



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

Задание 1

1. Приведите общую электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 16 группы. В чём принципиальное отличие электронного строения атома кислорода от остальных элементов этой группы?
2. Объясните, почему кислород при н. у. устойчив в виде двухатомных молекул, а сера образует восьмиатомные циклы. Качественно сравните энергии связей E–E в ряду E от O к Te и устойчивость соответствующих соединений H₂E₂. С помощью какого спектроскопического метода (или методов) можно различить соединения ВаЕ₂? Напишите, какие именно отличия вы бы ожидали в спектрах.
3. Сравните свойства H₂O₂ и H₂O: какое из этих соединений является более сильной кислотой, как это можно объяснить исходя из строения молекулы? С помощью химических реакций покажите, какое из этих соединений является более сильным окислителем; и какое — более сильным восстановителем.
4. Укажите КЧ и координационное окружение (какие атомы и какая геометрия координационного узла) для атомов халькогена (Se и Te) в следующих соединениях: Te(N(SiMe₃)₂)₂; Se(S₂CNEt₂)₂ (дитиокарбаматный лиганд бидентатный); Te(bipy)Cl₂ (bipy = 2,2'-бипиридил), Se(NPh)₂, TeCl₄.

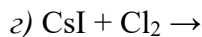
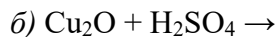
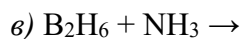
Задание 2

1. Дайте определение следующим понятиям: комплексное (координационное) соединение; полидентатный лиганд; хелатный комплекс.
2. В 1910-х годах А. Вернер со своими аспирантами исследовал превращения оптически активного комплексного соединения **A** состава Co(en)₂(NH₃)Br₃. Они установили, что при действии на его раствор избытка нитрата серебра выпадает 2 моль AgBr на один моль **A**. При нагревании раствора с избытком AgNO₃ выпадает 3 моль AgBr на один моль **A**, и в растворе образуется аминокомплекс **B**, также оптически активный.
(а) Напишите реакцию, протекающую при нагревании. Нарисуйте структурные формулы комплексов в составе соединений **A** и **B**. Назовите эти соединения.
(б) Изобразите структурные формулы комплексных соединений — изомеров **A** (укажите, какой тип изомерии реализуется в каждом случае). Как можно разделить оптические изомеры комплекса в составе **A**?
3. Для следующих комплексов укажите геометрическое строение и распределение электронов по *d*-орбиталям в рамках теории кристаллического поля: [Cr(H₂O)₆]²⁺, [FeCl₄]²⁻, [Co(NH₃)₆]²⁺, [AgF₄]⁻, [Fe(CO)₄]²⁻. Определите число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента в мв. Для каких из этих комплексов можно ожидать сильного Ян – Теллеровского искажения координационного полиэдра?

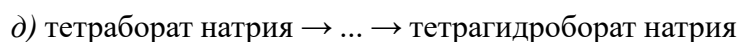
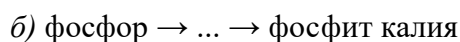
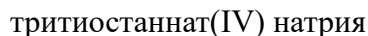
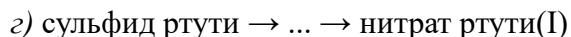
Задание 3

1. Для металлов 9-й группы характерно большое разнообразие доступных степеней окисления. Приведите примеры мооядерных комплексов элементов этой группы для степеней окисления центрального атома от –1 до +4 включительно (по 1 комплексу на каждую). Приведите уравнения реакций, по которым можно синтезировать эти комплексы исходя из соответствующего металла.

2. Известно, что реакции между одними и теми же веществами могут протекать по-разному. Для следующих наборов реагентов напишите по два уравнения реакций, приводящих к разным продуктам в зависимости от условий реакции. Укажите, в чём отличаются условия в каждом случае (концентрации, температура, растворитель и т. д.):



3. Напишите уравнения реакций, с указанием условий их проведения, позволяющих **получить** вещества в результате приведённых ниже двухстадийных превращений (можно использовать любые другие реагенты):



Задание 4

1. Дайте определение следующим понятиям: растворимость; произведение растворимости; электролит.

2. В 1 л воды ($T = 298 \text{ K}$) поместили 0,5 моля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($K_L = 4 \cdot 10^{-8}$) и 0,1 моля $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($K_L = 2 \cdot 10^{-14}$). Определить: а) pH раствора; б) концентрации ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} ; в) осмотическое давление раствора.

3. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов с объёмом раствора 1 л:

первый — $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, $C_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}$; **второй** — $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, $C_0(\text{HCN}) = 0,1 \text{ М}$ ($K_a(\text{HCN}) = 10^{-9}$).

а) Определить катод, анод и ΔE элемента; б) указать, как изменится ΔE после добавления в оба электрода по 0,05 моль AgNO_3 . Принять для расчётов $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10}$; $K_L(\text{AgCN}) = 10^{-15}$.

Задание 5

1. Что такое энергия кристаллической решётки? Какие типы взаимодействий наблюдаются между атомами / молекулами / ионами в кристаллах I_2 , CaF_2 , $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{PhCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$?

2. Каким набором элементов симметрии обладают следующие частицы: (а) плоская молекула бензойной кислоты; (б) бензоат-анион; (в) димер бензойной кислоты, образованный за счёт симметричных водородных связей? Определите для каждой частицы точечную группу симметрии.

3. Рассчитайте энергию кристаллической решётки CaF_2 из следующих данных: $\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{CaF}_2 \text{ тв.}) = -1290$, $I_1(\text{Ca}) = 589$, $I_2(\text{Ca}) = 1145$, $D(\text{F}_2) = 159$, сродство к электрону $E_{ea}(\text{F}) = -337 \text{ кДж/моль}$, энергия сублимации Ca тв. $E_s = 161 \text{ кДж/моль}$. Изобразите энергетическую диаграмму с указанием всех состояний и необходимых переходов между ними.