид кобальта (III) и выделился аммиак. Полученный аммиак был отогнан и полностью поглощен 50.0 см<sup>3</sup> 0.500 М водного раствора HCl. На нейтрализацию избытка HCl потребовалось 24.8 см<sup>3</sup> 0.500 М водного раствора KOH.

К оставшейся охлажденной суспензии оксида кобальта (III) добавили приблизительно 1 г иодида калия, после чего смесь подкислили водным раствором HCl. На титрование выделившегося в результате реакции иода потребовалось 21.0 см<sup>3</sup> 0.200 М водного раствора тиосульфата натрия.

- g) Рассчитайте массовую долю (в %) аммиака в **H**.
- h) Запишите уравнение реакции оксида кобальта (III) с иодидом калия в кислой среде.
- i) Рассчитайте массовую долю (в %) кобальта в **H**.
- j) С помощью расчетов определите природу кислородсодержащих частиц в **H**. Приведите ваши расчеты.
- k) Запишите эмпирическую формулу **H**.
- l) Изобразите пространственное строение хирального соединения **H**.