

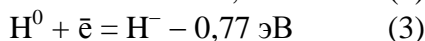
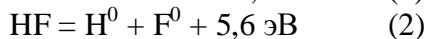
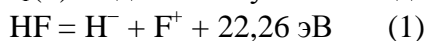


**Решения заданий письменного кандидатского экзамена ИХХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»**

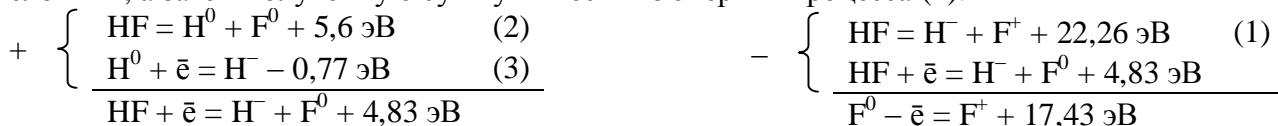
Задание 1.

1. Общая электронная конфигурация валентного уровня в основном состоянии для элементов 17 (VII A) группы (галогенов) – ns^2np^5 . Строение атома фтора отличается от остальных галогенов. Главное, что определяет особенности химии фтора – ограниченные валентные возможности и степени окисления. Атомы второго периода не располагают d-орбиталями, а расположение электронов на орбитали с главным квантовым числом 3 энергетически невыгодно. Единственная ковалентность фтора в соединениях: I. Валентные электроны фтора слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой электронной плотности на единицу объема и, соответственно, меньшему радиусу, большим значениям потенциалов ионизации и электроотрицательности. Следствие этого – наличие у фтора лишь двух степеней окисления: 0 и –1.

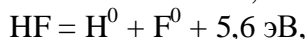
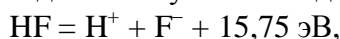
2. а) Необходимо найти энергию, соответствующую процессу $F^0 - \bar{e} = F^+ + I_1(F)$. Рассмотрим процессы, необходимые для нахождения $I_1(F)$ из данных в условии задания.



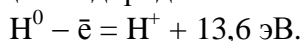
Искомый первый потенциал ионизации $I_1(F)$ можно получить, если энергии процессов (2) и (3) сложить, а затем полученную сумму вычесть из энергии процесса (1).



б) Средство к электрону атома фтора $E(F) - \bar{e} = F^- + A(F)$. Для нахождения $A(F)$ помимо процессов, приведенных в условии задания:

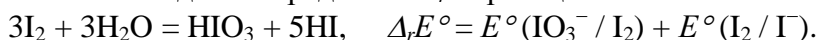


нам необходимо знать потенциал ионизации водорода:

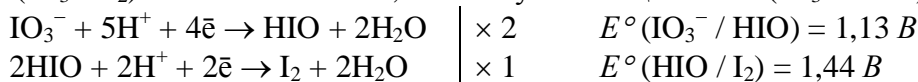


Рассуждая аналогично пункту а), получаем: $A(F) = 15,75 - (5,6 + 13,6) = -3,45 \text{ эВ}$.

3. а) Для выяснения термодинамической возможности протекания указанной реакции диспропорционирования необходимо определить $\Delta_r E^\circ$ реакции:

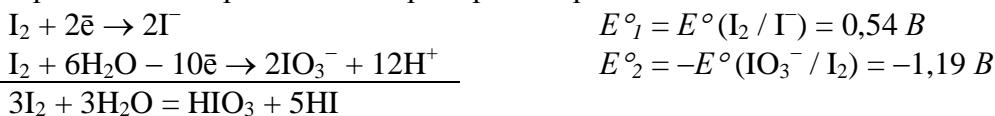


В приведенной диаграмме Латимера указан только лишь потенциал $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,54 \text{ В}$. Потенциал $E^\circ(IO_3^- / I_2)$ можно вычислить, используя потенциалы $E^\circ(IO_3^- / HIO)$ и $E^\circ(HIO / I_2)$.



