**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(осень 2023 года)**

**Задание 1**

**1.** Приведите электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 4 группы и их двухзарядных катионов.

**2.** Объясните следующие факты с точки зрения строения атома металла: (а) ранние переходные металлы второго и третьего ряда (4d, 5d) сложно отделить друг от друга при их получении;
(б) переходные металлы начала ряда чаще встречаются в оксидных минералах, а конца ряда — в халькогенидных (сульфидных).

**3.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), соответствующих следующим схемам одностадийных превращений. Не допускается использовать реакции конпропорционирования.



**4.** Сравните взаимодействие соединений элементов 11 и 12 групп ПС, написав уравнения соответствующих реакций:

(а) высших хлоридов Au, Cd, Hg с избытком концентрированого раствора аммиака;

(б) AgF, Hg2F2 с избытком раствора Na2S;

(в) металлических Zn, Cu и Hg, взятых в избытке, с раствором FeCl3.

**Задание 2**

**1.** (а) Что такое спектрохимический ряд лигандов? Расположите в порядке увеличения силы поля лигандов NH3, H2O, Br–, Cl–, CN–.

(б) Приведите примеры π-донорных и π-акцепторных лигандов, а также не проявляющих заметного вклада в π-связывание (каждого типа по паре).

**2.** (a) Укажите геометрическое строение следующих ионов, а также распределение электронов по *d*-орбиталям в рамках теории кристаллического поля: [V(CN)6]3–, [CoCl4]2–, [AuCl4]–. Определите число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента в µB.

(б) Объясните, почему в ионе [MnF6]3– наблюдается тетрагональное искажение, а в [Mn(CN)6]3– нет.

**3.** На основании правила 18 электронов определите значение *n* для следующих комплексов:

[Re(CO)*n*I]; [Fe(η4-CH2CHCHCH2)(CO)*n*]; Ru3(CO)*n*. Определите кратность связи металл–металл в соединении и изобразите его структурную формулу: [Fe2(CO)4(PR3)2(μ-PPh2)(Ph2P–C=CHPh)].

**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 PH3, PMe3, PCl3 волновые числа колебаний ν(CO) равны 2083, 2097, 2064 см–1. Сопоставьте каждому фосфину своё значение, ответ обоснуйте.

**Задание 3**

**1.** Что такое кислота и основание с точки зрения теории Брёнстеда-Лоури? Качественно сравните константы кислотной диссоциации сильной кислоты (например, серной) в воде и в метаноле, поясните причину различия.

**2.** Определите значение рН раствора гидрофосфата натрия с концентрацией 0,01 М. Определите, какое установится значение рН после поглощения 1 л этого раствора 100 мл газообразного HCl при стандартных условиях. Для фосфорной кислоты значения pK*a* равны 2,1 7,4 12,7.

**3.** Рассмотрите диаграмму Латимера для ионов марганца в водном растворе:

.

(а) Покажите, способен ли аква-ион Mn3+ диспропорционировать?

(б) Рассчитайте стандартный потенциал перехода MnO2→Mn2+.

(в) Оцените, в каких условиях (интервал pH, концентрации) термодинамически возможно окисление Mn2+ до Mn3+ кислородом воздуха (E°(O2, H+/H2O) = 1,23 В)? Почему при обычных условиях удаётся получить только разбавленные растворы растворы Mn3+?

**Задание 4**

**1.** Для элементов N, P, As:

(а) сравните окислительные свойства в высшей степени окисления; (б) сравните устойчивость водородных соединений для низшей степени окисления. Приведите уравнения реакций при необходимости.

**2.** Приведите структурные формулы для соединений N2H4, NH2OH, N2O4, P4O6, H4P2O7, H3PO2, HNO3, HN3. Какое геометрическое строение имеют анионы последних трёх кислот?

**3.** Используя в качестве источника фосфора природный фосфорит Ca3(PO4)2, предложите наиболее рациональные способы получения (NH4)3PO4, PH4I, H3PO2, K2HPO3. Напишите уравнения реакций с указанием условий проведения.

**Задание 5**

**1.** Что такое энергия кристаллической решётки? Расположите вещества Na, PCl3, Si, NaCl в порядке увеличения температуры плавления, если известно, что хлорид фосфора образует молекулярную кристаллическую решётку.

|  |  |
| --- | --- |
| **2.** Рассчитайте плотность (в г/см3) для кристаллического K2O, если известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. *Fm*¯3  *m*,*a* = 6,436 Å, *Z* = 4.**3.** Рассчитайте энергию кристаллической решётки K2O из следующих данных (все значения в кДж/моль): ΔH°*f*, 298(K2Oтв.) = −363; I1(K) = 419; D(O2) = 498; сродство к электрону E1(O) = 141; E2(O) = −744, энергия сублимации K тв. E*s* = 77.Изобразите энергетическую диаграмму с указанием всех состояний и необходимых переходов между ними. |  |