



Задания письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН

по специальности «Неорганическая химия»

07 ноября 2024 года

Задание 1

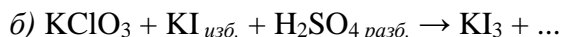
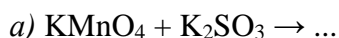
1. Дайте определение понятиям: *потенциал ионизации (I)* и *сродство к электрону (E)* частицы.
2. Для молекул CO, CO₂, NO, NO₂ изобразите формулы Льюиса (с указанием всех валентных электронов и электронных пар, для резонансной структуры с наибольшим вкладом). Какова кратность связей в каждой из этих молекул? Куда направлен дипольный момент, при наличии (изобразите вектор)? Какие из этих частиц парамагнитные?
3. Известно, что $E(\text{CO}_2) > E(\text{NO}_2)$ (+63 и -299 кДж/моль, соответственно). Предложите объяснение столь значительной разницы этих значений.
4. Предложите два способа, с помощью которого можно различить газы CO, CO₂, NO, NO₂:
(а) с использованием характерных реакций; (б) с использованием спектроскопических методов. Опишите ожидаемые результаты и различия.

Задание 2

1. а) Что такое энергия Гиббса образования соединения? б) Изменение какого термодинамического потенциала отражает тепловой эффект процесса при условии постоянного давления?
2. Спортсмен массой 70 кг готовится к восхождению на 3 км высоту. Перед подъемом им было съедено 600 г глюкозы (C₆H₁₂O₆). Хватит ли ее для восхождения, если в работу по вертикальному подъему обратить а) 20% и б) 50% энтальпии сгорания глюкозы? Принять, что: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -394$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{ж}) = -286$; $\Delta_f H^\circ(\text{глюкозы}) = -1271$ кДж/моль.
3. Почернение серебряных изделий происходит из-за реакции $2\text{Ag}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}} = \text{Ag}_2\text{S}_{\text{тв}} + \text{H}_2_{\text{газ}}$, константа равновесия K_p которой при 25 °С равна 12,2. Рассчитайте: а) $\Delta_r G^\circ$ и K_c ; б) равновесный состав (в молях), если в реактор объемом 0,244 л при 25 °С поместили 0,1 моль Ag и заполнили H₂S до давления 10 атм.

Задание 3

1. Допишите уравнения реакций, протекающих в водном растворе, обозначьте окислитель и восстановитель:



Для каждой из них напишите две полуреакции (в стандартной форме). Как изменится потенциал этих полуреакций при повышении рН (аргументируйте)?

2. Для окислительно-восстановительного элемента типа **Pt | A, B || C, D | Pt** даны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:

A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
Cu ²⁺	Cu ⁺	UO ₂ ²⁺	U ⁴⁺	0,007	0,016	0,002	0,05

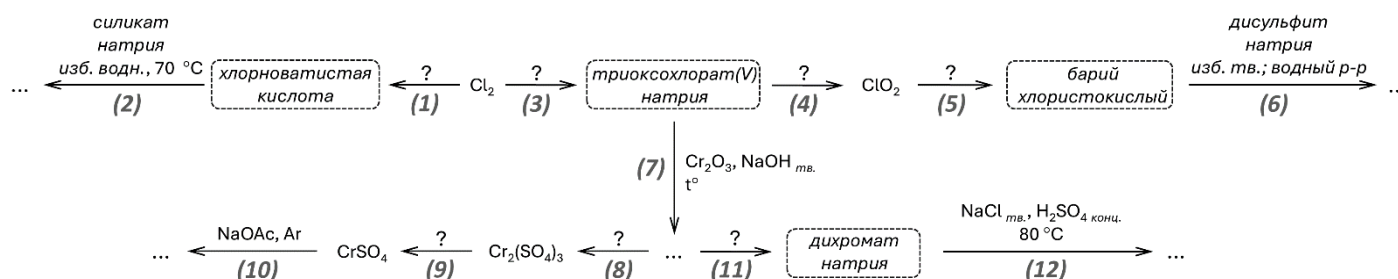
$$\varphi^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ В}, \quad \varphi^0(\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}) = 0,334 \text{ В}.$$

- а) Напишите уравнение и вычислите константу равновесия реакции окисления-восстановления.
- б) Вычислите ЭДС элемента (T = 298 K), определите катод и анод.
- в) Укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентрации компонентов.

