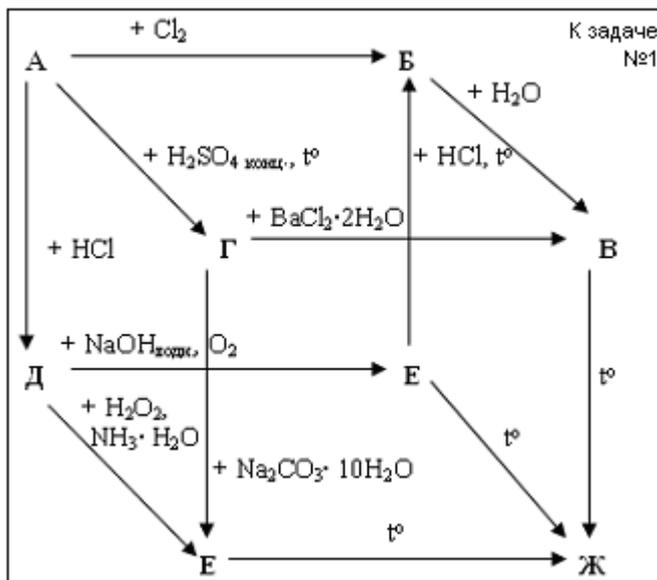


## ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ ВСО ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (СПБГУ, 2016)

### Задача 1

Ниже представлена схема превращений одного широко распространенного на Земле элемента. Известно, что при взаимодействии образующего данным элементом простого вещества **А** и соединения **Б** образуется единственный продукт – **Д**. Определите вещества **А – Ж** и напишите уравнения указанных реакций.



### Задача 2

Для очистки железных котлов от ржавчины заводу был предложен патентованный состав на основе одного из полифосфатов натрия (**А**). За раскрытие коммерческой тайны фирмы-изготовителя взялись сотрудники заводской лаборатории. Из полученного после обработки котлов раствора ими была выделена фракция (**В**), содержащая только полифосфатный комплекс железа (**С**). Из нее отобрали аликвоту 15 мл и оттитровали 0,1 М раствором нитрилотриуксусной кислоты (при этом образуется комплекс состава 1:1) в присутствии роданида аммония. На титрование пошло 22,5 мл кислоты. Определение содержания фосфора проводилось турбидиметрическим методом (метод количественного анализа, основанный на измерении оптической плотности взвеси определяемого вещества). Для этого пробы объемом по 10 мл стандартных растворов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и исследуемого раствора **В** переносили в мерные колбы на 200 мл, обрабатывали избытком горячей баритовой воды, разбавляли раствор до метки и измеряли оптическую плотность полученных суспензий. Результаты приведены ниже в таблице:

Исходный раствор (раствор до разбавления)	Оптическая плотность
0.3 М $\text{Na}_3\text{PO}_4$	0.38
0.4 М $\text{Na}_3\text{PO}_4$	0.56
0.5 М $\text{Na}_3\text{PO}_4$	0.74

Исследуемый раствор 0.65

1. Какой полифосфат натрия **A** был предложен заводу? Приведите его молекулярную формулу и графическую формулу соответствующего аниона. Ответ подтвердите расчетами.
2. Приведите молекулярную формулу полифосфатного комплекса железа **C**.
3. Напишите уравнение реакции соли **A** с гидроксидом железа(III) и с горячим раствором гидроксида бария.
4. Предложите схему получения этой соли, которая могла бы быть использована на самом заводе.
5. Напишите формулу нитрилотриуксусной кислоты и уравнение ее реакции с комплексом **C**.

### Задача 3

Ниже приведены стандартные изменения свободной энергии Гиббса при 298 К для реакций

$M^{2+}(aq) + 3bipy(aq) = M(bipy)_3^{2+}(aq)$ , где *bipy* – 2,2'-бипиридин, для поздних 3d-элементов:

$M^{2+}$	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\Delta G^\circ$ , кДж	-65	-99	-100	-117	-102	-78

Из этих комплексов только комплекс железа является низкоспиновым, а остальные – высокоспиновыми.

1. Нарисуйте структурные формулы данных комплексов. Обсудите возможность существования изомеров для данных частиц.

2. На основании приведенных данных рассчитайте константу равновесия процесса  $Fe(bipy)_3^{2+}(aq, \text{низкоспиновый}) = Fe(bipy)_3^{2+}(aq, \text{высокоспиновый})$  при 298 К и определите, в каком соотношении находятся эти два типа комплексов в водном растворе при данной температуре.

3. Рассчитайте энергию экстростабилизации полем лигандов для низко- и высокоспиновых комплексов железа(II) в единицах  $\Delta_0$ .

### Задача 4

Смесь **I** черного порошка **A** и жидкости **B** при нагревании до 300 °С в закрытом сосуде превращается в смесь **II** двух желтых порошков. Смесь **III** черного порошка **A** и жидкости **B**, в которой массовая доля **A** выше, чем в смеси **I** при нагревании в закрытом сосуде до 400 °С в течение нескольких дней превращается в смесь **IV** двух оранжево-красных порошков, а если нагревание провести в течение часа, то в смесь оранжево-красного и желтого порошка того же качественного и количественного состава. Смесь **I** и смесь **III** частично растворимы в 70%-ной азотной кислоте с выделением газа. Смесь **II** полностью растворима в 70 %-ной азотной кислоте без выделения газа. Смесь **IV** частично растворима в 70 %-ной азотной кислоте без выделения газа, причем в осадке остается черный порошок **A**. О каких веществах идет речь? Объясните различие в результатах опытов по нагреванию смеси **III** в зависимости от времени нагревания. Что получится при нагревании смеси **I** при 400 °С в закрытом сосуде в течение нескольких дней? Предложите способы химического разделения смесей **I**, **II**, **IV**.

### Задача 5

Реакция  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4))^- + (\text{PP})\text{Rh}(\text{Cl})_2\text{Rh}(\text{PP}) \rightarrow \text{MoRh}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4))(\text{PP})$  (**I**) ( $\text{PP} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ ) приводит к образованию комплекса (**I**),  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр которого приведен ниже. Интерпретируйте спектр и предложите структуру исходных веществ и полученного комплекса.

