

**МЕЖВУЗОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 и 2 КУРСОВ**

18 апреля 2018 г.

Задача №1

Вычислите, при каком значении pH в результате пропускания тока газообразного сероводорода через 0,1 М раствор FeCl₂ 90% ионов Fe²⁺ перейдут в осадок сульфида железа(II), если $PP_{FeS} = 10^{-18}$, общая константа ионизации H₂S составляет 10⁻²², а концентрация насыщенного раствора сероводорода равна 0,1М. (10 баллов)

Задача №2

Расчетами ЭДС (ε_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) подтвердите возможность электрохимической коррозии при температуре 298,15К изделия из никеля, находящегося в деаэрированной воде с pH = 7. ($PP_{Ni(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$, $\varphi_{Ni^{2+}/Ni^0}^0 = -0,250V$, относительное p_{H_2} в атмосфере Земли = $5 \cdot 10^{-7}$). (15 баллов)

Задача №3

При температуре 390 °С и давлении 101325 Па 0.0157 моль NO₂ занимают объем, равный 0.001 м³; в этих условиях NO₂ частично разложился на оксид азота (II) и кислород.

Рассчитайте:

- 1) степень термической диссоциации (α) оксида азота (IV);
- 2) значения констант равновесия (K_p и K_c) реакции:



Задача №4

Вычислите pH 10⁻⁶ М раствора хлорной кислоты. Ответ округлите до сотых. (10 баллов)

Задача №5

Какой объем оксида углерода (IV) (приведенный к н. у.), необходимо растворить в 100 мл 5.00 % раствора гидроксида натрия плотностью 1.05 г/см³, для достижения pH = 10.0? Константы диссоциации угольной кислоты: $K_{H_2CO_3} = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{HCO_3^-} = 4.7 \cdot 10^{-11}$. (10 баллов)

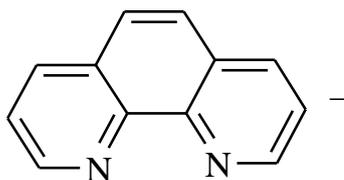
Задача №6

При повышении температуры от 20 до 35°C и одновременном увеличении объема реакционной смеси начальная скорость простой химической реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ не изменилась. Рассчитайте, во сколько раз увеличили объем системы, если энергия активации этой реакции составляет 112.6 кДж/моль.

(10 баллов)

Задача №7

I. Для внутриорбитального комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ («phen» – 1,10-фенантролин:



бидентатный лиганд)

- 1) изобразите схематически электронную конфигурацию центрального иона-комплексообразователя;
- 2) определите тип гибридизации орбиталей иона-комплексообразователя и пространственную конфигурацию комплексного катиона;
- 3) укажите количество пространственных изомеров у комплексного катиона, изобразите эти изомеры;
- 4) определите, парамагнитной или диамагнитной является частица, вычислите её эффективный магнитный момент (спиновую составляющую) в магнетонах Бора*.

II. Сколько может быть пространственных изомеров у комплексов следующего состава:

- a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$,
- б) $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{ClBrI}]$,
- в) $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$,
- г) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

(en = этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)?

Изобразите их структурные (проекционные) формулы. (20 баллов)

* спиновая составляющая эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора μ_B) связана с количеством неспаренных электронов N приближенной формулой: $\mu_{\text{эфф}} = \mu_B \sqrt{N(N+2)}$.

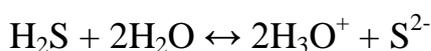
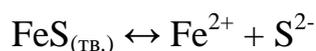
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача №1

Вычислите, при каком значении рН в результате пропускания тока газообразного сероводорода через 0,1 М раствор FeCl₂ 90% ионов Fe²⁺ перейдут в осадок сульфида железа(II), если $PP_{FeS} = 10^{-18}$, общая константа ионизации H₂S составляет 10⁻²², а концентрация насыщенного раствора сероводорода равна 0,1М. (10 баллов)

Решение:

Для ответа на поставленный вопрос следует рассмотреть два равновесных процесса:



Эти процессы характеризуются константами:

$$PP = [Fe^{2+}] [S^{2-}] \quad (1)$$

$$K = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} \quad (2)$$

Исключая [S²⁻] из соотношений (1) и (2), получаем выражение, определяющее кислотность раствора:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K[Fe^{2+}][H_2S]}{PP}}$$

Из этого соотношения следует, что осаждение происходит при

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \frac{1}{2} \lg \frac{PP}{K[Fe^{2+}][H_2S]}$$

В соответствии с условием задачи после осаждения 90% ионов Fe²⁺ в виде FeS их концентрация понизится до $[Fe^{2+}] = 0,1 \cdot \frac{10\%}{100\%} = 10^{-2}$ (М).

