



**Задания письменного кандидатского экзамена ИИХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»
(весна 2024 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? Какую максимальную валентность проявляют атомы кислорода и серы? Приведите по одному примеру *соединений*, содержащих атомы с такой валентностью.
2. Почему кислород устойчив в виде молекул O₂, а сера образует многоатомные цепи? Сравните молекулярное строение соединений O₃, SO₂, N₂O и CO₂: изобразите формулы Льюиса и укажите кратность связи элемент–кислород. Как будут отличаться их ИК-спектры и сколько полос поглощения следует ожидать для каждого соединения?
3. Изобразите структурные формулы селеновой и орто-теллуровой кислот. Одна из них слабая (pK_{a1} = 7,7; pK_{a2} = 11,0), а другая — сильная по первой ступени (pK_{a2} = 1,7); соотнесите эти данные с конкретной кислотой и предложите объяснение этому факту. Сравните окислительные свойства этих двух кислот: напишите уравнения реакций при взаимодействии с металлическим золотом (при нагревании), с диоксидом серы (в водном растворе), и с хлоридом гидразиния (избыток, в водном растворе).
4. Напишите уравнения реакций высших хлоридов титана, фосфора, бора и сурьмы с концентрированным водным раствором сульфида натрия, взятым в избытке.

Задание 2

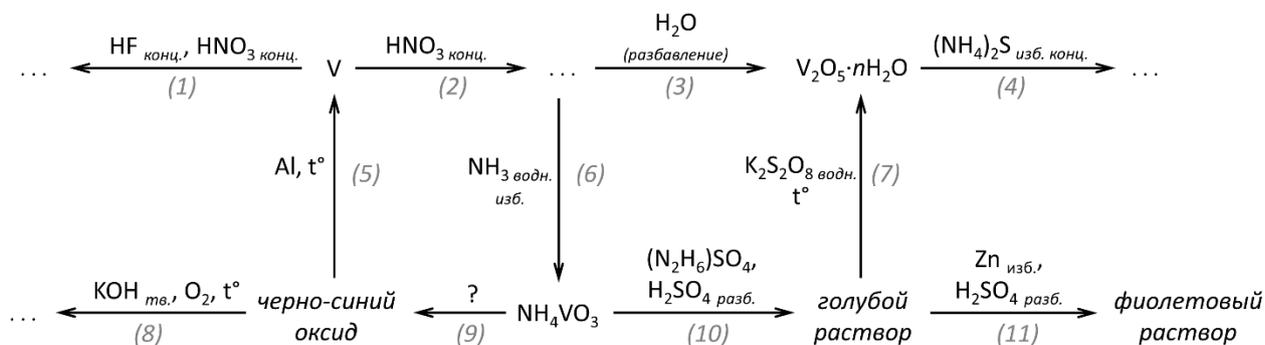
1. а) Дайте определение понятиям: комплексное (координационное) соединение, полидентатный лиганд, хелатный комплекс.
б) Запишите по одной координационной формуле для следующих соединений: Ru(NO)(H₂O)(Py)₃Cl₃ (Py = пиридин); CrPd(NH₃)₅(H₂O)ClBr₄. Назовите записанные соединения по номенклатуре IUPAC. Какие типы изомерии возможны для каждого из этих соединений? Поясните, за счет чего реализуются эти изомеры. Какими способами можно разделить рацемическую смесь комплексов на отдельные энантиомеры?
2. а) Изобразите схему взаимодействия *d*-орбиталей металла и алкенового лиганда в π-комплексе (например, для аниона соли Цейзе [PtCl₃(C₂H₄)]⁻). Разделите следующие лиганды на π-акцепторные, π-донорные, и не проявляющие π-взаимодействий: ^tBuS⁻, PhNC:, H⁻, NH₃, PF₃, η⁵-C₅H₅⁻.
б) Для какой из перечисленных частиц волновое число колебаний ν_{CO} минимально: CO, [V(CO)₆]⁻, Cr(CO)₆, [Mn(CO)₆]⁺, [Au(CO)₂]⁺? Поясните ответ.
в) Как влияет сила поля лигандов на спектроскопические свойства комплексов? В качестве примера объясните такой эксперимент: раствор CoCl₂·6H₂O, содержащий сравнимое количество KCl, фиолетовый при комнатной температуре (смесь розового и синего цветов); при охлаждении становится розовым, а при нагревании — синим. Запишите реакцию, протекающую в этом растворе.
3. а) Укажите геометрическое строение следующих ионов, а также распределение электронов по *d*-орбиталям в рамках теории кристаллического поля: [MnF₆]³⁻, [CuCl₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻. Определите число неспаренных электронов. Для каких частиц можно ожидать заметного отклонения от идеальной симметрии, и почему?
б) На основании правила 18 электронов определите значение *n* для следующих комплексов: [Mo(C₅H₅)(CO)_n]₂; [Co(η³-CH₃CHCH₂)(CO)_n]; [Co₄(CO)_n].

Задание 3

1. Что такое кислота с точки зрения теорий Брэнстеда-Лоури и Льюиса? Приведите примеры трех соединений — сильных кислот Льюиса с элементами разных групп в качестве кислотного центра.
2. К раствору слабой кислоты HX ($K_a(\text{HX}) = 5 \cdot 10^{-6}$) при $T = 298 \text{ K}$ добавили труднорастворимую соль MX ($K_L(\text{MX}) = 2 \cdot 10^{-10}$). После установления равновесия часть соли осталась в осадке, а pH раствора принял значение 5,0.
 - а) Рассчитайте концентрации всех ионов в этом растворе.
 - б) Вычислите степень диссоциации кислоты в этом растворе.
 - в) Вычислите растворимость соли MX в 0,8 М водном растворе кислоты HX .
3. Оцените полную константу комплексообразования $\beta_2([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)$, если известно, что при диспропорционировании 2 моль Cu^+ в водном растворе $\Delta_r G^\circ$ на 55,26 кДж меньше, чем в аналогичной реакции 2 моль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в аммиачном растворе, а полная константа комплексообразования $\beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4,67 \cdot 10^{13}$.

Задание 4

1. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме одностадийных превращений соединений ванадия. Реакция 9 включает редокс-превращение; укажите условия ее проведения.



2. Напишите уравнения реакций, приводящих к продуктам разного состава, для указанных в каждом пункте металлов М.

Элемент (М)	Реакция, условия
а) М = Zn, Hg:	обжиг твердых сульфидов на воздухе выше 500 °С
б) М = Fe, Ni:	действие на дихлорид металла избытка концентрированного водного раствора аммиака
в) М = Fe, Co:	взаимодействие металла с СО при высоком давлении и нагревании (~150 °С)
г) М = Rh, Ir:	реакция металла с NaCl и Cl ₂ при нагревании (350–400 °С)

3. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых можно наиболее рационально (в лабораторных условиях) получить следующие соединения в твердом (кристаллическом) состоянии: **бромид меди(I); сульфат тетраамминмеди(II); гексафторокупрат(III) калия; иодид диамминсеребра(I).**

Исходные вещества — сплав меди и серебра (с примерно равными мольными долями компонентов), а также любые другие реактивы, не содержащие этих металлов. Обозначьте реакцию, в результате которой происходит разделение металлов.

Желаем удачи!