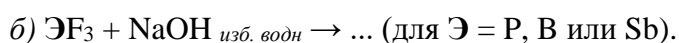
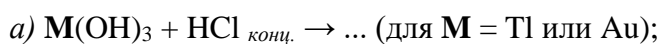
Принять $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, $a(\text{H}^+) = 0,2$ моль/л.

Задание 4

1. Ниже приведена схема одностадийных превращений соединений хлора или хрома. Напишите уравнения реакций 1—12 (с указанием необходимых условий), позволяющих получить упомянутые в этой схеме продукты (содержащие Cl/Cr).



2. Напишите уравнения реакций, показывающих различия во взаимодействии похожих по составу веществ с различными реагентами:



3. Напишите схемы синтезов (все реагенты и условия), с помощью которых можно получить следующие малорастворимые цветные комплексные соединения: гексацианоферрат(III) железа(II) (*берлинская лазурь*) из FeCl_2 ; гексанитрокобальтат(III) калия (*кобальт желтый*) из CoCO_3 ; иодид нитридодиртути(II) (*красный иодид основания Миллона*) из Hg_2Cl_2 . Какие из этих продуктов представляют собой координационные полимеры?

Задание 5

1. Что такое хелатные комплексы? Каковы причины большей стабильности хелатных комплексов по сравнению с подобными им по строению нехелатными? Приведите пример подобного сравнения для конкретной пары комплексов.

2. а) Какие вы знаете типы лигандов с точки зрения π -связывания с центральным атомом в комплексах переходных металлов? Приведите по два примера лигандов каждого типа с различными донорными атомами; к какому из них относится гидрид-ион? Для комплексов с какими лигандами выполняется правило 18 электронов?

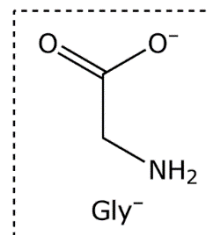
б) Найдите число x в следующих комплексах: $[\text{Os}(\text{CO})_x]$; $[\text{MoCp}(\text{CO})_x]_2$; $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{NO})(\text{CO})_x]^+$. Ответ подтвердите расчетом.

3. В комплексном соединении $\text{K}[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_4]$ (**A**) анион имеет строение квадратной пирамиды. При действии на него последовательно глицината калия $\text{K}(\text{Gly})$ (1 эквивалент) и тиоцианата калия (3 эквивалента) замещаются все хлорид-ионы и образуется соединение $\text{K}[\text{Re}(\text{O})(\text{NCS})_3(\text{Gly})]$ (**B**). Октаэдрический анион в **B** содержит хелатно-координированный глицинат-анион, находящийся в cis-положении к оксо-лиганду. Действие на **B** трифенилфосфина приводит к восстановлению рения и образованию комплекса $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{Gly})(\text{NCS})_2]$ (**B**); координация сохранившихся лигандов при этом не меняется. Известно, что объемные лиганды PPh_3 находятся в транс-положении, а NCS^- во всех комплексах координирован атомом азота.

а) Изобразите структурные формулы комплексов в составе **A–B**. Укажите степень окисления и координационное число для центрального атома во всех комплексах.

б) Напишите полные реакции превращений **A** \rightarrow **B** и **B** \rightarrow **B**. Приведите название (по IUPAC) для соединений **B** и **B**.

в) Перечислите виды изомерии, которые могут проявляться для соединения **B** (без учета координационной полимерии); проиллюстрируйте их на структурной формуле.



Желаем удачи!