



**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(весна 2012 года)**

Задание 1.

1. Кратко (2-3 предложения) объясните особенности положения водорода в Периодической системе. Чем отличаются орто- и пара-водород?

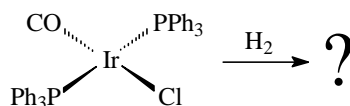
2. Какие изотопы водорода Вам известны? Как изменяется частота колебаний связи Э-Н в колебательных спектрах при замене атома протия на атом дейтерия? Дайте необходимые краткие пояснения.

3. Для реакции $\text{H}^+ + \text{H}^- = \text{H}_2$ определена $\Delta E_{\text{реакц.}} = -17,35$ эВ. Рассчитайте сродство к электрону атома водорода, если известно, что полная энергия молекулы диводорода $E_{\text{полн.}}(\text{H}_2) = -31,68$ эВ.

4. Приведите по одному примеру реакций, в которых водород (как элемент) проявляет:
а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства.

5. Приведите по одному примеру электронодефицитного и электронодостаточного молекулярного соединения водорода с неметаллами. Для приведенного примера электронодефицитного водородного соединения отметьте, в чем характерная особенность строения его молекул. Напишите уравнение реакции, в результате которой можно получить это соединение.

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

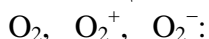


Соблюдается ли правило 18 электронов для исходного и получающегося соединений? Подтвердите свой ответ.

Задание 2.

1. Приведите общую электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 16 (VI A) группы. Как и почему изменяется в ряду этих элементов при передвижении вниз по группе: а) атомные радиусы; б) потенциалы ионизации.

2. Для следующих кислородсодержащих частиц



а) постройте диаграммы молекулярных орбиталей;

б) определите кратность связей в каждой из перечисленных частиц;

в) расположите указанные частицы в порядке увеличения межъядерных расстояний (ответ обоснуйте);

г) для ионов O_2^+ и O_2^- приведите по одному примеру соединений, содержащих эти ионы, и напишите уравнения реакций, в результате которых образуются эти соединения.

3. Дайте определение понятиям:

– растворимость,

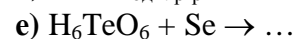
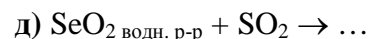
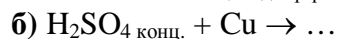
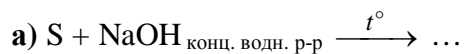
– произведение растворимости.

Приведите пример сульфида, полностью гидролизующегося в водном растворе (уравнение реакции). Как можно получить этот сульфид (уравнение реакции)?

Как обычно влияет изменение pH и температуры на растворимость большинства сульфидов переходных металлов?

Оцените pH осаждения FeS и ZnS сероводородом при концентрациях $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-3}$ М. Справочные данные: $K_L(\text{FeS}) = 5 \cdot 10^{-18}$; $K_L(\text{ZnS}) = 2 \cdot 10^{-22}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

4. Напишите уравнения следующих реакций:

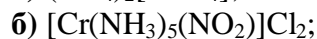
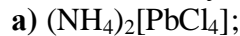


Задание 3.

1. Дайте определение следующим понятиям:

- комплексное (координационное) соединение,
- донорный атом,
- полидентатные лиганды.

2. Назовите следующие комплексные соединения:



Приведите структурные формулы всех возможных изомеров (не учитывая координационную полимерию) для каждого соединения. Укажите типы изомерии.

3. Обычно, реакции комплексообразования позволяют стабилизировать соединения в неустойчивых степенях окисления элементов. Так, например, степень окисления меди +1 стабилизируется образованием комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

а) Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых можно **получить** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ из металлической меди и любых других реактивов, не содержащих медь.

б) Сравните взаимодействие твердого оксида меди(I) с концентрированным и разбавленным растворами серной кислоты (уравнения реакций).

в) Оцените суммарную 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 суммарная константа комплексообразования β_4 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) = $4,67 \cdot 10^{13}$.

Задание 4.

1. Для элементов 7 группы (Mn и Re):

а) приведите примеры соединений (если таковые существуют) в степенях окисления +2, +3, +4, +7;

б) сравните окислительно-восстановительные свойства соединений в степенях окисления +7 и +4;

Подтвердите свои ответы необходимыми краткими пояснениями и уравнениями соответствующих реакций.

2. Оцените значения pH, при которых возможно протекание реакция окисления бромид-иона оксидом марганца(IV). *Справочные данные:* $E^\circ(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$.

3. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из природного пиролюзита (MnO_2) можно **получить**:



Вы также можете использовать любые другие (не содержащие марганец) реактивы, электроприборы и катализаторы.

4. При взаимодействии водного раствора перманганата калия с щавелевой кислотой в присутствии оксалата калия образуется *трис*-(оксалато)манганат(III) калия.

а) Напишите уравнение описанной реакции.

б) Укажите, какой тип изомерии возможен для упомянутого комплексного иона.

в) Изобразите распределение электронов по d -орбиталям (e_g и t_{2g}) центрального атома с позиций теории кристаллического поля.

г) Укажите, для какого из комплексных ионов – *трис*-(оксалато)манганат(III)-иона или гексацианоманганат(III)-иона – значение энергии расщепления октаэдрическим полем (Δ_o) больше, учитывая, что оксалат-ион – лиганд слабого поля.