



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

Август 2013 года, общая сумма – 1000 баллов

Задание 1 (180 баллов).

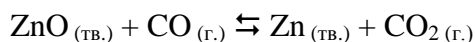
- Какие значения ковалентностей и степеней окисления в соединениях может принимать:
а) фтор; б) остальные галогены? Дайте необходимые пояснения.
- Что такое потенциал ионизации? Как изменяется первый потенциал ионизации I_1 в ряду галогенов вниз по группе? Почему?
- Как, используя природный фторид кальция (флюорит) и любые другие реактивы, можно получить фтор? Приведите уравнения соответствующих реакций с указанием условий их проведения.
- Сравните взаимодействие разбавленного *холодного* раствора гидроксида натрия с газообразными фтором и хлором (уравнения реакций).
- Для приведенных ниже фторидов:



- определите строение молекул, используя правила Гиллеспи с дополнением Найхольма;
- напишите уравнения реакций с избытком раствора гидроксида натрия.

Задание 2 (120 баллов).

Для компонентов реакции



даны значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$), энтропий (S°) и изобарных теплоемкостей (C_p°) при 298 К:

Соединение	ZnO _(тв.)	CO _(г.)	Zn _(тв.)	CO ₂ _(г.)
$\Delta_f H^\circ$, кДж / моль	-348,11	-110,53	???	-393,51
S° , Дж / (моль · К)	43,51	197,55	41,63	213,66
C_p° , Дж / (моль · К)	40,25	29,14	25,44	37,11

- Дайте определение понятия стандартная энтальпия образования вещества. Чему равно значение $\Delta_f H^\circ$ для Zn (в таблице отмечено «???»)?
- Рассчитайте тепловой эффект этой реакции ($\Delta_r H^\circ$) при 298 К.
- Будет ли смещаться равновесие этой реакции при повышении: а) температуры; б) давления? Дайте необходимые пояснения.
- Рассчитайте стандартную энергию Гиббса для этой реакции ($\Delta_r G^\circ$) при 298 К.
- Рассчитайте стандартную энергию Гиббса для этой реакции ($\Delta_r G^\circ$) при 600 К и определите, можно ли восстановить оксид цинка угарным газом при этой температуре. Считать, что $\Delta_r C_p^\circ$ не зависит от температуры.

Задание 3 (130 баллов).

- Запишите полную электронную конфигурацию иона Cu^{2+} в основном состоянии.
- Для комплексного соединения меди(I) брутто состава CuClN_2H_6 :
 - приведите координационную формулу, выделив внутреннюю и внешнюю сферы;
 - укажите координационное число меди;
 - приведите выражение суммарной константы комплексообразования β_i ;
 - напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых можно получить это комплексное соединение, используя в качестве исходных веществ **только** металлическую медь, основные компоненты воздуха, воду и хлорид натрия. Вы можете также использовать любые необходимые катализаторы, нагревание и электрический ток.
- Рассчитайте потенциал медного электрода (при 298 К), погруженного в насыщенный раствор CuS .

Справочные данные: $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$

$K_L(\text{CuS}) = 1,4 \cdot 10^{-36}$

$R = 8,31 \text{ (Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$

$F = 96\,485 \text{ (Кл} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$

Задание 4 (180 баллов).

Напишите уравнения следующих реакций, протекающих **в водных растворах**:

1. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2_{\text{изб.}} \rightarrow \dots$
2. $\text{KMnO}_4 + \text{SnSO}_4_{\text{изб.}} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
3. $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \dots$
4. $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
5. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \dots$
6. $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH}_{\text{изб.}} \rightarrow \dots$
7. $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \dots$
8. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
9. $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
9. $\text{SbCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}_{\text{изб.}} \rightarrow \dots$
11. $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \dots$
12. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}_{\text{изб.}} \rightarrow \dots$

Задание 5 (160 баллов).

Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), позволяющих в результате следующих превращений **получить вещества**:

а) **одностадийные** превращения:

1. ортофосфат кальция \rightarrow белый фосфор
2. нитрат свинца(II) \rightarrow оксид свинца(IV)
3. дихромат калия \rightarrow оксид хрома(VI)
4. аммиак \rightarrow гидразин
5. металлическое золото \rightarrow тетрахлороаурат(III) водорода

б) **двухстадийные** превращения:

6. серная кислота $\rightarrow \dots \rightarrow$ пероксодисульфат калия
7. оксид титана(IV) $\rightarrow \dots \rightarrow$ α -титановая кислота
8. металлическое железо $\rightarrow \dots \rightarrow$ бис-(η^5 -циклопентадиенил)железо(II)

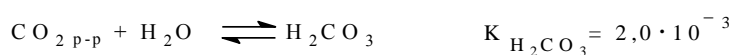
Задание 6 (100 баллов).

Константа скорости разложения хлорида сульфурила $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

1. Определите начальную скорость реакции, если исходная концентрация SO_2Cl_2 равна 0,1 моль/л.
2. Рассчитайте время (в секундах), через которое концентрация SO_2Cl_2 уменьшится на 60 %.
3. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых можно получить хлорид сульфурила, используя в качестве исходных веществ **только** серную кислоту, металлическую медь, соляную кислоту и перманганат калия. Вы можете также использовать любые необходимые катализаторы и нагревание.

Задание 7 (130 баллов).

Одной из буферных систем, поддерживающих постоянство значения рН крови человека, является углекислотно-гидрокарбонатная. Процессы, происходящие при насыщении углекислым газом плазмы крови в легких, можно описать равновесиями (константы этих равновесий приведены при 298 К).



Мольное содержание углекислого газа в воздухе легких составляет ~5,5 % (давление воздуха 1 атм.), концентрация гидрокарбонат-ионов в крови – 25 ммоль / л.

1. Рассчитайте концентрацию угольной кислоты и растворенного углекислого газа в плазме крови.
2. Рассчитайте рН крови здорового человека.
3. В экстренных ситуациях для повышения уровня рН крови человека в медицине применяют разбавленный раствор гидрокарбоната натрия. Эффективно ли для этого давать выпить такой раствор больному? Кратко объясните свой ответ, пояснив его уравнением реакции.

Желаем удачи!