Диссоциация сероводорода крайне мала, поэтому ею можно пренебречь. Отсюда $[H_2S] \approx 10^{-1}$ М.

Таким образом, 90% ионов Fe²⁺ перейдут в осадок при

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \frac{1}{2} \lg \frac{10^{-18}}{10^{-22} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}} = 3,5.$$

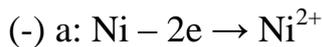
Ответ: рН = 3.5.

Задача №2

Расчетами ЭДС (ε_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) подтвердите возможность электрохимической коррозии при температуре 298,15К изделия из никеля, находящегося в деаэрированной воде с $\text{pH} = 7$. ($\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$, $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,250\text{В}$, относительное p_{H_2} в атмосфере Земли = $5 \cdot 10^{-7}$). (15 баллов)

Решение:

Вначале уравнениями описывают возможные электродные процессы:



Складываем эти уравнения и получаем суммарное уравнение, которое описывает коррозионный процесс в целом:

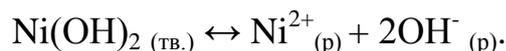


Далее по адаптированному для $T = 298,15 \text{ К}$ уравнению Нернста рассчитывают потенциал *анода*:

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}].$$

$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,250\text{В}$ (справочная величина), а $[\text{Ni}^{2+}]$ - относительное значение концентрации ионов Ni^{2+} , которое равно $[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C^0}$, где $[\text{Ni}^{2+}]$ – абсолютное значение концентрации ионов Ni^{2+} ; $C^0 = 1 \text{ моль/л}$ – значение стандартной концентрации.

$[\text{Ni}^{2+}]$ находим из значения $\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$. В водном растворе малорастворимого веществ, которым является $\text{Ni}(\text{OH})_2$, устанавливается равновесие, описываемое следующим уравнением:



По определению

$$\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = C \cdot (2C)^2 = 4C^3,$$

где C – молярная концентрация насыщенного водного раствора $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или его растворимость. Таким образом, рассчитываем $[\text{Ni}^{2+}]$:

$$[\text{Ni}^{2+}] = C = \sqrt[3]{\frac{PP_{\text{Ni(OH)}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,587 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда и } [\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C^0} = \frac{1,587 \cdot 10^{-5}}{1} = 1,587 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{а концентрация } [\text{OH}^-] = 2C = 3,174 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

На основании полученных данных рассчитываем значения анодного потенциала:

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg(1,587 \cdot 10^{-5}) = -0,392 \text{ (В)}.$$

Катодный процесс представляет собой процесс, протекающий на водородном электроде. Для адаптированного процесса при $T = 298,15 \text{ К}$ форма уравнения Нернста имеет вид:

$$\varphi_{\text{катода}} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}.$$

Поскольку в процессе коррозии среда (нейтральная вода) подщелачивается (см. уравнение катодного процесса), то значение рН становится больше 7, и его значение находят через ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ и рассчитанную из $PP_{\text{Ni(OH)}_2}$ равновесную концентрацию гидроксид-ионов $[\text{OH}^-] = 3,174 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

$$\text{тогда } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,174 \cdot 10^{-5}} = 3,151 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, или}$$

$$[\text{H}^+] = 3,151 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(3,151 \cdot 10^{-10}) = 9,50.$$

Т.к. относительное парциальное давление водорода в атмосфере Земли составляет $5 \cdot 10^{-7}$, то подставляя это значение и значение рН в адаптированную форму уравнения Нернста, получаем:

$$\varphi_{\text{катода}} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 9,5 - 0,0295 \lg(5 \cdot 10^{-7}) = -0,375 \text{ (В)}.$$

Далее

$$\varepsilon_{298} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,375 - (-0,392) = 0,017 \text{ (В)},$$

$$\text{а } \Delta G_{298} = -nF\varepsilon = -2 \cdot 96485 \cdot 0,017 = -3280,50 \text{ Дж.}$$

Ответ: так как $\varepsilon_{298} > 0$, и $\Delta G_{298} < 0$, то коррозия изделия из никеля в данных условиях с выделением H_2 и образованием Ni(OH)_2 возможна.

