



**Вступительный экзамен в аспирантуру ИХХ СО РАН
по специальной дисциплине «общая химия»**

23 августа 2023 года

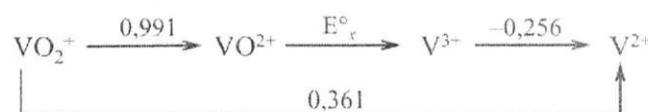
Задание 1

1. Приведите общую электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 15 группы. В чём принципиальное отличие электронного строения атома азота от остальных элементов этой группы?
2. Сравните геометрическое строение оксоанионов азота и фосфора в высшей степени окисления (полностью депротонированных). Почему оно различное несмотря на подобие электронного строения центральных атомов? Какой средний заряд на атомах кислорода в них? Почему нитраты переходных металлов, как правило, растворимы в воде, а фосфаты — нерастворимы?
3. Приведите формулы типичных бинарных соединений элементов 15-й группы с водородом. Какие химические свойства для них заметно отличаются для соединений азота и более тяжёлых элементов? Приведите не менее двух свойств, разницу подтвердите реакциями.
4. Сурьма состоит из двух устойчивых изотопов с массовыми числами 121 и 123. Рассчитайте долю каждого из них в природной сурьме.

5. Какие два соединения образуются при сгорании сурьмы в атмосфере хлора (твёрдое и жидкое)? Изобразите геометрическое строение их молекул, соотнесите структуру и агрегатное состояние. Напишите реакции этих соединений с избытком растворов: а) аммиака; б) сульфида натрия.

Задание 2

1. Дайте определения понятиям *степень окисления*, *электрод*, *гальванический элемент*.
2. Рассмотрите диаграмму Латимера для форм ванадия в кислом растворе (значения E° в Вольтах):



- (а) Рассчитайте значение E_x° . Возможно ли сопропорционирование при совместном нахождении в водных растворах для каких-то пар форм? Напишите возможные процессы в ионном виде.
- (б) Для сопряжённой пары $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ запишите уравнение электродного процесса и уравнение Нернста. Определите, при какой концентрации ионов водорода будет возможно образование жидкого брома в системе, содержащей ванадин-, ванадил- и бромид-ионы (концентрация каждого 1 М)? Для полуреакции $\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e = 2 \text{Br}^-$ $E^\circ = 1,066$ В. Будет ли протекать реакция при добавлении твёрдого ванадата натрия к концентрированной бромоводородной кислоте (около 10 М)? Если да, напишите её уравнение.

3. Напишите уравнения следующих реакций, протекающих при нагревании без доступа воздуха:

- | | |
|---|---|
| (а) $\text{TiCl}_3 + \text{NaOH}_{(p-p)} \rightarrow$ | (д) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \text{ (мв)} \rightarrow$ |
| (б) $\text{V} + \text{HCl}_{(\text{конц})} \rightarrow$ | (е) $\text{Co} + \text{Cl}_2 \text{ (ж)} \rightarrow$ |
| (в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (мв)} + \text{NaCl}_{(\text{мв})} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц)} \rightarrow$ | (ж) $\text{Ni}(\text{CO})_4 \text{ (ж)} \rightarrow$ |
| (г) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}_{(p-p)} \rightarrow$ | (з) $\text{Cu} + \text{HI}_{(\text{конц})} \rightarrow$ |

Задание 3

- Оцените pH и концентрации частиц: OH^- , Na^+ , PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} в водном растворе Na_3PO_4 с концентрацией 10^{-2} М. Для фосфорной кислоты: $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$.
- Рассчитайте pH водного раствора, в 1 л которого содержится по 0,01 моль Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Какое новое значение pH установится после поглощения этим раствором 120 мл газообразного хлороводорода (ст. у.)?
- Приведите формулы следующих солей: (а) сульфит натрия, (б) тиосульфат натрия, (в) дисульфат натрия, (г) пероксодисульфат натрия. Укажите реакцию среды (кислая/нейтральная/щелочная) их свежеприготовленных водных растворов, поясните свой ответ с помощью уравнений реакций. Как изменяется среда раствора (а) при длительном хранении его на воздухе (уравнение реакции)?
- Какие из солей из предыдущего пункта проявляют преимущественно восстановительные, а какие — окислительные свойства? Проиллюстрируйте примерами химических реакций.

Задание 4

- Определите энергию диссоциации частицы H_2^+ и её полную энергию, если известны потенциал ионизации молекулы водорода $I(\text{H}_2) = 15,4$ эВ и энергия её диссоциации $D(\text{H}_2) = 4,5$ эВ. Постройте энергетическую диаграмму системы.
- Для реакции $\text{H}_2\text{S}_{(ж)} + \text{Hg}_{(ж)} = \text{HgS}_{(мв)} + \text{H}_2_{(ж)}$, протекающей при $T = 298$ К, определите константы K_p и K_c , если известно $\Delta_r H^\circ_{298} = -38,9$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ_{298} = -68,7$ Дж/(моль·К). Найдите равновесный состав смеси, если в предварительно вакуумированный сосуд объёмом 12,2 л поместили 0,05 моль $\text{H}_2\text{S}_{(ж)}$ и 0,2 моль $\text{Hg}_{(ж)}$.
- Константа скорости прямой реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ равна $1,4 \cdot 10^{11}$ л·моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25°C .
 - Рассчитайте константу скорости обратной реакции.
 - Определите скорости прямой и обратной реакции в состоянии равновесия.
 - Оцените время полупревращения для нейтрализации 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором KOH . Разбавление не учитывать.

Задание 5

- Приведите названия по IUPAC следующих комплексных соединений:



Укажите степень окисления и КЧ центрального атома. Для каких из этих соединений возможно существование пространственных изомеров?

- Какие изомеры октаэдрических комплексов можно ожидать в координационном соединении состава $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot \text{NaSCN}$? Приведите структурные формулы для разных видов изомерии. Какими методами можно отличить эти изомеры?
- Определите значение n в формулах согласно правилу 18 электронов: $[\text{Re}(\text{CO})_n\text{Br}]$, $[\text{FeCp}(\text{CO})_n]_2$, $[\text{W}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_n]$. Почему это правило не соблюдается для обычных хлоро-, аква- или амминокомплексов $3d$ -металлов?
- Напишите уравнения реакций (с указанием условий), позволяющих в результате следующих двухстадийных превращений **получить** вещества:
 - гексахлороплатинат(IV) водорода $\rightarrow \dots \rightarrow$ *цис*-дихлородиамминплатина(II)
 - манганат(VI) калия $\rightarrow \dots \rightarrow$ трис(оксалато)манганат(III) калия
 - хлорид кобальта(II) $\rightarrow \dots \rightarrow$ хлорид хлоропентаамминкобальта(III)

Желааем удачи!