**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН  
по специальности «Неорганическая химия»  
(весна 2022 года)**

**Задание 1**

**1.** Дайте определения понятиям: координационное соединение, комплекс, дентатность лиганда (κ*n*), гаптичность лиганда (η*n*). Что такое хелатный эффект?

|  |  |
| --- | --- |
| **2.** Что такое спектрохимический ряд лигандов? Спектры водных растворов [Ni(H2O)6]2+  и [Ni(NH3)6]2+ приведены на рисунке справа. Соотнесите, какому комплексу какой спектр соответствует, и объясните ваш выбор с точки зрения теории кристаллического поля (ТКП).  **3.** Из двух комплексов, [NiCl4]2– и [Ni(CN)4]2–, один диамагнитный. Используя ТКП, объясните, какой именно и почему. |  |

**4.** Определите электронную конфигурацию, выражение для энергии стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) в величинах Δ*О* или Δ*Т* и энергии спаривания *P*, число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента (в µB) для следующих комплексов: [NiCl4]2–; [Cr(H2O)6]2+; [ReCl6]2–; [Rh(en)3]3+ (en = этилендиамин). В каких из них будет проявляться сильное искажение геометрии за счёт эффекта Яна–Теллера?

**Задание 2**

**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.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из природных минералов пиролюзита (MnO2) и рениита (ReS2) можно *получить*: Mn(OH)2, K2MnO4, K3[Mn(C2O4)3], KReO4, Re2S7, K2Re2Cl8. Вы можете использовать любые другие реактивы (не содержащие марганец или рений), электроприборы и катализаторы.

**3.** Напишите **по два** уравнения реакций, протекание которых возможно при взаимодействии следующих веществ в различных условиях (*отметьте эти условия*):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| а) Cl2 + KOH;  б) KMnO4 + K2SO3; | в) NH3 + NaClO;  г) Cu2O + H2SO4; | д) HgCl2 + NH3;  е) K2Cr2O7 + H2O2. |

**Задание 3**

**1.** Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей в частице NO. Определите кратности связей для частиц NO, NO+, N2, CO и расположите эти частицы в ряд по возрастанию энергии связи. Как можно различить газы NO, CO, CO2 по их ИК-спектрам?

**2.** Приведите примеры соединений, в которых частицы N2, NO и CO выступали бы в качестве лигандов, и способы их получения. У каких атомов молекулы CO больше локализована электронная плотность граничных орбиталей, ВЗМО и НСМО? Какого типа каждая из них, σ или π? Почему карбонильные комплексы характерны для металлов в низкой степени окисления?

**3.** *(а)* Для описания каких из следующих комплексов допустимо применять правило 18 электронов, и почему не допустимо для остальных? [Cr(CO)3(CH3CN)3]; [Cr(en)3]3+; [Co(NH3)6]3+; [ZnCl4]2–; [Rh(PPh3)3Cl].

*(б)* На основании правила 18 электронов, определите значение *x* в следующих комплексах:  
[Co(CO)4]*x*–; [Mn(CO)4]*x*–; [MoCp(CO)*x*]2; [HMn3(CO)*x*(μ3-Te)2]2− (две одинарные связи Mn–Mn).

**4.** 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 4**

**1.** Оцените интервал значений рН, при которых возможно протекание реакция окисления бромид‑иона оксидом марганца(IV). Справочные данные: Е°(MnO2 / Mn2+) = 1,23 В, Е°(Br2 *(aq.)* / Br−) = 1,09 В.

**2.** Оценить рН и концентрации всех ионов в водном растворе NaH2PO4 с концентрацией 10–2 М (для фосфорной кислоты K*a*1 = 7,1·10–3, K*a*2 = 6,2·10–8). Можно ли считать этот раствор буферным?

**3.** 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.

**4.** Для реакции Mn2(CO)10*(g)* → 2 Mn*(g)* + 10 CO*(g)*, протекающей в газовой фазе, Δ*r*H°298 = 1223 кДж/моль. Оцените энергию связи Mn–Mn в этом карбониле марганца, полагая, что средняя энергия диссоциации связи Mn–CO равна 110 кДж/моль.

**Задание 5**

**1.** Известно, что:

— взаимодействие [PtCl4]2− с 2 экв. NH3 приводит к образованию *цис*-[PtCl2(NH3)2].

— взаимодействие [Pt(NH3)4]2+ с 2 экв. HCl приводит к образованию *транс*-[PtCl2(NH3)2].

— обработка комплекса [PtCl3(NH3)]− двумя эквивалентами NaNO2 даёт *транс*-[Pt(NH3)(NO2)2Cl]−.

|  |  |
| --- | --- |
| а) Составьте ряд *транс*-влияния на основании этих данных.  б) Приведите название соединения с формулой, приведённой на рисунке справа, по номенклатуре IUPAC и схему синтеза его исходя из [PtCl4]2–.  в) Какие виды изомерии характерны для этого комплекса? Является ли данное соединение хиральным? |  |

**3.** Изобразите структурные формулы следующих частиц, указав геометрию окружения атомов серы:  
SBr2, SF4, S2O32–, S2O52–, S4O62–, S2O82–. Напишите способы получения натриевых солей вышеназванных анионов, исходя из элементарной серы (допускаются любые другие реактивы, не содержащие серу).

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



**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**