Задача №3

При температуре 390 °С и $P = 101325$ Па 0.0157 моль NO_2 занимают объем, равный 0.001 м^3 ; в этих условиях NO_2 частично разложился на оксид азота (II) и кислород.

Рассчитайте:

- 1) степень термической диссоциации (α) оксида азота (IV);
- 2) значения констант равновесия (K_p и K_c) реакции:



Решение:

Расчет степени термической диссоциации производим по формуле

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}.$$

В данном выражении i – число, показывающее, во сколько раз возрастает число моль газообразных веществ в результате термической диссоциации, m – число молекул, на которые распадается одна молекула реагирующего вещества

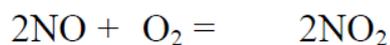
- 1). Число i находим из выражения $pV = inRT$:

$$i = \frac{pV}{nRT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,001}{0,0157 \cdot 8,314 \cdot 663} = 1,17.$$

- 2). Степень диссоциации α равна:

$$\alpha = \frac{1,17 - 1}{1,5 - 1} = 0,34$$

- 3). Для реакции:



Состав исходной смеси:	0	0	n
Состав равновесной смеси:	$n\alpha$	$\frac{n\alpha}{2}$	$(n - n\alpha)$.
Сумма молей газов в равновесной смеси:			

$$\Sigma n_i = n\alpha + n\alpha/2 + (n - n\alpha) = n \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) = \frac{n(2+\alpha)}{2}.$$

4). Рассчитываем парциальные давления всех компонентов в равновесной смеси:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{n(1-a)}{n(2+a)} p = \frac{2(1-a)}{2+a} p;$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{2na}{2n(2+a)} p = \frac{a}{2+a} p;$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{na2}{n(2+a)} p = \frac{2a}{2+a} p.$$

5). Рассчитываем константу равновесия K_p по значениям парциальных давлений компонентов в равновесной смеси:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 p} = \frac{(1-0,34)^2 (2+0,34)}{0,34^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 25,6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

6). Рассчитываем константу равновесия K_c по значению K_p :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu};$$

Для данной реакции $\Delta \nu = 2 - 3 = -1$. Тогда:

$$K_c = K_p (RT)^1; K_c = 25,6 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 663 = 1,41 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Задача №4

Вычислите pH 10^{-6} М раствора HClO_4 .

Решение:

Расчет производим без учета ионной силы раствора, вследствие ее пренебрежимо малой величины.

Выясним, нужно ли при данной концентрации хлорной кислоты в растворе учитывать ионы $[\text{H}^+]$, появляющиеся в результате автопротолиза воды. Уравнение электронейтральности для раствора имеет вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-] = C(\text{HClO}_4) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+]^2 - C_K \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0, \text{ и } [\text{H}^+] = \frac{C_K + \sqrt{C_K^2 + 4K_w}}{2}$$

Таким образом,

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-6} + \sqrt{(10^{-6})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1.01 \cdot 10^{-6} \text{ М},$$

$\text{pH} = -\lg(1.01 \cdot 10^{-6}) = 5.996$, что практически совпадает с величиной pH , полученной без учета автопротолиза воды.

Задача №5

Какой объём оксида углерода(IV) (приведённый к н. у.), необходимо растворить в 100 мл 5.00 % раствора гидроксида натрия плотностью 1.05 г/см^3 , для достижения $\text{pH} = 10.0$? Константы диссоциации угольной кислоты: $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{HCO}_3^-} = 4.7 \cdot 10^{-11}$. *Ответ:* $V_{\text{CO}_2} = 2.22 \text{ л}$.

