



Решения письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(осень 2013 года)

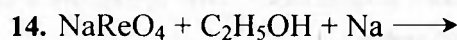
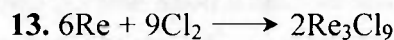
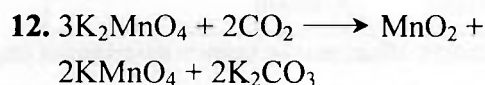
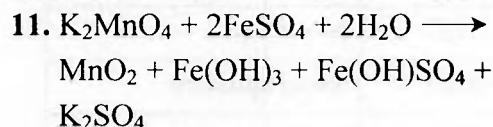
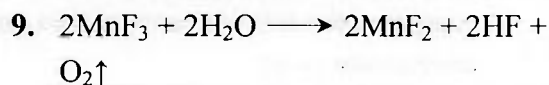
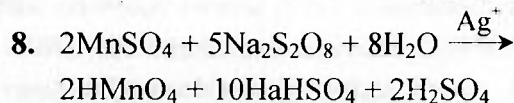
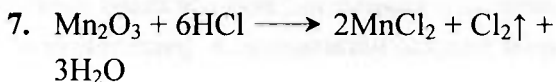
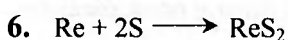
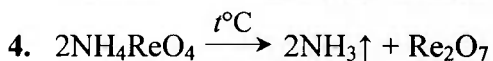
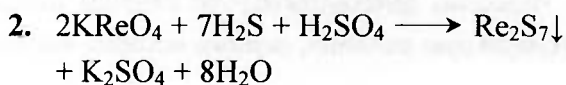
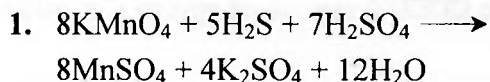
Задание 1.

1. Для элементов 7 группы (Mn–Re) сопоставьте изменения следующих свойств:

- а) проявляемых степеней окисления;
б) окислительные свойства соединений элементов в высших степенях окисления.

Подтвердите свои ответы необходимыми пояснениями и уравнениями реакций.

2. Напишите уравнения реакций, соответствующих приведённым ниже схемам одностадийных превращений (укажите условия их проведения):

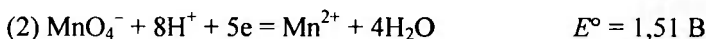


3. Перманганат калия широко используется в аналитической химии для окислительно-восстановительного титрования. Какие реагенты используются для стандартизации растворов перманганата калия? Составьте план количественного определения состава смеси, содержащей сульфат хрома(III) и дихромат калия. Запишите необходимые уравнения реакций.

Обычно для стандартизации используют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1) Стандартизуем KMnO_4 ; 2) титруем смесь (определяем количество $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$); 3) восстанавливаем дихромат, например, солью Мора; оттитровываем её избыток перманганатом; по разности титрований определяем количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4. Дайте определения понятиям: *гальванический элемент, электрод*. Для гальванического элемента, составленного из двух электродов:



определите а) анод и катод; б) протекающую в элементе реакцию; в) ΔE и ΔE° , если начальные концентрации $C_0(\text{Fe}^{3+}) = C_0(\text{Fe}^{2+}) = 0,005 \text{ М}$, $C_0(\text{MnO}_4^-) = C_0(\text{Mn}^{2+}) = 0,001 \text{ М}$, $C_0(\text{H}^+) = 0,1 \text{ М}$, температура 298 К.

а) Рассчитываем по ур-ю Нёрнста потенциалы электродов:

$$E_1 = E_1^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1^\circ = 0,77 \text{ В}$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^\circ - 8 \cdot 0,059 \text{ pH} = 1,51 - 8 \cdot 0,059 \cdot 1 = 1,038 \text{ В}$$

$E_1 < E_2$ □ (2) — катод, (1) — анод.

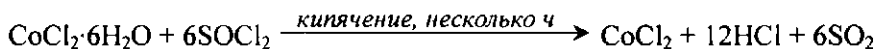
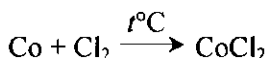
б) В элементе протекает реакция: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

в) $\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ В}$; $\Delta E = E_2 - E_1 = 1,038 - 0,77 = 0,268 \text{ В}$

Задание 2.

