



Решение вступительного экзамена в аспирантуру ИХХ СО РАН
по специальной дисциплине «общая химия»

24 июнь 2019 года

Задание 1.

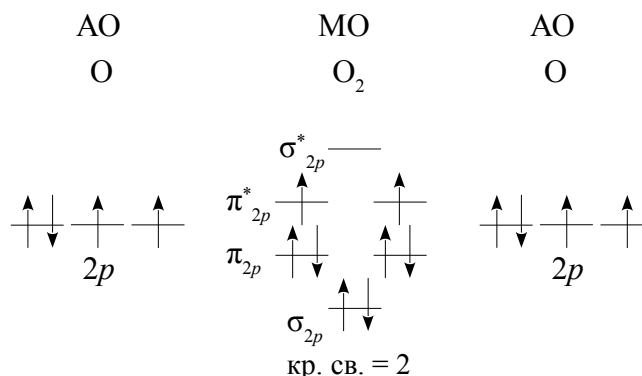
1) а) O $1s^2 2s^2 2p^4$; S $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4$

б) ковалентность определяется числом неспаренных электронов; в основном состоянии и кислорода, и серы по 2 неспаренных электрона, поэтому ковалентность равна двум

в) возможные степени окисления и примеры соединений:

кислород								
		-2	-1	0	+1	+2		
		H ₂ O	H ₂ O ₂	O ₂	O ₂ F ₂	OF ₂		
сера								
-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
H ₂ S	H ₂ S ₂	S ₈	S ₂ Cl ₂	SCl ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	SO ₂	Na ₂ S ₂ O ₆	H ₂ SO ₄

2) Диаграмма молекулярных орбиталей:

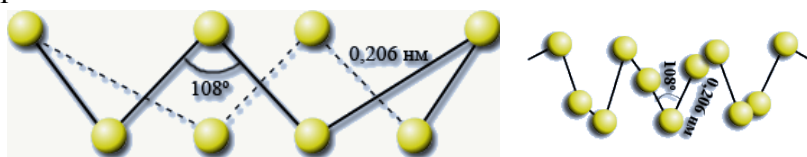


Жидкий кислород притягивается магнитом, поскольку является парамагнитным, т. е. в основном состоянии содержит неспаренные электроны. У дикислорода их два, суммарный электронный спин дикислорода равен 1, т. е. основное состояние является триплетным.

3) Вторая аллотропная модификация кислорода — озон O₃. Молекула озона имеет угловое строение, которое можно изобразить с помощью набора резонансных структур:

Молекула озона обладает дипольным моментом в отличие от дикислорода.

4) У серы три основных аллотропных модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая. Ромбическая и моноклинная модификации построены из циклических молекул S₈, размещенных по узлам ромбической и моноклинной решеток. Молекула S₈ имеет форму короны:

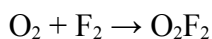


Пластическая модификация серы образована спиральными цепями из атомов серы с левой и правой осями вращения.

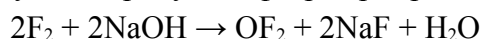
При комнатной температуре устойчива ромбическая сера. При нагревании она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость, при дальнейшем нагревании жидкость

загустевает, так как в ней образуются длинные полимерные цепочки. При медленном охлаждении расплава образуются темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы, а если вылить расплавленную серу в холодную воду, получится пластическая сера – резиноподобная структура, состоящая из полимерных цепочек. Пластическая и моноклинная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в ромбическую.

- 5) Наиболее известны два фторида кислорода: O_2F_2 (устойчив только до $-57^\circ C$) и OF_2 (разлагается выше $200^\circ C$). Дифторид дикислорода O_2F_2 можно получить при пропускании электрических искр через сильно разреженную (7–17 торр) эквимольную смесь O_2 и F_2 :



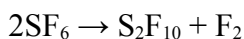
Дифторид кислорода OF_2 получают пропуская фтор через раствор щёлочи:



Сера образует большое число бинарных соединений со фтором. Наиболее известные из них: SF_6 , S_2F_{10} , SF_4 , SF_2 , $S=SF_2$, $FS-SF$, $FS-SF_3$, F_2S-SF_2 .