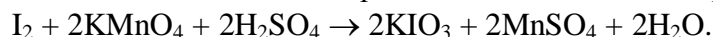
$$E^\circ(IO_3^- / I_2) = (2 \cdot 4 \cdot E^\circ(IO_3^- / HIO) + 2 \cdot E^\circ(HIO / I_2)) : 10 = 1,19 \text{ В}.$$

Теперь определим $\Delta_r E^\circ$ реакции диспропорционирования:

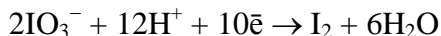


Таким образом, $\Delta_r E^\circ = E^\circ_1 + E^\circ_2 = 0,54 - 1,19 = -0,65 \text{ В} < 0$, т.е. $\Delta_r G = -nF\Delta_r E > 0$. В кислой среде ($pH = 0$) реакция диспропорционирования иода термодинамически невозможна.

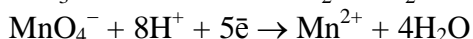
б) Рассмотрим реакцию окисления иода дихроматом калия в кислой среде:



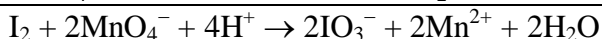
Необходимо воспользоваться потенциалами полуреакций:



$$E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 1,19 \text{ B}$$



$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ B}$$



Потенциалы при pH = 5 можно пересчитать воспользовавшись уравнением Нернста:

$$E(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) + (0,059 : 10) \cdot \lg(a(\text{H}^+))^{12} = 1,19 + 0,0059 \cdot 12 \cdot \lg(a(\text{H}^+)) =$$

$$= 1,19 - 0,0059 \cdot 12 \cdot 5 = 0,84 \text{ B}.$$

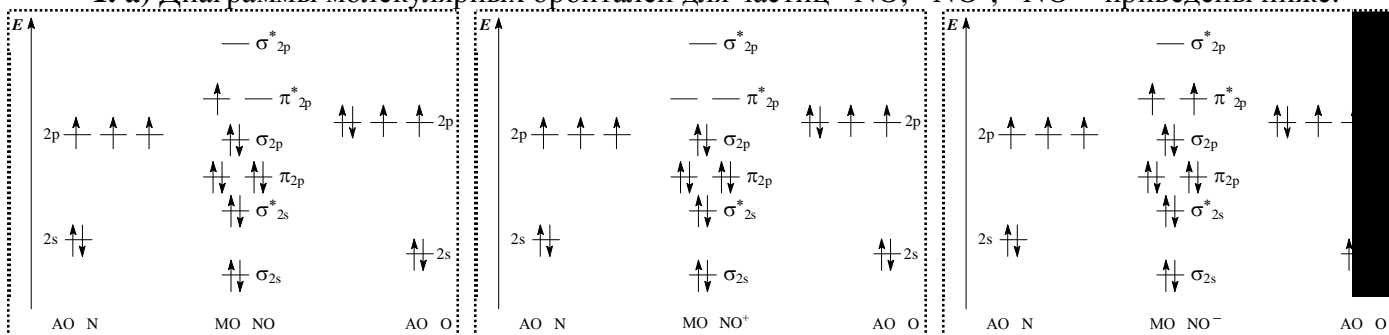
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + (0,059 : 5) \cdot \lg(a(\text{H}^+))^{8} = 1,51 + 0,012 \cdot 8 \cdot \lg(a(\text{H}^+)) =$$

$$= 1,51 - 0,012 \cdot 8 \cdot 5 = 1,03 \text{ B}.$$

Таким образом, $\Delta_r E = 1,03 - 0,84 = 0,19 \text{ B} > 0$, т.е. $\Delta_r G = -nF\Delta_r E < 0$. В кислой среде (pH = 5) реакция окисления иода перманганат-ионом термодинамически возможна.

Задание 2.

1. а) Диаграммы молекулярных орбиталей для частиц NO, NO⁺, NO⁻ приведены ниже.