Решение №1:

Значение $\text{pH} = 10.0$ мало отличается от $\text{p}K_{\text{HCO}_3^-} = -\lg(4.7 \cdot 10^{-11}) = 10.3$, что отвечает буферному раствору, содержащему карбонат и гидрокарбонат. Из уравнения Гендерсона–Гассельбаха для данного раствора

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HCO}_3^-} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

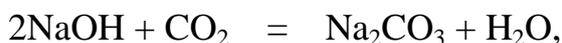
выражаем отношение концентраций анионов, равное отношению соответствующих количеств вещества:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{n_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{\text{HCO}_3^-})} = 10^{10 - 10.3} = 0.47,$$
$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.47 n_{\text{HCO}_3^-}.$$

Определим количество вещества щёлочи:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{m_p \omega_p}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{V_p \rho_p \omega_p}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{100 \text{ мл} \cdot 1.05 \text{ г/мл} \cdot 0.05}{40 \text{ г/моль}} = 0.131 \text{ моль}.$$

С другой стороны, судя по уравнениям реакций солеобразования:



$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCO}_3^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 n_{\text{NaOH}} &= n_{\text{HCO}_3^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{HCO}_3^-} + 2 \cdot 0.47n_{\text{HCO}_3^-} = 1.94n_{\text{HCO}_3^-}, \\
 n_{\text{HCO}_3^-} &= \frac{n_{\text{NaOH}}}{1.94} = \frac{0.131 \text{ моль}}{1.94} = 0.0677 \text{ моль}, \\
 n_{\text{CO}_3^{2-}} &= 0.47n_{\text{HCO}_3^-} = 0.47 \cdot 0.0677 \text{ моль} = 0.0318 \text{ моль}, \\
 n_{\text{CO}_2} &= n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}} = (0.0677 + 0.0318) \text{ моль} = 0.0995 \text{ моль}, \\
 V_{\text{CO}_2} &= n_{\text{CO}_2} V_m = 0.0995 \text{ моль} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 2.23 \text{ л}.
 \end{aligned}$$

Решение №2 (обобщённое):

Запишем уравнение баланса по заряду ионов в полученном растворе (с pH = 10.0):

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}].$$

Разделив левую и правую часть на общую концентрацию углекислоты $c = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$, получаем:

$$\frac{[\text{H}^+] + [\text{Na}^+]}{c} = \frac{[\text{OH}^-]}{c} + \alpha_1 + 2\alpha_2, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – молярные доли гидрокарбоната и карбоната:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &\equiv \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}, \\
 \alpha_2 &\equiv \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}.
 \end{aligned}$$

Подставим эти выражения в формулу (1) и с учётом формулы ионного произведения воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ получаем:

$$\frac{[\text{H}^+] + [\text{Na}^+]}{c} = \frac{K_w}{c[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + 2K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Выразим отсюда общую концентрацию углекислоты c :

$$c = \left([\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{H}^+] + 2K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (2)$$

Концентрацию катионов натрия определим по количеству исходной щёлочи (см. его расчёт в решении №1):

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{0.131 \text{ моль}}{0.100 \text{ л}} = 1.31 \text{ М},$$

а концентрацию протонов – через pH: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ М}$.

Вычислим общую концентрацию уголекислоты c по формуле (2)¹:

$$c = (10^{-10} + 1.31 \cdot 10^{-4}) \frac{10^{-20} + 4.5 \cdot 10^{-17} + 2.1 \cdot 10^{-17}}{4.5 \cdot 10^{-17} + 2 \cdot 2.1 \cdot 10^{-17}} \text{ М} = 0.993 \text{ М}.$$

И, наконец, найдём объём CO_2 :

$$V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} V_m = c V V_m = 0.993 \text{ М} \cdot 0.1 \text{ л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 2.22 \text{ л}.$$

Задача №6

При повышении температуры от 20 до 35°C и одновременном увеличении объема реакционной смеси начальная скорость простой химической реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ не изменилась. Рассчитайте, во сколько раз увеличили объем системы, если энергия активации этой реакции составляет 112.6 кДж/моль.