Прямое взаимодействие серы и фтора приводит к SF_6 : $S + 3F_2 \rightarrow SF_6$

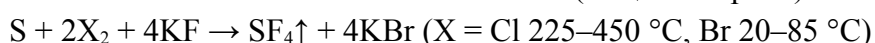
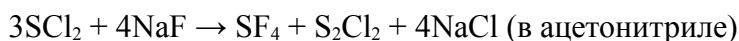
Термическое разложение SF_6 — главный способ получения S_2F_{10} :



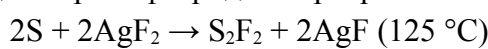
При нагревании выше $150^\circ C$ S_2F_{10} медленно разлагается (диспропорционирует):



Для селективного получения SF_4 можно использовать два альтернативных метода:

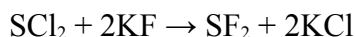


$FS-SF$ образуется при реакции серы с фторидом серебра:



Его изомер $S=SF_2$ получается при взаимодействии фторосульфита калия с дихлоридом дисеры: $KSO_2F + S_2Cl_2 \rightarrow S=SF_2 + 2KCl + 2SO_2$

Чрезвычайно неустойчивый SF_2 образуется дихлорида серы и фторида калия:



Задание 2.

- 1) Диаграммы составлены для $pH = 0$, поскольку
 - а) формы хрома Cr^{3+} и Cr^{2+} существуют только в кислой среде, а при $pH = 14$ перейдут в $[Cr(OH)_6]^{3-}$ и $Cr(OH)_2$ соответственно;
 - б) в кислой среде должна быть форма $HClO$ (слабая кислота), а в щелочной — ClO^- .
- 2) Величины потенциалов нельзя складывать напрямую, поскольку они приводятся на один электрон в соответствии с соотношением:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF}$$

Энергии Гиббса при этом аддитивны, поэтому:

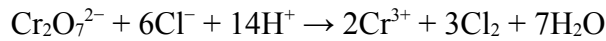
$$E^\circ_1 = \frac{1,38 \cdot 3 - 0,42 \cdot 1}{4} = 0,93 \text{ В}$$

$$E^\circ_2 = \frac{1,43 \cdot 4 + 1,63 \cdot 1 + 1,36 \cdot 1}{6} = 1,45 \text{ В}$$

- 3) К диспропорционированию неустойчивы формы, для которых на диаграмме Латимера правый потенциал больше левого — это ClO_3^- и $HClO$.

Напротив, совместное нахождение форм в растворе не является термодинамически устойчивым, если они могут образовать форму, для которой на диаграмме Латимера левый потенциал больше правого — $Cr_2O_7^{2-}$ и Cr^{2+} , $HClO$ и Cl^- , Cr^{3+} и Cr ; чуть менее очевидны ClO_3^- и Cl^- , ClO_4^- и Cl^- .

4) Уравнение реакции в ионном виде:



Согласно изотерме химической реакции:

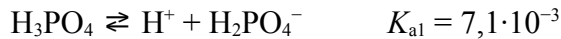
$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{\frac{zF \Delta E^\circ}{RT}} = e^{\frac{zF(E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}})}{RT}} = \exp\left[\frac{6 \cdot 96458(1,38 - 1,36)}{8,314 \cdot 298}\right] = 107$$

Задание 3.

1) Сопоставим понятия *кислота* и *основание* в таблице:

Теория	кислота	основание
Аррениуса	донор H^+	донор OH^-
Брэнстеда–Лоури	донор H^+	акцептор H^+
Льюиса	акцептор неподелённой электронной пары	донор неподелённой электронной пары

2) а) Для оценки pH будем учитывать диссоциацию только по первой ступени:



Выражение для константы кислотности:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0 - [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_0}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,63.$$

Для сравнения приближённая формула $[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C_0}$ даёт значения $[\text{H}^+]$ и pH $2,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и 1,57 соответственно, что вполне приемлемо.