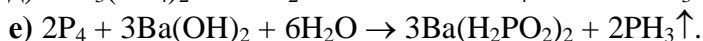
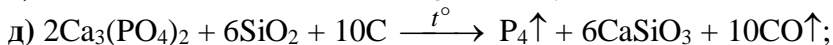
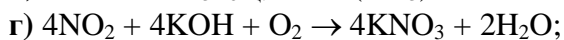
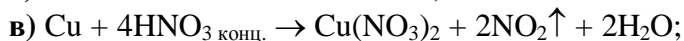
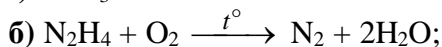
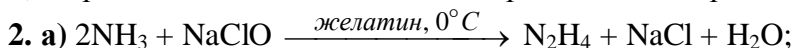
б) Кратность связей в каждой из перечисленных частиц можно определить, руководствуясь

$$\text{соотношением: Кратность связи} = \frac{N(\bar{e} \text{ на связ. орбиталях}) - N(\bar{e} \text{ на разр. орбиталях})}{2}.$$

$$\text{Для NO: } \frac{8-3}{2} = 2,5; \quad \text{для NO}^+: \frac{8-2}{2} = 3; \quad \text{для NO}^-: \frac{8-4}{2} = 2.$$

в) Для сходных по составу частиц чем больше кратность связи, тем меньше межатомные расстояния, а следовательно, тем больше прочность связи. Таким образом, ряд уменьшения прочности связи для указанных частиц: $E(\text{NO}^+) > E(\text{NO}) > E(\text{NO}^-)$.

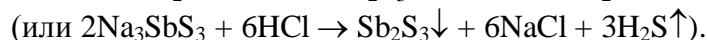
г) Парамагнитны те частицы, в которых есть неспаренные электроны, т.е. NO и NO⁻.



3. Воспользуемся способностью сульфида сурьмы(III) растворяться в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов с образованием тиосолей:



Таким образом, Sb₂S₃ перейдет в раствор, а Bi₂S₃ останется непрореагировавшим. Отделяем Bi₂S₃ фильтрованием. Для выделения Sb₂S₃ подкислим фильтрат раствором соляной кислоты:



Образовавшийся осадок Sb₂S₃ отделяем фильтрованием.

Задание 3.

1. а) *Комплексное (координационное) соединение* – вещество, в состав которого входят комплексные частицы.

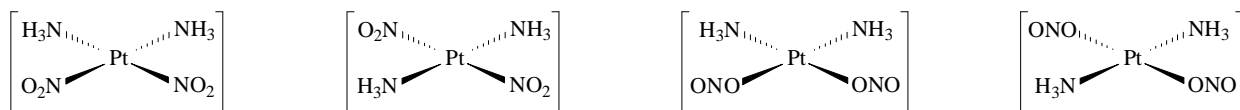
Комплекс – сложная частица (нейтральная молекула или ион), способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, которая образуется в результате присоединения к атому или иону комплексообразователя нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

Координационное число – число донорных атомов лигандов, связанных с центральным атомом химической связью.

Амбидентатный лиганд – лиганд, содержащий несколько различных донорных атомов, которыми он может координироваться к центральному атому.

б) Виды изомерии, которые могут проявляться для комплексных соединений: геометрическая, оптическая, ионизационная, связевая, координационная.

Структурные формулы и названия всех возможных изомеров перечисленных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ – 4 изомера (геометрическая и связевая изомерии):



цис-динитродиаминоплатина *транс-динитродиаминоплатина* *цис-динитритодиаминоплатина* *транс-динитритодиаминоплатина*

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – 4 изомера (координационная изомерия):



тетрахлороплатинат(II) тетраамминпалладия(II)

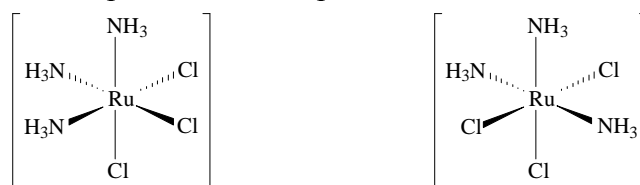
тетрахлоропалладат(II) тетраамминплатины(II)



трихлороамминплатинат(II) хлортриамминпалладия(II)

трихлороамминпалладат(II) хлортриамминплатины(II)

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – 2 изомера (геометрическая изомерия):



