**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН  
по специальности «Неорганическая химия»  
(осень 2019 года)**

***Задание 1***

**1.** 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.

**2.** Для реакции Н+ + Н– = Н2 определена ∆Ереакц. = –17,35 эВ. Рассчитайте сродство к электрону атома водорода, если известно, что полная энергия молекулы диводорода Еполн.(Н2) = –31,68 эВ.

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

**4.** 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.

**5.** 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.** 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.

***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.** Дайте определения следующих понятий: произведение растворимости, полная и ступенчатая константы комплексообразования.

**2.** Гальванический элемент составлен из двух серебряных электродов, погруженных соответственно в 1 л 0,01 М раствор AgNO3 и 1 л насыщенного раствора Ag2CO3 над 5 г Ag2CO3*(тв)* (ПР = 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.

**3.** Для катиона Al3+ константы комплексообразования с гидроксид-ионом равны lgβ1 =9,03; lgβ2 = 18,7; lgβ3 = 27; lgβ4 = 33. Определите, какая комплексная форма алюминия является доминирующей в растворе: *а)* с рН = 3, *б)* с рН = 10.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**

*Справочные данные:*

*R* = 8.31 (Дж ⋅ K−1 ⋅ моль−1) = 0.082 (л ⋅ атм ⋅ K−1 ⋅ моль−1) *F* = 96 485 (Кл ⋅ моль−1)

1 эВ = 1.602·10−19  Дж, *Na* = 6.02∙1023  моль−1, *h* = 6.62 ∙10-34 Дж∙с