б) Na_3PO_4 подвергается гидролизу в водном растворе. Для расчёта pH достаточно учесть гидролиз только по первой ступени:



Выражение для константы гидролиза:

$$K_{h1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{HPO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{-K_{h1} + \sqrt{K_{h1}^2 + 4K_{h1}C_0}}{2} = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow$$

pOH = 1,44 или $[\text{H}^+] = 2,79 \cdot 10^{-13} \Rightarrow \text{pH} = 12,55$.

Для сравнения приближённая формула $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_{h1}C_0} = 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{C_0}{K_{a3}}}$ даёт значения $[\text{OH}^-]$,

$[\text{H}^+]$ и pH $4,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $2,24 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ и 12,65 соответственно, что вполне приемлемо.

Если же использовать приближённые значения констант кислотности ($K_{a1} = 10^{-2}$; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 10^{-12}$), то задача и вовсе становится «симметричной»:

для 0,1 M H_3PO_4 $[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C_0} = \sqrt{0,01 \cdot 0,1}$; для 0,1 M Na_3PO_4 $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_{h1}C_0} = \sqrt{0,01 \cdot 0,1}$

3) Согласно закону разбавления Оствальда степень диссоциации тем выше, чем ниже концентрация раствора:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}$$

Тогда максимальную степень диссоциации α можно достигнуть в бесконечно разбавленном растворе. Но для такого раствора формула, указанная выше, неприменима, поскольку $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. Тогда:

$$K_a = \frac{10^{-7} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{K_a}{10^{-7} + K_a} = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{10^{-7} + 7,1 \cdot 10^{-3}} = 0,999986 \approx 1$$

- 4) Рассчитаем концентрацию раствора фосфорной кислоты с рН = 2,6 (учитываем только первую ступень диссоциации):

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{(10^{-2,6})^2}{C_0 - 10^{-2,6}} \Rightarrow C_0 = \frac{(10^{-2,6})^2}{K_{a1}} + 10^{-2,6} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Следовательно, разбавить нужно в $0,1/3,4 \cdot 10^{-3} = 29,4$ раза.

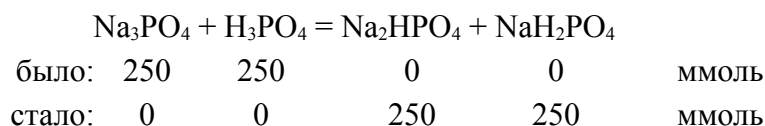
- 5) Буферным называется раствор, содержащий в соизмеримых количествах слабые сопряжённые кислоту и основание. Свойства буферных растворов:

- практически не изменяют рН при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований;
 - рН буферных растворов слабо зависит от концентрации раствора, т. е. рН практически не изменяется при разбавлении и концентрировании.
- 6) а) воспользуемся приближённым уравнением Гендерсона для расчёта рН буфера:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

Поскольку в данной системе $C_{\text{осн.}} = C_{\text{к-ты}}$, то $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7,2$.

б) Вначале запишем уравнение химической реакции:



Очевидно, что задача свелась к предыдущему случаю, т. е. рН = 7,2.

Задание 4.

- $[k_1] = 1 / [t]$, т. е. с^{-1} , или мин^{-1} , или ч^{-1}
 $[k_2] = [C] / [t]$, т. е. $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, или $\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, или $\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$

Поскольку реакция 1 имеет первый порядок, то:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5} = 0,1386 \text{ мин}^{-1} = 8,318 \text{ ч}^{-1}$$

- $\frac{d[B]}{dt} = k_1 C(A) - k_2 = k_1 C_0(A) e^{-k_1 t} - k_2$

- В момент времени, когда концентрация В максимальна, $d[B]/dt = 0$, т. е.:

$$k_1 C_0(A) e^{-k_1 t} - k_2 = 0 \Rightarrow k_2 = k_1 C_0(A) e^{-k_1 t} = 0,1386 \cdot 3,8 \cdot e^{-0,1386 \cdot 37} = 0,003119 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

или **0,1871 г·л⁻¹·ч⁻¹**

Концентрация этанола в желудке в этот момент времени достигнет:

$$C(A) = C_0(A) e^{-k_1 t} = 3,8 \cdot e^{-0,1386 \cdot 37} = 0,0225 \text{ г/л}$$

Задание 5.