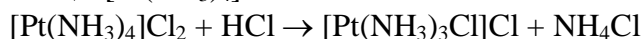
гран-трихлортриамминрутений

ос-трихлортриамминрутений

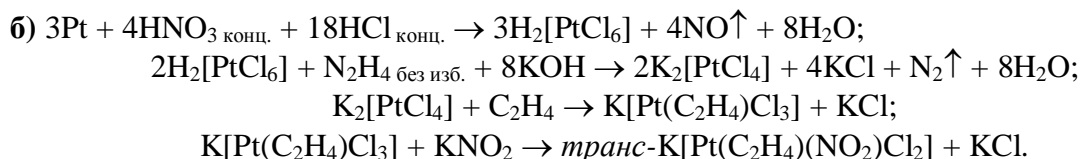
2. Устойчивость комплексов – понятие термодинамическое; характеризуется константами устойчивости (образования). Инертность комплексов (или их лабильность) – понятие кинетическое; характеризуется константами скорости реакций в растворах. Комплекс может быть устойчивым, но лабильным, например, соединения золота(III) довольно устойчивы в растворах, но обмениваются лигандами с высокой скоростью, т.е. лабильны.

3. На основании большого фактического материала по синтезу комплексных соединений платины(II) И.И. Черняев сформулировал правило, названное впоследствии правилом *транс-влияния*: в квадратных комплексах Pt(II) некоторые лиганды облегчают замещение других лигандов, находящихся в *транс*-положении.

а) При замещении первой молекулы аммиака хлорид-ион может занять любую из координат в квадрате комплексной частицы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Поскольку *транс*-влияние хлорид-иона по сравнению молекулой аммиака выше, то замещению на хлорид-ион подвергается молекула NH_3 на координате $\text{H}_3\text{N}-\text{Pt}-\text{Cl}$. В результате образуется *транс*-изомер дихлородиамминплатины.



Задание 4.

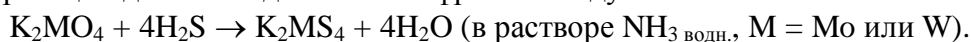
1. а) Наиболее стабильными степенями окисления для хрома являются 0, +3 и +6; менее стабильными являются +2 (например, CrCl_2), +4 (CrO_2) и +5 (Na_3CrO_4).

Для молибдена и вольфрама наиболее стабильной степенью окисления (помимо 0) является +6. Известны соединения в положительных степенях окисления от +2 до +5, однако эти соединения являются, как правило, нестабильными.

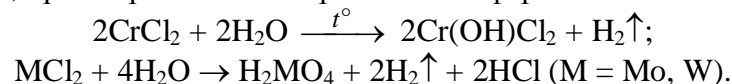
б) В ряду Cr-Mo-W устойчивость соединений в высшей степени окисления возрастает. Соединения Cr(VI) являются довольно сильными окислителями, в то же время соединения Mo(VI) и W(VI), как правило, не проявляют окислительные свойства. Так, например, при взаимодействии K_2CrO_4 с водным раствором сероводорода хромат-ион окисляет сульфид-ион:



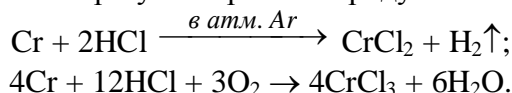
Аналогичные реакции для молибдатов и вольфраматов идут без изменений степеней окисления:



