



Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(осень 2014 года)

Задание 1.

1. Для элементов N, As, Bi:
- а) перечислите известные вам степени окисления и приведите примеры соединений в этих степенях окисления;
- б) Сравните окислительные свойства соединений этих элементов в высших степенях окисления. Подтвердите свои ответы необходимыми пояснениями и уравнениями реакций.

2. Назовите следующие соединения по традиционной номенклатуре:



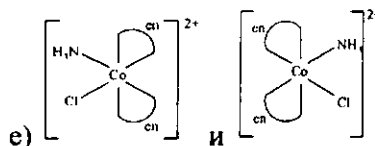
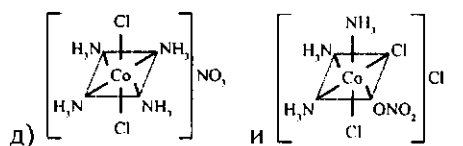
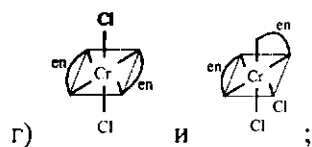
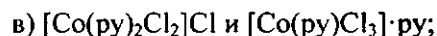
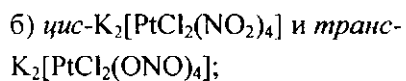
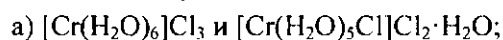
Укажите степени окисления атомов азота и фосфора.

3. Приведите структурные формулы для этих соединений. Какое геометрическое строение имеют соединения: N_2H_4 , HN_3 ?
4. Выберите среди всех этих соединений те, для которых наиболее характерны восстановительные свойства (ответ подтвердите уравнениями реакций этих соединений с водным раствором KMnO_4 , подкисленным серной кислотой).
5. Используя в качестве единственного источника азота атмосферный азот, а в качестве источника фосфора природный фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, предложите наиболее рациональные способы получения $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, PH_4I , H_3PO_2 , K_2HPO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Задание 2.

1. Дайте определения следующим понятиям: комплексное (координационное) соединение, лиганд, координационное число, дентатность.

2. Определите тип изомерии в следующих наборах комплексных соединений:



3. Определите конфигурацию (в соответствующей форме: $t_2^m e_g^n$ или $e^m t_2^n$), ЭСПЛ в величинах Δ_o или Δ_t и P (где это требуется), число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента для каждого из следующих комплексов: а) $[\text{OsCl}_6]^{3-}$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]^{2+}$; в) $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$ (en = этилендиамин); г) $[\text{FeO}_4]^{4-}$. Следует ли ожидать сильного искажения координационного полиэдра за счёт эффекта Яна-Теллера в каждом из этих случаев?

Задание 3.

1. Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах:
- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1) $P_4 + KOH \rightarrow$ | 5) $Hg_2Cl_2 + NH_3 \rightarrow$ |
| 2) $SiF_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow$ | 6) $Au + HCl + HNO_3 \rightarrow$ |
| 3) $Na_2S_2O_4 + Na_2CrO_4 + NaOH \rightarrow$ | 7) $CeO_2 + Na[Sn(OH)_3] + NaOH \rightarrow$ |
| 4) $ClO_2 + NaOH \rightarrow$ | 8) $Cu_2O + H_2SO_4 \text{ разб.} \rightarrow$ |
2. Напишите уравнения реакций, соответствующих приведённым ниже схемам **одностадийных** превращений (укажите условия их проведения):
- | | |
|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1) $CuSO_4 \rightarrow Cu_2O$ | 6) $H_3BO_3 \rightarrow NaBO_2$ |
| 2) $EuSO_4 \rightarrow Eu(OH)_3$ | 7) $Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6$ |
| 3) $I_2 \rightarrow HIO_3$ | 8) $NH_3 \rightarrow N_2H_4$ |
| 4) $Co(OH)_3 \rightarrow CoSO_4$ | 9) $Tl \rightarrow Tl_2SO_4$ |
| 5) $Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg(NO_3)_2$ | 10) $CrCl_2 \rightarrow K_2CrO_4$ |

Задание 4.

1. Приведите уравнения реакций получения в лабораторных условиях следующих газов: Cl_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2 . 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:
- $$Fe_2(SO_4)_3 \text{ p-p} + Na_2CO_3 \text{ p-p} \rightarrow \quad Na_2RuO_4 + Cl_2 \rightarrow \quad KReO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$$
- $$FeSO_4 \text{ p-p} + Na_2SO_3 \text{ p-p} \rightarrow \quad KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow \quad CuCl + NH_3 \text{ p-p} \rightarrow$$

Задание 5.

1. На основании правила 18 электронов
- а) определите значение x для следующих комплексов: $Fe_3(CO)_x$, $Mn_2(CO)_x$, $Co_2(CO)_x$, $Os_4(CO)_x$
- б) определите кратность связи металл–металл в соединении и изобразите его структурную формулу: $\{[Re(CO)_4] \{Re(CO)_3(P^tBu_3)\} (\mu-H)(\mu-P^tBu_2)\}$.
2. Известно, что каталитический процесс гидроформилирования (получения альдегидов из алкенов, монооксида углерода и водорода) происходит в присутствии в качестве катализатора металлоорганических комплексов ряда d -металлов (кобальта, платины, рутения, родия и др.), находящихся в низких степенях окисления. В качестве катализатора может использоваться комплекс $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$.
- а) Определите степень окисления родия в данном комплексе.
- б) Расшифруйте схему синтеза данного комплекса:
- $$RhCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[\text{EtOH, кипячение}]{+ PPh_3 + HCHO} A \xrightarrow[\text{EtOH}]{+ PPh_3 + NaBH_4} [HRh(CO)(PPh_3)_3]$$
- Назовите соединение **A** по номенклатуре IUPAC. Соединение **A** получило своё название в честь химика, нобелевского лауреата, который популяризовал его использование в качестве катализатора реакций гидрирования алкенов. Назовите фамилию этого знаменитого учёного. *Подсказка: этот учёный автор одного из самых знаменитых учебников по неорганической химии.*