



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

Июнь 2014 года, общая сумма – 1600 баллов

Задание 1.

1. Запишите полную электронную конфигурацию атома фосфора в основном состоянии. Чему равновалентность атома фосфора в основном состоянии, в возбужденных состояниях?
2. Предложите и объясните геометрическое строение следующих частиц: PCl_3 , PF_6^- , POCl_3 , PO_4^{3-} .
3. Постройте диаграмму молекулярных орбиталей для частицы NF . Какова кратность связи в этой частице? Является ли частица парамагнитной?
4. Рассчитайте энергию диссоциации иона PO^+ по наиболее выгодному пути, используя необходимые данные:

Частица	PO	P	O
Потенциал ионизации, эВ	10,11	10,48	13,62
Сродство к электрону, эВ	-1,78	-0,77	-1,47
Энергия диссоциации, кДж/моль	654	-	-

Задание 2.

1. Напишите размерности константы скорости для гомогенной реакции: а) нулевого порядка, б) первого порядка, в) второго порядка.
2. Объясните, как влияет катализатор на скорость и положение равновесия химической реакции. Дайте развернутый ответ
3. Схематически изобразите энергетический профиль экзотермической реакции в присутствии и отсутствии катализатора.
4. Определить энергию активации реакции первого порядка:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{N}_2(\text{г.})$, если известно, что через 10 мин после начала реакции выделилось 0,1 л N_2 при 300 К и 0,2 л N_2 при 310 К. При полном протекании реакции выделилось 19,9 л N_2 . Все объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Задание 3.

1. Исходя из FeS , получите S , H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, не используя других серосодержащих соединений в качестве исходных. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. Приведите названия **выделенных** соединений по номенклатуре ИЮПАК.
2. Охарактеризуйте типы химической связи в твердом NaHSO_4 .
3. Расположите в порядке возрастания pH 0,01 М растворы: Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , NaHSO_4 и объясните этот порядок.

Задание 4.

1. Рассчитайте растворимость AgCN : а) в воде; б) в буферном растворе с pH=3.
2. Рассчитайте pH раствора полученного при полном растворении 0,008 М твердого NaOH в 0,008 М растворе синильной кислоты (изменением объема при растворении пренебречь).
Справочные данные: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$, $K_L(\text{AgCN}) = 7 \cdot 10^{-15}$.
3. Напишите реакции, которые будут протекать при смешивании водных растворов:
а) силиката натрия и хлорида аммония,
б) сульфида натрия и нитрата хрома (III),
в) карбоната натрия и хлорида алюминия.

Задание 5.

1. Что такое фазовый переход? Какие типы фазовых переходов Вам известны? Приведите по одному примеру.

- В герметичном помещении объёмом 100 м^3 разбили термометр, содержащий 2 г ртути. Определите, какое давление паров ртути установится в помещении при 25°C ?
- Какое давление паров ртути установится в этом помещении после того, как разбили второй такой же термометр?
- Предложите способ химической демеркуризации помещения (уравнения реакций).
Справочные данные: $\Delta H_{298}^\circ_{\text{исп}}(\text{Hg}) = 61 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^\circ_{\text{исп}}(\text{Hg}) = 99 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Задание 6.

Запишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите (там где необходимо) условия их проведения.

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ | 6. $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{NaBO}_2$ |
| 2. $\text{EuSO}_4 \rightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3$ | 7. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ |
| 3. $\text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3$ | 8. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ |
| 4. $\text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CoSO}_4$ | 9. $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}_2\text{SO}_4$ |
| 5. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ | 10. $\text{CrCl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$ |

Задание 7.

- Какие степени окисления Вам известны для элементов Cu, Ag, Au?
 - Приведите примеры соединений для каждой степени окисления каждого элемента.
 - предложите способы получения из металлов соединений Cu, Ag, Au в низшей положительной степени окисления.
 - Приведите примеры реакций, характеризующих окислительные свойства соединений Cu, Ag, Au в высших степенях окисления.
- Исходя из величин стандартных потенциалов $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,498 \text{ В}$, $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 1,000 \text{ В}$, $E^\circ(\text{AuBr}_4^-/\text{Au}) = 0,854 \text{ В}$ рассчитать полные константы образования тетрахло- и тетрабромоаурат-ионов.
- Предложите химический способ разделить смесь порошков Cu, Ag, Au, выделив каждый металл в чистом виде. Напишите соответствующие реакции.

Задание 8.

- Дайте определения понятиям: *координационное соединение, координационное число, дентатность, лиганд.*
- Предложите способ получения безводного хлорида кобальта(II). В каком координационном окружении находится ион кобальта(II) в этом соединении?
- Безводный хлорид кобальта(II) имеет синюю окраску. Известны кристаллогидраты хлорида кобальта(II), содержащие различное количество молекул воды на формульную единицу, окраска которых изменяется в следующем ряду:

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	сине-фиолетовый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	фиолетовый
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	тёмно-красный
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	розовый

Предложите координационные формулы этих соединений и объясните изменение окраски в свете теории кристаллического поля и поля лигандов.

- При добавлении в водный раствор соли кобальта(II) концентрированной соляной кислоты цвет раствора изменяется с розового на синий. В каких химических формах будут присутствовать ионы кобальта(II) в полученном растворе? Напишите уравнение реакции для этого процесса.

Желаем удачи!

Справочные данные: $R = 8,31 \text{ (Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1})$
 $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$,

$F = 96\,485 \text{ (Кл}\cdot\text{моль}^{-1})$
 $N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$