- Первое начало термодинамики

В любом макропроцессе изменение внутренней энергии системы равно теплоте, подведённой к системе, за вычетом работы, совершённой системой:

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{в русскоязычной традиции работу совершает система})$$

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{в западной традиции работа совершается над системой})$$

Второе начало термодинамики

Изменение энтропии в макроскопическом процессе выражается формулой:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Знак равенства соответствует равновесному процессу.

- Теплоёмкость — физическая величина, определяемая выражением $C = \delta Q/dT$, где δQ — количество теплоты, сообщённое системе, dT — соответствующее изменение температуры системы.
- При изохорном нагревании газа работа расширения равно 0 ($\Delta V = 0$), поэтому $Q = \Delta U$. В свою очередь $\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T$. Рассчитаем исходную (T_1) и конечную (T_2) температуры с помощью уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$.

$$T_1 = 1 \cdot 22,4 / (1 \cdot 0,082) = 273 \text{ К}$$

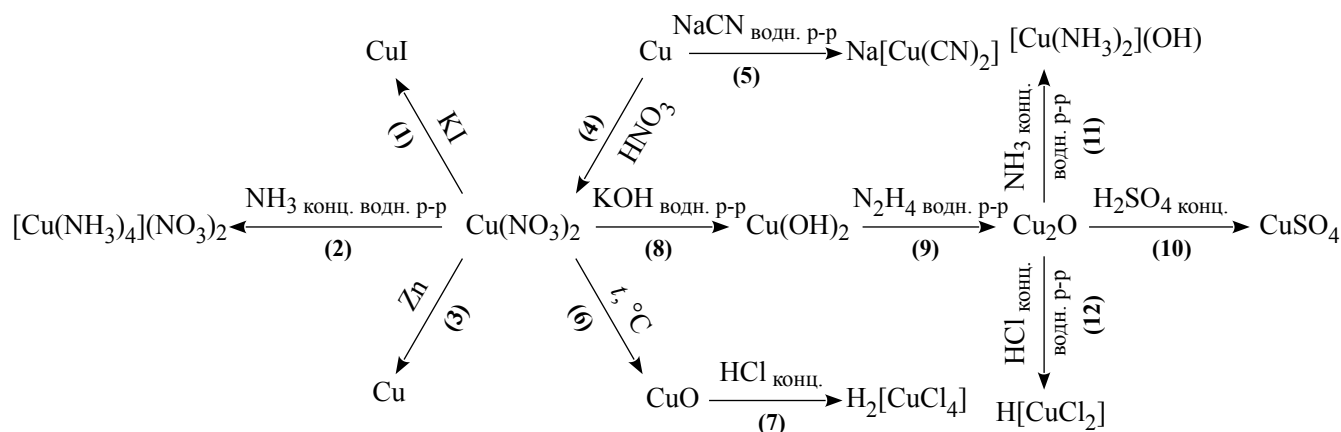
$$T_2 = 2 \cdot 22,4 / (1 \cdot 0,082) = 546 \text{ К}$$

$$\text{Тогда } C_V = \Delta U / (n \cdot \Delta T) = 5,67 \cdot 10^3 / (1 \cdot (546 - 273)) = 20,77 \text{ (Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 2,5 R$$

Изохорная теплоёмкость одноатомного газа $1,5 R$, а двухатомного $2,5 R$. Следовательно, в баллоне находится азот N_2 .

Задание 6.

Схема:



Уравнения реакций:

- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + 4\text{KNO}_3$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3_{\text{конц. водн. р-р}} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
нитрат тетраамминмеди(II)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} \downarrow + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_{3\text{разб.}} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$
дицианокупрат(I) натрия
- $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ (условия: нагревание)
- $\text{CuO} + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow \text{H}_2[\text{CuCl}_4] + \text{H}_2\text{O}$
тетрхлорокупрат(II) водорода
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$
- $4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_{3\text{конц. водн. р-р}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$
гидроксид диамминмеди(I)
- $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{O}$
дихлорокупрат(I) водорода