(10 баллов)

Решение:

Исходя из уравнения Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$, можно определить во сколько раз возрастет скорость химической реакции при увеличении температуры от 20 до 35 °C:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{112600 \cdot 15}{8.31 \cdot 293 \cdot 308} = 2.25; \frac{k_2}{k_1} = e^{2.25} = 9.49$$

По закону действующих масс для простой реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$

$$v_1^{20} = k \cdot p_1(\text{NO}_2)^2; \quad v_2^{35} = k \cdot p_2(\text{NO}_2)^2$$

Уменьшение давления (увеличение объёма) должно уменьшить скорость реакции в 9,49 раз, т.к. по условию задачи при повышении температуры от 20 до 35°C и одновременном увеличении объема (уменьшении давления) реакционной смеси начальная скорость реакции не изменилась. Значит,

¹ многими значениями величин при этом можно пренебречь, в результате чего формула (2) упростится:

$$c = [\text{Na}^+] \frac{[\text{H}^+] + K_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}^+] + 2K_{\text{HCO}_3^-}}.$$

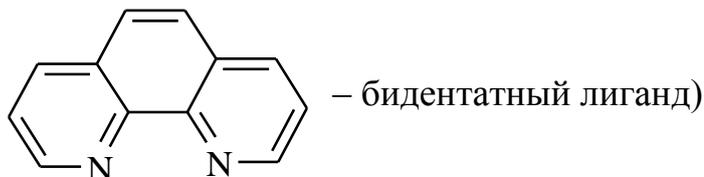
$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{9,49}$ или $\frac{v_1}{v_2} = 9,49$, подставляя вместо v_1 выражение $k \cdot p_1(\text{NO}_2)^2$, а вместо v_2 выражение $k \cdot p_2(\text{NO}_2)^2$ и, учитывая, что k не зависит от p , получаем:

$$\left(\frac{p_1\text{NO}_2}{p_2\text{NO}_2}\right)^2 = 9,49; \quad \frac{p_1\text{NO}_2}{p_2\text{NO}_2} = \sqrt{9,49} = 3,08; \quad \frac{p_1\text{NO}_2}{p_2\text{NO}_2} = \frac{V_2\text{NO}_2}{V_1\text{NO}_2} = 3,08.$$

Ответ: объём необходимо увеличить в 3,08 раза.

Задача №7.

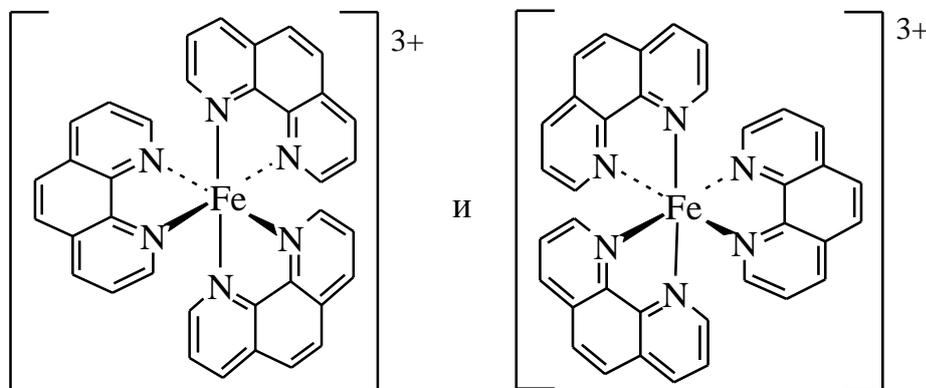
I. Для внутриорбитального комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ («phen» – 1,10-фенантролин:



- 1) изобразите схематически электронную конфигурацию центрального иона-комплексобразователя;
- 2) определите тип гибридизации орбиталей иона-комплексобразователя и пространственную конфигурацию комплексного катиона;
- 3) укажите количество пространственных изомеров у комплексного катиона, изобразите эти изомеры;
- 4) определите, парамагнитной или диамагнитной является частица, вычислите её эффективный магнитный момент (спиновую составляющую) в магнетонах Бора*.

Решение:

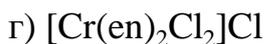
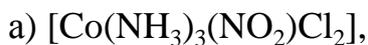
- 1) $3d^5 4s^0 4p^0$ или $3d^5$.
- 2) «Внутриорбитальному» (по Полингу) комплексу соответствует тип гибридизации АО железа $d^2 sp^3$.
- 3) Два энантиомера:



* спиновая составляющая эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора μ_B) связана с количеством неспаренных электронов N приближённой формулой: $\mu_{\text{эфф}} = \mu_B \sqrt{N(N+2)}$.

