**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН  
по специальности «Неорганическая химия»  
(весна 2018 года)**

***Задание 1***

**1.** Объясните, почему азот при н. у. устойчив в виде двухатомных молекул, элементарный фосфор образует тетраатомные молекулы или полимерные цепочки, а мышьяк наиболее устойчив именно в полимерном состоянии (серый мышьяк, слоистая структура)? Как изменяется термодинамическая устойчивость в ряду соединений EH3 (E = элемент 15-й группы)? Укажите способы получения этих соединений для E = N, P, Sb.

**2.** Сравните взаимодействие следующих реагентов, написав уравнение соответствующих реакций:

а) простых веществ — белого фосфора и кремния — с концентрированным водным раствором NaOH;

б) хлоридов ECl3 (E = P, Tl) с избытком концентрированного водного раствора Na2S.

**3.** Изобразите формулы Льюиса (укажите резонансные структуры с преобладающим вкладом) для анионов N3–, PCO–, ONC–. Можно ли различить натриевые соли этих анионов (все бесцветные кристаллические вещества) по ИК-спектру? Аргументируйте.

***Задание 2***

**1.** Напишите уравнения реакций (с указаниями условий их проведения), с помощью которых из природного хромита FeCr2O4 можно получить в виде индивидуальных соединений: (NH4)2Cr2O7; [CrCl3(THF)3]; [Cr2(OAc)4]; CrO2Cl2 (THF = тетрагидрофуран). Можно использовать электроприборы и катализаторы, а также любые реактивы, не содержащие хром.

**2.** Для синтеза хромокалиевых квасцов в практикуме НГУ используют реакцию восстановления дихромата калия этанолом в сернокислом растворе. Напишите уравнение этой реакции. Почему в качестве исходного соединения не используют доступные соли хрома(III), например, хлорид хрома(III)?

**3**. Для комплекса [Cr(2,2'-bipy)2Cl2]BF4

а) укажите, какие типы изомерии возможны для комплексного иона?

б) Как можно получить раздельно (или разделить) эти изомеры?

в) Для центросимметричного изомера изобразите распределение электронов по *d*-орбиталям (*eg* и *t*2*g*) центрального атома с позиций теории кристаллического поля и поясните, будет ли этот комплекс парамагнитным.

д) Укажите, для какого из анионов — трис(оксалато)хромата(III) или гексацианохромата(III) — значение энергии расщепления октаэдрическим полем (Δ*о*) больше?

**4.** Определите кратность связи металл-металл в следующих комплексах: [Cp\*Mo(CO)2]2; [W2(μ-PhCOO)2Cl2(PBu3)2]; [Mo2(µ-I)2I4(µ-dppm)2] (dppm = Ph2PCH2PPh2); [Mo2(µ-H)(µ-Cl)2Cl6]3–. Ответ подтвердите расчётами.

***Задание 3***

Допишите и уравняйте следующие реакции, протекающие в **водных** растворах при комнатной температуре. Второй (и третий) реагент предполагаются присутствующими в избытке. Напишите соответствующие уравнения (**см. оборот**).

1. Ti + HCl *(разб.)* → …
2. Na2S5 + H2O2 + H2SO4 *(разб.)* → …
3. H2SeO4 *(конц.)* + HBr*(конц.)* → …
4. Na2S2O3 + Cl*2* → …
5. Cl2 + Na2CO3 → …
6. KClO3 + SO2 + H2SO4 *(конц.)* → …
7. Cl2O6 + NaOH → …
8. Na2S2O4 + NaI3 → …
9. Tl2O3 + H2O2 + H2SO4 *(разб.)* → …
10. SnBr4 + K2S *(р-р)* → …
11. Cu2O + H2SO4 *(разб.)* → …
12. Hg2(NO3)2 + KI *(изб.)* → …

***Задание 4***

**1.** Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей в частицах N2, NO, CO, NO+. Определите кратность связи для всех случаев. Расположите эти частицы в ряд по возрастанию энергии связи. Как можно различить N2, NO, CO по их ИК-спектрам?

**2.** Для молекулы CO объясните, с помощью диаграммы, где будет больше локализована электронная плотность связывающей π-орбитали: у атома углерода или кислорода? Приведите примеры соединений, в которых частицы N2, NO и CO выступали бы в качестве лигандов (для каждого как минимум 2 способа координации), и способы их получения.

**3.** Одним из методов определения донорной способности фосфиновых лигандов является измерение сдвига частоты основного колебания ν(CO) в комплексах R3PNi(CO)3, где R3P — исследуемый фосфин. Объясните суть метода. Для комплексов с фосфинами PPh3, P(OMe)3, PCl3 волновые числа колебаний ν(CO) равны 2097, 2080, 2069 см–1. Сопоставьте каждому фосфину своё значение, ответ обоснуйте.

***Задание 5***

**1.** Дана диаграмма Латимера для форм железа при pH = 0:



Найти стандартный потенциал E°(FeO42– / Fe2+) в этих же условиях.

**2.** Приняв, что ПР(Fe(OH)3) = 3,72·10–40, ПР(Fe(OH)2) = 7,94·10–16, записать диаграмму Латимера форм железа для pH = 14.

**3.** Гальванический элемент составлен из двух электродов: *(а)* платиновый электрод, погруженный в раствор 0,0774 М UO22+, 0,0507 М U4+ и 1,0·10–4 М HClO4; *(б)* серебряный электрод, погруженный в 0,1 л насыщенного раствора Ag2CO3 над 0,1 г Ag2CO3*(тв)*. E°(UO22+/U4+) = 0,612 В, E°(Ag+/Ag) = 0,800 В, ПР(AgCO3) = 1,2·10–12. Определите катод и анод элемента, рассчитайте его ЭДС при 298 K. Качественно оцените, как изменится ЭДС элемента, если ко второму раствору добавить азотную кислоту до рН = 3.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**