



**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(весна 2013 года)**

Задание 1.

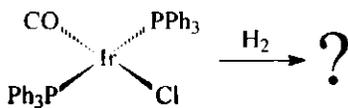
1. Кратко (2-3 предложения) объясните особенности положения водорода в Периодической системе.

Чем отличаются орто- и пара-водород?

2. Для реакции $H^+ + H^- = H_2$ определена $\Delta E_{\text{реакц.}} = -17,35$ эВ. Рассчитайте сродство к электрону атома водорода, если известно, что полная энергия молекулы диводорода $E_{\text{полн.}}(H_2) = -31,68$ эВ.

3. Какие соединения называют гидридами? Предложите три примера гидридов, отличающихся характером связи. Предложите способ получения какого-либо гидрида с ионной связью и напишите реакцию, характеризующую основное свойство водорода в ионных гидридах.

4. Для соединений Ir(I) и Rh(I) характерны реакции окислительного присоединения. Закончите уравнение следующей реакции (указав пространственное строение образующегося продукта, обозначенного «?»):



Соблюдается ли правило 18 электронов для исходного и получающегося соединений? Подтвердите свой ответ.

Задание 2.

1. Для элементов 6 группы (Cr и Mo):

а) приведите примеры соединений (если таковые существуют) в степенях окисления +2, +3, +6;

б) сравните окислительно-восстановительные свойства соединений этих элементов в степенях окисления +6 и +2;

Подтвердите свои ответы необходимыми краткими пояснениями и уравнениями соответствующих реакций.

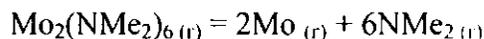
2. Предложите способ получения соединений $CrCl_2$, K_2CrO_4 и CrO_2Cl_2 из природного хромита ($FeCr_2O_4$). Укажите условия проведения реакций.

3. а) Приведите примеры соединений с кратными связями металл-металл (2-3 примера).

б) Чему равна кратность связи металл-металл в ваших примерах? Ответ обоснуйте.

в) Для соединения $Mo_2(NMe_2)_6$ определите: Электронную конфигурацию молибдена, кратность связи молибден-молибден.

г) Энтальпия реакции



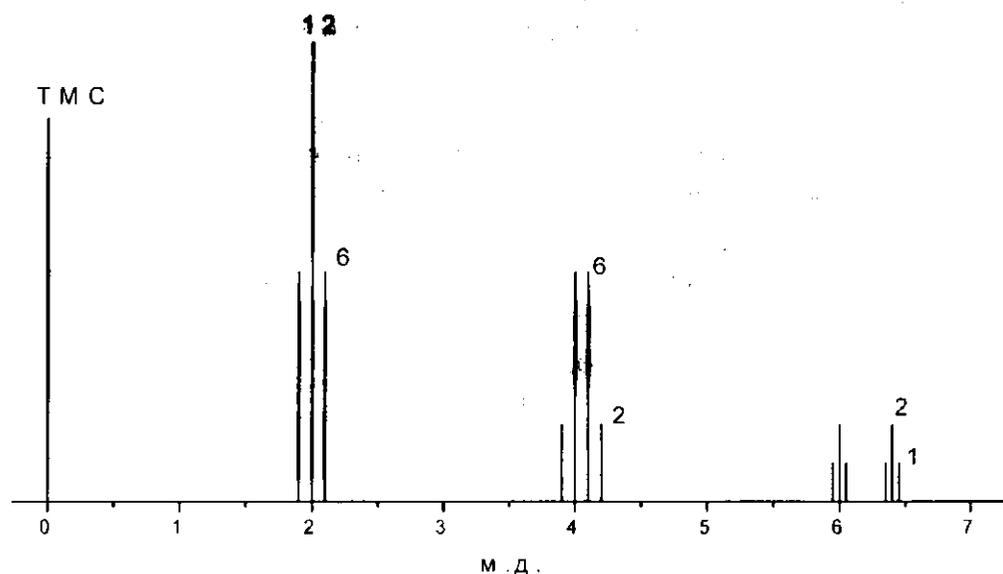
равна 1929 кДж/моль. Из термического разложения амида $Mo(NMe_2)_4$ получена величина энергии связи Mo-N 255 кДж/моль. Оцените энергию связи Mo-Mo.

Задание 3.

1. Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для частиц NO^+ , NO , NO^- . Как будет меняться частота валентного колебания $\nu(NO)$ в этом ряду? Ответ обосновать.

2. Определите волновое число излучения, необходимого для диссоциации колебательно-возбужденной молекулы HBr, если энергия диссоциации молекулы HBr в основном состоянии равна 366 кДж/моль, а возбуждение происходит при поглощении излучения с волновым числом 2650 см^{-1} .

3. Предложите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{BrO}$ на основании ПМР спектра приведенного на рисунке (над линиями указана их относительная интенсивность). Обоснуйте ответ, качественно объяснив количество, взаимное расположение и интенсивность линий.



Задание 4.

1. Какие оксиды углерода Вам известны? Приведите их названия и структурные формулы. Укажите степени окисления и ковалентности углерода в этих оксидах.

2. Качественно сопоставьте значения pH 0,1 М водных растворов Na_2CO_3 и Na_2SO_3 (для $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ для $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ $K_{a1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$). Дайте необходимые пояснения и напишите соответствующие уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций, протекающих при гидролизе галогенидов SiCl_4 и SiF_4 . Протекает ли в заметной степени гидролиз CCl_4 при комнатной температуре? Почему?

4. Какие сульфиды элементов 14 группы взаимодействуют с водным раствором а) сульфида натрия; б) дисульфида натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задание 5.

1. Дайте определение следующим понятиям: комплексное (координационное) соединение, донорный атом, полидентатные лиганды.

2. Определите понятия: высокоспиновый комплекс, низкоспиновый комплекс. Приведите примеры высокоспиновых и низкоспиновых комплексов. Какие методы исследования помогут определить спиновое состояние комплекса? Проиллюстрируйте на выбранных вами примерах.

3. Оцените полную константу комплексообразования β_2 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$), если известно, что при диспропорционировании 2 моль Cu^+ в водном растворе $\Delta_r G^\circ$ на 55,26 кДж меньше, чем при диспропорционировании 2 моль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, а полная константа комплексообразования β_4 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) = $4,67 \cdot 10^{13}$.