**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(осень 2021 года)**

***Задание 1***

**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, 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 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 CrCl2, K2CrO4 и CrO2Cl2 из природного хромита (FeCr2O4). 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 Mo2(NMe2)6 определите: электронную конфигурацию молибдена, кратность связи молибден-молибден.

г) Энтальпия реакции

Mo2(NMe2)6 (г) = 2Mo (г) + 6NMe2 (г)

равна 1929 кДж/моль. Из термического разложения амида Mo(NMe2)4 получена величина энергии связи Mo–N 255 кДж/моль. Оцените энергию связи Mo–Mo.

***Задание 3.***

1. Назовите следующие комплексные соединения:

а) [Cr2(NH3)10(µ-O)]Cl4;

б) [Co(NH3)3Cl2(NO2)];

в) [Co(en)2CO3]Cl.

Приведите структурные формулы всех возможных изомеров (не учитывая координационную полимерию) для каждого соединения. Считать, что аммиак находится во внутренней сфере. Укажите типы изомерии.

Предложите способ получения соединения *(в)*, используя в качестве источника металла хлорид кобальта(II). Напишите реакцию этого соединения с разбавленной хлорной кислотой.

|  |  |
| --- | --- |
| 2. Почему комплексы титана(IV), как правило, бесцветные, а комплексы титана(III) имеют фиолетовую окраску? Спектр поглощения [Ti(H2O]6]3+ содержит «плечо» у основного пика. Объясните возникновение этой дополнительной полосы. |  |

3. Один из комплексов [CrF6]3–, [Cr(H2O)6]3+, [Cr(CN)6]3– окрашен в жёлтый цвет, другой в зелёный, третий – в фиолетовый. С помощью теории кристаллического поля объясните, какой комплекс в какой цвет окрашен.

***Задание 4.***

1. Приведите уравнения реакций получения в лабораторных условиях следующих газов: Cl2, SO2, H2S, NH3, H2. Какие способы осушения данных газов вы бы использовали?
2. Качественно сопоставьте значения pH насыщенных водных растворов этих газов. Дайте необходимые пояснения и напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Закончите уравнения реакций и укажите, где необходимо, условия их проведения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fe2(SO4)3 р-р + Na2CO3 р-р → | Na2RuO4 + Cl2 → | KReO4 + H2S + H2SO4 → |
| FeSO4 р-р + Na2SO3 р-р → | KMnO4 + H2S + H2SO4 → | CuCl + NH3 р-р → |

***Задание* 5**

**1.** Дайте определение понятию теплоемкость.

Оцените разницу молярных теплоемкостей Cp и Cv для а) идеального газа; б) твердого вещества.

**2.** Определите изменение внутренней энергии, энтропии в процессе нагрева 1,5 моль H2 из состояния 1 (T = 100 K, p = 1 атм) в состояние 2 (T = 300 K, p = 2 атм).

**3.** При плавлении 0,1 моль твердого вещества Б при нормальной температуре плавления Tпл. = 300 K поглощается 6 кДж теплоты. Определите стандартную энергию Гиббса плавления 1 моль Б при 400 K. Для расчетов примите, что теплоемкости Cop(Бтв.) = 25 Дж/моль·K и Cop(Бж.) = 35 Дж/моль·K, не зависят от температуры.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**