4) Любые моноядерные комплексы Fe^{3+} парамагнитны, даже в случае лигандов сильного поля. Один неспаренный электрон ($N = 1$), $\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{в}} \sqrt{3} = 1.73\mu_{\text{в}}$.

II. Сколько может быть пространственных изомеров у комплексов следующего состава:

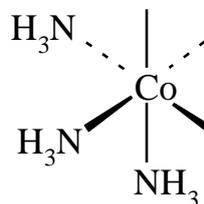
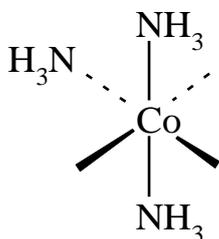


(en = этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)?

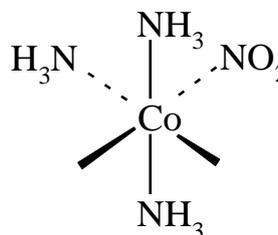
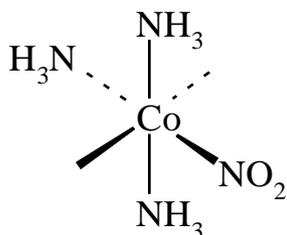
Изобразите их структурные (проекционные) формулы.

Решение:

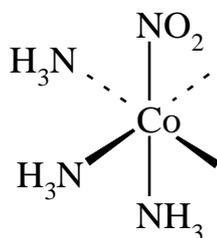
а) Рассматриваемый комплекс кобальта является октаэдрическим. Существует только два способа расположения трёх молекул аммиака в вершинах октаэдра – меридиональное и фациальное расположение:



Для меридионального расположения молекул аммиака есть ещё два варианта расположения нитритного лиганда: в одной плоскости со всеми тремя молекулами аммиака и вне этой плоскости:

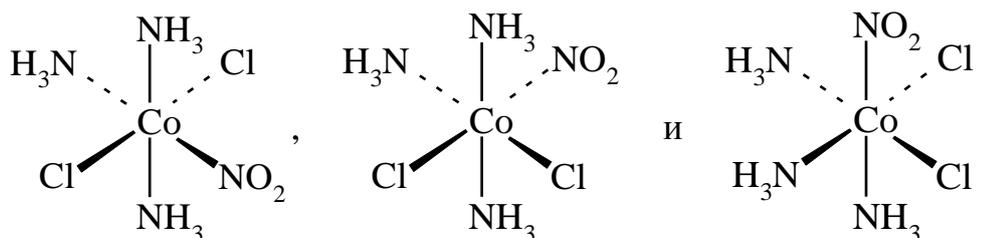


Для фациального расположения молекул аммиака вариаций нет: нитритный лиганд может быть расположен в транс-позиции к любой из трёх равноценных молекул аммиака:

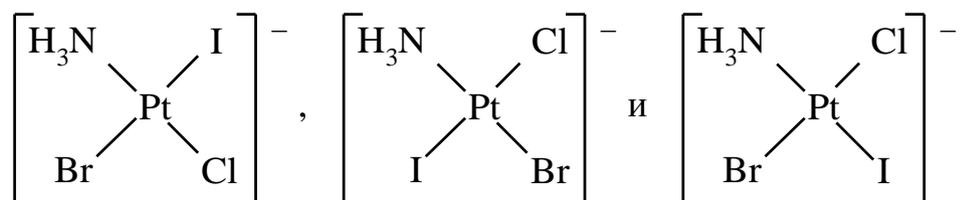


Остальные позиции займут хлоридные лиганды.

