

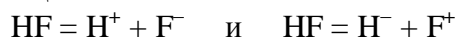


**Пример заданий письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»**

Задание 1.

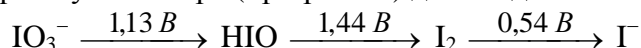
1. Приведите общую электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 17 (VII A) группы. В чем принципиальное отличие строения атома фтора от остальных элементов 17 группы?

2. Известно, что энергии реакций



составляют 15,75 эВ и 22,26 эВ, соответственно. Определите а) первый потенциал ионизации фтора $I_1(\text{F})$; б) сродство к электрону атома фтора $A(\text{F})$, если известно, что энергия диссоциации связи HF равна 5,6 эВ, а сродство к электрону атома водорода равно $-0,77$ эВ.

3. Используя диаграмму Латимера (при $\text{pH} = 0$) для соединений иода:



Определите:

а) термодинамическую возможность диспропорционирования иода I_2 с образованием иодид- и иодат-ионов при $\text{pH} = 0$.

б) будет ли иод I_2 взаимодействовать с перманганатом калия при $\text{pH} = 5$ (сернокислый раствор) и температуре 25°C , если $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$; считайте активности всех других частиц, участвующих в реакции, кроме ионов H^+ , равными 1.

Ответы подтвердите расчетами ЭДС соответствующих реакций.

Задание 2.

1. Для следующих азотсодержащих частиц:



а) Постройте диаграммы молекулярных орбиталей.

б) Определите кратность связей в каждой из перечисленных частиц.

в) Расположите указанные частицы в порядке уменьшения прочности связи (ответ обоснуйте).

г) Какие из указанных частиц парамагнитны?

2. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), позволяющих осуществить следующие одностадийные превращения:

а) аммиак \rightarrow гидразин;

г) оксид азота(IV) \rightarrow нитрат калия;

б) гидразин \rightarrow молекулярный азот;

д) ортофосфат кальция \rightarrow белый фосфор;

в) азотная кислота \rightarrow оксид азота(IV);

е) белый фосфор \rightarrow гипофосфит бария.

3. Предложите способ разделения и выделения индивидуальных веществ из смеси сульфидов Sb_2S_3 и Bi_2S_3 . Напишите уравнения соответствующих реакций с указанием условий их проведения.

Задание 3.

1. а) Дайте определение следующим понятиям:

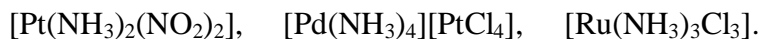
– комплексное (координационное) соединение,

– комплекс,

– координационное число,

– амбидентатный лиганд.

б) Перечислите виды изомерии, которые могут проявляться для комплексных соединений. Приведите структурные формулы и названия всех возможных изомеров следующих соединений:

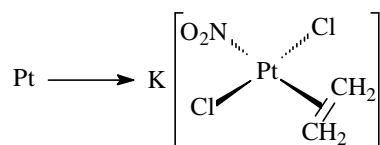


2. В чем отличие между устойчивостью и инертностью комплекса? Какие физико-химические параметры характеризуют устойчивость и инертность комплекса? Может ли комплекс быть устойчивым, но лабильным? Ответ проиллюстрируйте примером.

3. Сформулируйте правило *транс*-влияния И.И. Черняева. Руководствуясь этим правилом, а также рядом *транс*-влияния лигандов: $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$

а) предскажите, какой диамминокомплекс платины образуется при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с концентрированной соляной кислотой. Дайте обоснованный ответ и напишите уравнения реакций.

б) напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращение:



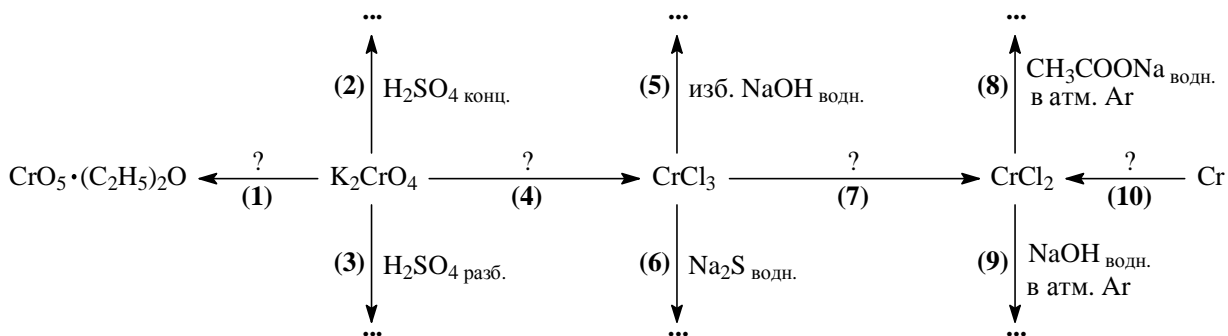
Задание 4.

1. Для элементов 6 группы (Cr-Mo-W) сопоставьте изменения следующих свойств:

- а) проявляемых степеней окисления;
- б) устойчивость соединений в высшей и низшей степенях окисления;
- в) химическую активность металлов.

Подтвердите свои ответы необходимыми краткими пояснениями и уравнениями соответствующих реакций.

2. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), соответствующих приведенной ниже схеме одностадийных превращений.



3. Наиболее важным природным источником молибдена является минерал "молибденит", основным компонентом которого является дисульфид молибдена. Одна из технологий переработки молибденита основана на окислительном обжиге. При этом MoS_2 спекают ($t \sim 700^\circ\text{C}$) с содой на воздухе (реакция 1) и растворяют полученный пек в воде. К раствору добавляют раствор хлорида железа(III) и фильтруют образовавшийся осадок (реакция 2). Осадок обрабатывают концентрированным раствором аммиака, при этом образуется бесцветный раствор и бурый труднофильтрующийся осадок (реакция 3). Полученный аммиачный раствор концентрируют до начала выпадения бесцветных кристаллов соединения X (реакция 4), в котором мольное соотношение $\text{NH}_4 : \text{Mo}$ составляет 6 : 7.

а) Напишите уравнения реакций 1 – 4, протекающих при переработке молибденита по описанной технологии.

б) Какие продукты образуются при термическом разложении ($t \sim 400^\circ\text{C}$) соединения X (уравнение реакции)?

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 $[\text{Fe}_3\text{W}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ (1), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ (2), $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^{2-}$ (3).

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, *n*-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 *o*-фенантролином (phen) ($\Delta_o = 12\,060\text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5\,360\text{ см}^{-1}$, $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10\,530\text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4\,680\text{ см}^{-1}$, $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?