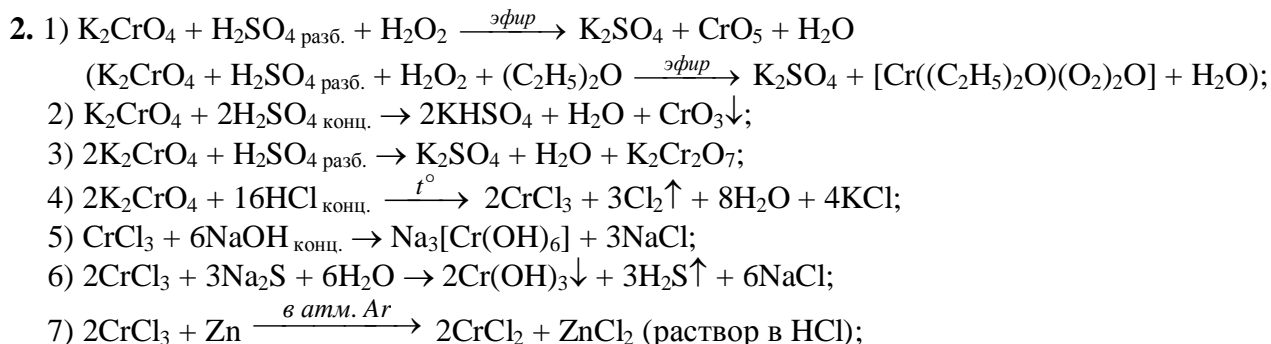
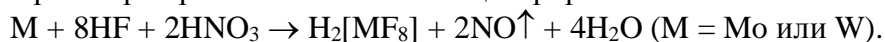
Соединения элементов группы в низшей степени окисления +2 нестабильны, их устойчивость падает вниз по группе. Галогениды молибдена и вольфрама состава MCl_2 имеют кластерное строение $[\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. В водных растворах галогениды окисляются водой (для хрома реакция идет медленно, при нагревании в инертной атмосфере значительно ускоряется):

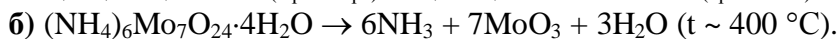
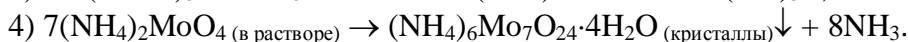
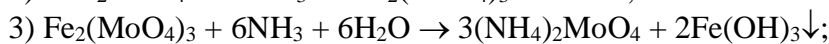
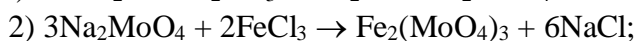
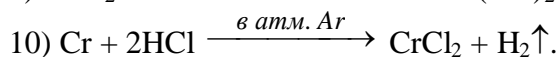
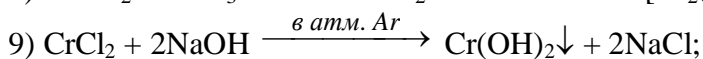
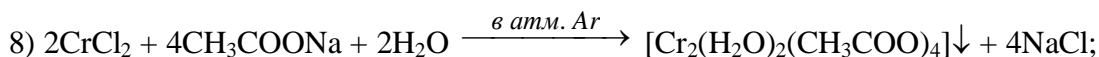


в) Металлы Cr, Mo, W стоят левее водорода в электрохимическом ряду напряжений, однако величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала для хрома существенно выше, чем для хрома и молибдена, т.е. химическая активность металлов вниз по группе падает. Хром растворяется в сильных минеральных кислотах-неокислителях, причем, в зависимости от условий проведения эксперимента образуются разные продукты:



Молибден и вольфрам не взаимодействуют с кислотами-неокислителями вследствие образования на их поверхности прочной оксидной пленки. Тем не менее, металлические Mo и W можно перевести в раствор обработкой смесью концентрированных плавиковой и азотной кислот:

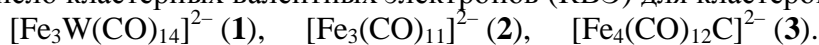




Задание 5.

1. Сформулируйте правило 18 электронов. На основании этого правила определите значение x в карбонильных комплексах $[\text{Fe}(\text{CO})_x]^{2-}$ и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_x]$.

2. Рассчитайте число кластерных валентных электронов (КВЭ) для кластеров



3. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а) $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$; б) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na/Hg}$; в) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{NOCl}$; г) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$; д) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.

1. Правило 18 электронов: число валентных электронов устойчивого комплекса равно 18. При подсчёте электронов все атомы металла и лиганды считаются нейтральными. Если комплекс заряжен, просто добавляют или вычитают соответствующее число электронов из общего числа. Учитывают все валентные электроны атома металла и все электроны, поставляемые лигандами.



$$8 (\text{Fe}) + 2x (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = 18$$

$$2x = 18 - 8 - 2 = 8$$

$$x = 8 / 2 = 4$$

Ответ: $x = 4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.