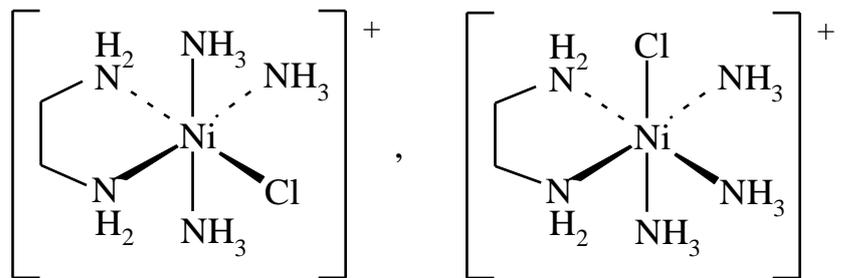
Итак, соединение состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$ имеет следующие **три пространственных изомера**:



б) Платина(II) с координационным числом (КЧ), равным четырём, образует комплексы с квадратной конфигурацией. Количество возможных изомеров будет определяться различиями в относительном расположении четырёх лигандов во внутренней сфере: попарно лиганды могут занимать соседние или противоположные позиции. К аммиаку, например, в транс-позиции могут находиться либо хлорид-ион, либо бромид-ион, либо иодид-ион. Таким образом, могут быть **три изомера** данного комплексного аниона:

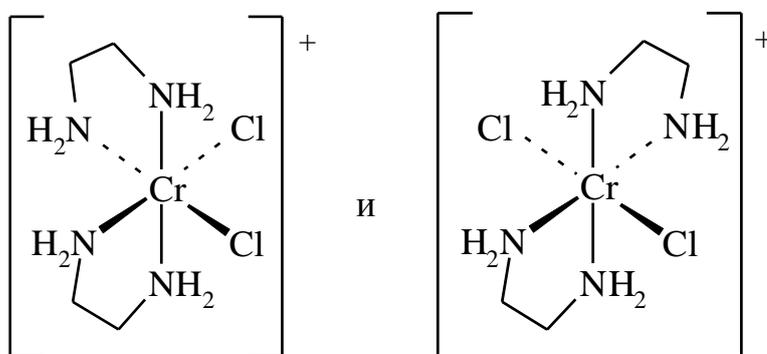


в) Этилендиамин (en) – типичный бидентатный лиганд, замыкающий пятичленный цикл при координации к иону металла. Таким образом, атомы азота этилендиамина занимают соседние два координационных места во внутренней сфере комплекса. Кроме этилендиамина во внутренней сфере находятся ещё четыре монодентатных лиганда. Таким образом, КЧ иона никеля равно шести и рассматриваемый комплекс является октаэдрическим. Среди оставшихся четырёх лигандов один хлорид-ион и три молекулы аммиака. Есть только два способа размещения хлоридного иона по оставшимся четырём координационным местам: либо в плоскости атома никеля и двух атомов азота этилендиамина, либо вне этой плоскости. Остальные позиции займут молекулы аммиака:

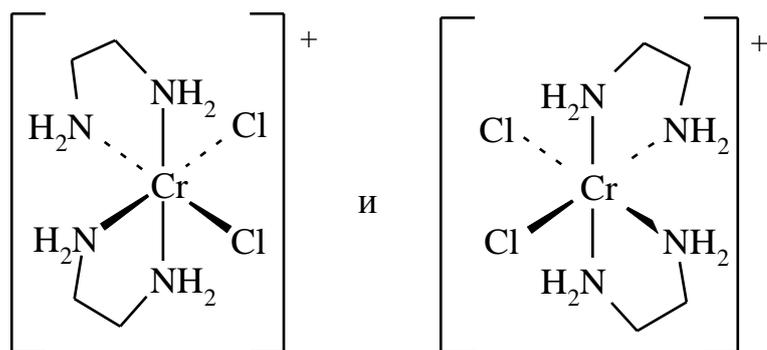


Выходит, координационное соединение $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ может иметь **два пространственных изомера**.

г) Два этилендиаминовых лиганда замыкают два пятичленных цикла, занимая четыре координационных места. Остальные два места в октаэдрическом комплексе хрома занимают хлоридные лиганды. Последние могут быть расположены в цис- или транс-позиции друг к другу:



Первая из этих структур хиральна, следовательно, существуют энантиомеры



относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, причём структуры этих форм не могут быть совмещены друг с другом в результате каких-либо поворотов.

В результате соединения состава $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ представлено **тремя изомерами**: один – транс-строения и два энантиомера цис-строения.

