**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН  
по специальности «Неорганическая химия»**

**Задание 1**

1. Объясните, какими свойствами *атомов* элементов 14-й группы обусловлены различия в физико-химических свойствах следующих их оксидов: CO2, SiO2 и PbO2. Как и почему изменяются температуры плавления (или разложения) в этом ряду?

2. Сравните взаимодействие следующих реагентов, написав уравнения соответствующих реакций:

а) SiCl4 и SiF4 с водным раствором аммиака;

б) CHCl3 и SiHCl3 с концентрированным водным раствором NaOH;

в) SnCl4 с недостатком и с избытком раствора Na2S;

г) Pb3O4 c концентрированной соляной кислотой на холоду и при нагревании.

3. Укажите КЧ и строение координационного полиэдра для центральных атомов в следующих соединениях: CO2; SO2; [PCl4]+[PCl6]– (оба иона); IF5; [NMe4][XeF5] (только анион).

**Задание 2**

1. Напишите уравнения реакций водных растворов CrCl2 и CrCl3 в анаэробных условиях (без доступа кислорода), подчёркивающие разницу в химических свойствах хрома(II) и хрома(III): *(реакции а, б)* с раствором Na2CO3; *(реакции в, г)* с концентрированным раствором NaOH при нагревании; *(реакции д, е)* с раствором ацетата натрия в присутствии уксусной кислоты *(реакции е, ж)*. Изобразите структурные формулы обоих полиядерных продуктов реакций с ацетатом.

2. Напишите уравнения реакций соединений хрома в соответствии со следующей схемой:



Укажите условия их проведения.

Соединения **A** и **B** различаются лишь количеством воды в составе, однако одно из них хорошо растворимо в воде, а второе практически нерастворимо. Поясните, чем вызваны такие различия в свойствах.

3. Определите суммарную константу образования β3 комплекса железа с 1,10-фенантролином (phen) [Fe(phen)3]3+, если известны потенциалы полуреакций E°(Fe3+ *(aq.)* / Fe2+ *(aq.)*) = 0,77 В, E°([Fe(phen)3]3+ / [Fe(phen)3]2+) = 1,06 В, и β3 для комплекса [Fe(phen)3]2+, равная 3,16·1018.

В чём причины (указать не менее двух) большей стабильности комплексов с фенантролином по сравнению с гексаамминными комплексами железа?

4. Рассчитайте число кластерных валентных электронов и предложите строение следующих кластеров: [CoFe2Ru(CO)13]–; [Ru5(CO)14(µ3-PPh)]; [WRu4Cp\*(CO)14(µ5-B)].

**Задание 3**

1. Дайте определения следующих понятий: стандартный электродный потенциал, электрод первого рода, второго рода. Приведите примеры таких электродов.

2. На основании приведённых диаграмм Латимера (рН = 0, значения приведены в Вольтах):

а) Рассчитайте неизвестное значение E*x*;

б) Определите наиболее термодинамически вероятные продукты реакции HClO + Br2 → ..., ответ подтвердите расчётом соответствующих значений Δ*r*E°;



***Задание* 4**

**1.** Для элементарной реакции 2A → B, протекающей в газовой фазе при постоянном объеме, известно, что τ1/2 = 50 с. Определите общее давление в системе через 100 с, если начальные давления A и B равны poA = poB = 1 атм.

**2.** Для реакции

*x*A + *y*B → продукты

известны следующие экспериментальные данные:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | CA, моль/л | CB, моль/л | *V*, моль/л·мин |
| 1 | 0,0836 | 0,202 | 0,52·10-4 |
| 2 | 0,0836 | 0,404 | 2,08·10-4 |
| 3 | 0,0418 | 0,404 | 1,04·10-4 |

Определите общий порядок реакции и порядки по компонентам A и B и константу скорости реакции *k*.

**Задание 5**

1. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
2. Схематично изобразите фазовую диаграмму воды. Каким равновесиям соответствуют линии на этой диаграмме?
3. На рисунке слева приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной конденсированной системы Al–Ca. В системе существует твёрдый раствор на основе кальция.

|  |
| --- |
|  |

3.1. Каким элементам соответствуют буквы **A** и **B**?

3.2. Рассчитайте составы соединений **C** и **D**, образующихся в системе. Какое из них плавится конгруэнтно? Укажите, какие фазы находятся в равновесии в точках 1–5.

3.3. Какое из соединений, **C** или **D**, имеет структуру, изображённую на рисунке справа?