Биядерные карбонилы содержат связь М–М, на образование которой расходуется 2 электрона (по одному от каждого атома металла). Таким образом общее число электронов комплекса составляет $2 \times 18 - 2 = 34$.

$$2 \times 8 (\text{Fe}) + 2x (\text{CO}) = 34$$

$$2x = 34 - 16 = 18$$

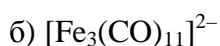
$$x = 18 / 2 = 9$$

Ответ: $x = 9$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

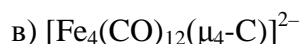
2.



$$3 \times 8 (\text{Fe}) + 6 (\text{W}) + 14 \times 2 (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{60} \text{ (тетраэдр)} = 4 \times 15$$

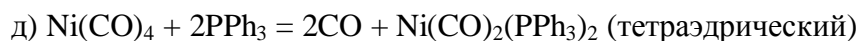
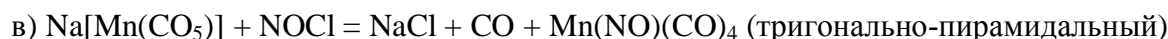
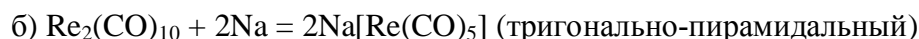


$$3 \times 8 (\text{Fe}) + 11 \times 2 (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{48} (\text{треугольник}) = 3 \times 16$$



$$4 \times 8 (\text{Fe}) + 12 \times 2 (\text{CO}) + 4 (\text{C}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{62} (\text{«бабочка»}) = 60 + 2 (\text{тетраэдр минус ребро})$$

3. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а) $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$; б) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na/Hg}$; в) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{NOCl}$; г) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$; д) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.



Задание 6.

1. Какие из растворителей — бензол, CCl_4 , этиловый спирт, н-бутанол, ацетон, пиридин, гексан, толуол — можно использовать для съемки спектров в УФ области?

2. Наличие каких полос можно ожидать в спектре водно-ацетонового раствора, содержащего иодидные комплексы меди(I) CuI_2^- в избытке KI ?

3. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с phen ($\Delta_o = 12060 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5360 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10530 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4680 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?

3. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с о-фенантролином (phen) ($\Delta_o = 12060 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5360 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10530 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4680 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?

$\text{Co}(\text{II}): d^7$

октаэдр	тетраэдр
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$
Высокоспиновый: $t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_g^3$
$E = -0,4 \times 5 \times \Delta_o + 0,6 \times 2 \times \Delta_o = -1,2 \times \Delta_o$	$E = -0,6 \times 4 \times \Delta_T + 0,4 \times 3 \times \Delta_T = -1,2 \times \Delta_T$
$E = -14472 \text{ см}^{-1}$	$E = -6432 \text{ см}^{-1}$
Низкоспиновый: $t_{2g}^6 e_g^1$	
$E = -0,4 \times 6 \times \Delta_o + 0,6 \times \Delta_o + P = -1,8 \times \Delta_o + P$	

$E = -908 \text{ см}^{-1}$	
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$ <i>Высокоспиновый:</i> $t_{2g}^5 e_g^2$ $E = -0,4 \times 5 \times \Delta_o + 0,6 \times 2 \times \Delta_o = -1,2 \times \Delta_o$ $E = -12\,636 \text{ см}^{-1}$ <i>Низкоспиновый:</i> $t_{2g}^6 e_g^1$ $E = -0,4 \times 6 \times \Delta_o + 0,6 \times \Delta_o + P = -1,8 \times \Delta_o + P$ $E = +1\,846 \text{ см}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ $e^4 t_g^3$ $E = -0,6 \times 4 \times \Delta_T + 0,4 \times 3 \times \Delta_T = -1,2 \times \Delta_T$ $E = -5\,616 \text{ см}^{-1}$

Ответ: в обоих случаях предпочтительно образование высокоспинового октаэдрического комплекса.