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

**Задание 1**

**1.** Напишите электронную конфигурацию внешнего уровня для атомов галогенов. Укажите, *(а)* как отличаются температуры плавления и кипения для HF и HCl; *(б)* как отличается сила этих кислот в водных растворах? Кратко объясните причины отличий в обоих пунктах с точки зрения строения/свойств атомов галогенов.

**2.** Приведите геометрическое строение следующих частиц (аргументируйте): ICl3; SeCl3+; SO2F2; XeF4; PCl4+; IF5. Какие из этих частиц обладают ненулевым дипольным моментом?

**3.** Напишите уравнения для следующих пар реакций, протекающих в водных растворах; укажите необходимые условия их проведения:

*(а)* SiCl4 + NaOH → // SiF4 + NaOH →

*(б)* Cl2 + NaOH → // F2 + NaOH →

**Задание 2**

**1.** Для элементов Fe, Co и Ni:

*а)* приведите примеры комплексов, если таковые существуют, в степенях окисления –2, –1; +2, +3;

*б)* приведите примеры реакций, подтверждающих различие окислительных свойств гидроксидов M(OH)3.

**2.** *а)* В какой среде в водном растворе, кислой или щелочной, феррат калия является более сильным окислителем? Аргументируйте с помощью необходимых полуреакций.

*б)* Известны следующие потенциалы: E°(Fe3+ / Fe2+) = 0,77 В; E°([Fe(CN)6]3– / [Fe(CN)6]2–) = 0,36 В, а также полная константа устойчивости β6([Fe(CN)6]3–) = 1042. Рассчитайте из этих данных константу устойчивости β6 для комплекса [Fe(CN)6]4–.

**3.** *а)* Сформулируйте правило 18 электронов и с помощью него определите значение *x* в следующих комплексах: K[FeCp(CO)*x*]; [Fe(CO)*x*Br2]; [Co3(CO)*x*(µ3-CPh)] (три связи металл-металл); [Fe(η3-C3H5)(CO)*x*Cl] (лиганд — аллил).

*б)* Почему это правило не соблюдается для комплексов [Cr(NH3)6]3+, [Co(H2O)6]2+, [PtCl4]2–? Посчитайте для каждого из них число всех валентных электронов у атома металла.

**Задание 3**

**1.** Аммиак и фосфин являются родоначальниками органических аминов и фосфинов, широко используемых в качестве лигандов. Как можно отличить газообразные аммиак и фосфин
*(а)* спектроскопически; *(б)* химически? Напишите необходимые пояснения и уравнения реакций.
*(в)* Почему амины в комплексах проявляют себя как лиганды среднего поля, в то время как фосфины могут проявлять заметные π-акцепторные свойства? Поясните с помощью взаимодействий орбиталей *d*-металла и соответствующего лиганда.

**2.** Одним из методов определения донорной способности фосфиновых лигандов является измерение частоты основного колебания ν(CO) в карбонил-фосфиновых комплексах. Для комплекса *гран*-[Mo(CO)3(PR3)3] (R = Et, Cl, Ph) зафиксированы следующие значения волновых чисел для ν(CO): 1989, 1835, 1715 см–1. Сопоставьте каждому фосфину своё значение, ответ обоснуйте.

**3.** Предложите способ получения любого комплекса из предыдущего пункта по вашему выбору, исходя из металлического молибдена (порошка) и фосфата кальция в качестве источников Mo и P.

**Задание 4**

**1.** Дайте определение понятиям «растворимость» и «произведение растворимости». Приведите пример сульфида, полностью гидролизующегося в водном растворе (уравнение реакции). Как можно получить этот сульфид (уравнение реакции)?

**2.** Как влияет изменение рН и температуры на растворимость большинства сульфидов переходных металлов? Обоснуйте ответ с помощью уравнений реакций, протекающих при растворении.

**3.** Оцените рН осаждения FeS и ZnS сероводородом при концентрациях *с*(M2+) = *с*(H2S) = 10−3 М. *Справочные данные:* K*L*(FeS) = 5⋅10−18; K*L*(ZnS) = 2⋅10−22; K*a*1(H2S) = 1⋅10−7; K*a*2(H2S) = 2,5⋅10−13.

**Задание 5**

**1.** Ниже представлена схема *одностадийных* превращений (реакции протекают в водных растворах, если не указано иное):



*(а)* Приведите формулы веществ, названия которых приведены в этой схеме.

*(б)* Напишите уравнения реакций **1**–**14** с указанием условий их проведения.

**2.** Соединение *цис*-[Cr(en)2(ONO)2]ClO4 синтезируют в три стадии из перхлората цис-дихлоробис-(этилендиамин)хрома(III): сначала его обрабатывают раствором аммиака с образованием хлорида цис-гидроксоаквабис(этилендиамин)хрома(III) [**реакция 1**], затем раствором HBr с образованием осадка бромида цис-диаквабис(этилендиамин)хрома(III) [**реакция 2**], который затем вводят в реакцию с раствором LiNO2 и LiClO4 с добавлением уксусной кислоты [**реакция 3**].

*(а)* Напишите уравнения всех трёх реакций и назовите целевое комплексное соединение.

*(б)* Нарисуйте структурную формулу комплексного катиона в нём и формулы его двух изомеров с разными типами изомерии по отношению друг к другу (укажите какие именно для каждой пары изомеров).

*(в)* Поясните, почему целевой продукт нельзя получить из исходного обработкой нитритом, минуя стадии 1 и 2.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**