1. Дайте определения понятиям: *координационное соединение, комплекс, лиганд.*
2. Предложите способ получения безводного хлорида кобальта(II).

При простом нагревании $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе до 140°C образуется основная соль. Поэтому для получения безводного CoCl_2 необходимо использовать сухие методы. Вот некоторые из них:



Также безводный CoCl_2 можно получить нагреванием $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с COCl_2 в запаянной трубке или нагреванием $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в токе сухого HCl при $160\text{--}170^\circ\text{C}$.

3. Безводный хлорид кобальта(II) имеет синюю окраску. Известны кристаллогидраты хлорида кобальта(II), содержащие различное количество молекул воды на формульную единицу, окраска которых изменяется в следующем ряду:

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	сине-фиолетовый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	фиолетовый
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	тёмно-красный
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	розовый

Предложите объяснение такого изменения окраски в свете теории кристаллического поля и поля лигандов.

H_2O лиганд более сильного поля, чем Cl , следовательно, с увеличением количества аква-лигандов увеличивается расщепление d -орбиталей. Это приводит к смещению максимума полосы поглощения в фиолетовую область и изменению цвета.

4. При добавлении в водный раствор соли кобальта(II) концентрированной соляной кислоты цвет раствора изменяется с розового на синий. В каких химических формах будут присутствовать ионы кобальта(II) в полученном растворе? Напишите уравнение реакции для этого процесса.
5. Определите электронную конфигурацию, выражение для энергии стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) в величинах Δ_o и P , число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента для комплексных форм кобальта(II), упомянутых в предыдущем параграфе. Будет ли проявляться сильное искажение структуры в указанных комплексах?

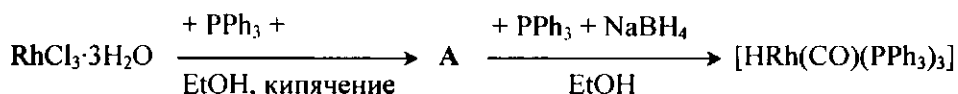
Задание 3.

Известно, что каталитический процесс гидроформилирования (получения альдегидов из алкенов, монооксида углерода и водорода) происходит в присутствии в качестве катализатора металлоорганических комплексов ряда d -металлов (кобальта, платины, рутения, родия и др.), находящихся в низких степенях окисления. В качестве катализатора может использоваться комплекс $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

1. Определите степень окисления родия в данном комплексе.

-1

2. Расшифруйте схему синтеза данного комплекса:



Назовите соединение А по номенклатуре IUPAC. Соединение А получило своё название в честь химика, нобелевского лауреата, который популяризовал его использование в качестве катализатора реакций гидрирования алкенов. Назовите фамилию этого знаменитого учёного.

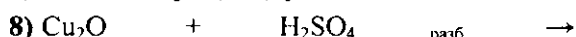
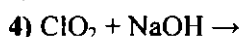
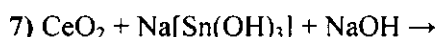
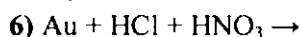
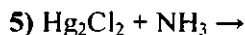
3. Предложите схему каталитического процесса получения бутиральдегида ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) из пропена ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) с участием $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

4. Меняется ли степень окисления родия в ходе каталитического процесса? Какова ключевая стадия процесса гидроформилирования? Как меняется число электронов при атоме родия на каждой стадии каталитического цикла?
5. Предложите схему синтеза кобальтового аналога данного комплекса из карбонила кобальта.

Задание 4.

1. Для бинарных соединений элементов с хлором ACl_3 ($A = B, N, Al, P, Sb, Bi$) и BCl_5 ($B = P, Sb$) напишите уравнения реакций а) с водой; б) избытком водного раствора гидроксида калия; в) избытком водного раствора сульфида натрия.

2. Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах:



3. Напишите уравнения реакций, соответствующих приведённым ниже схемам одностадийных превращений (укажите условия их проведения):

