



Вступительный экзамен в аспирантуру ИНХ СО РАН
по специальной дисциплине «общая химия»
Июнь 2012 года, общая сумма – 1500 баллов

Задание 1.

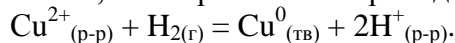
- 1) Изобразите диаграммы молекулярных орбиталей азота, кислорода и монооксида азота. Какие из этих молекул являются диамагнитными, а какие парамагнитными? Дайте объяснение.
- 2) На основании диаграмм МО рассчитайте кратности связи в каждой молекуле.
- 3) Рассчитайте константу равновесия образования NO из азота и кислорода при 25°C, если известны $\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{NO}) = 91 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = 192 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $S_{298}^{\circ}(\text{NO}) = 211 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.
- 4) Оцените молярные изобарные теплоёмкости этих газов при 1000 К.
- 5) Оцените, при какой температуре возможно самопроизвольное протекание этой реакции при стандартных давлениях N₂, O₂ и NO?

№ 2 (100 баллов).

Дайте определение понятий электрохимический электрод и гальванический элемент.

Приведите по одному примеру электродов первого и второго рода.

Предложите гальванический элемент, в котором может проходить реакция:



При 298 К определите катод, анод и ЭДС предложенного гальванического элемента при концентрациях [Cu²⁺] и [H⁺] по 0,01 М и давлении H₂ 1 атм. *Справочные данные:* E⁰_{Cu²⁺/Cu} = 0,34 В.

Задание 3.

- 1) Что такое фазовый переход? Какие типы фазовых переходов Вам известны? Приведите по одному примеру.
- 2) В герметичном помещении объёмом 100 м³ разбили термометр, содержащий 2 г ртути. Определите, какое давление паров ртути установится в помещении при 25°C?
- 3) Какое давление паров ртути установится в этом помещении после того, как разбили второй такой же термометр?
- 4) 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 4.

Константа скорости прямой реакции $\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равна $1,4 \cdot 10^{11} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 25°C.

- 1) Рассчитайте константу скорости обратной реакции.
- 2) Определите скорости прямой и обратной реакции в состоянии равновесия.
- 3) Оцените время полупревращения для нейтрализации 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором КОН. Разбавление не учитывать.

Задание 5.

- 1) Дайте определение следующим понятиям:

– комплексное (координационное) соединение,
– донорный атом,
– полидентатные лиганды.

- 2) Рассчитайте процентное соотношение химических форм меди в 0,1 М растворе CuSO₄, в котором равновесная концентрация этилендиамина составляет 0,1 моль. Значения коэффициентов активности условно примите равными 1. Образованием гидроксокомплексов пренебречь.
- 3) Качественно объясните различие в константах устойчивости комплексов меди с этилендиамином и аммиаком.

Справочные данные

Лиганд	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄
en	10,76	20,13		
NH ₃	4,27	7,82	10,72	12,90

№ 6 (140 баллов).

Образцы медно-свинцового сплава (массы проб: 0,3540; 0,5020; 0,3190; 0,2634 и 0,3610 г) растворили в разбавленной азотной кислоте и провели количественное осаждение Pb^{2+} в виде сульфата. После прокаливания массы весовых форм составили 0,2064; 0,2956; 0,1860; 0,1550 и 0,2102 г, соответственно. Паспортное (по приготовлению) содержание Cu в анализируемом сплаве составляет 57,00 масс. %.

Напишите уравнения реакций растворения медно-свинцового сплава в разбавленной азотной кислоте.

Рассчитайте среднее содержание (в масс. %) меди в исходном сплаве и найдите стандартное отклонение.

Определите воспроизводимость (случайную погрешность анализа).

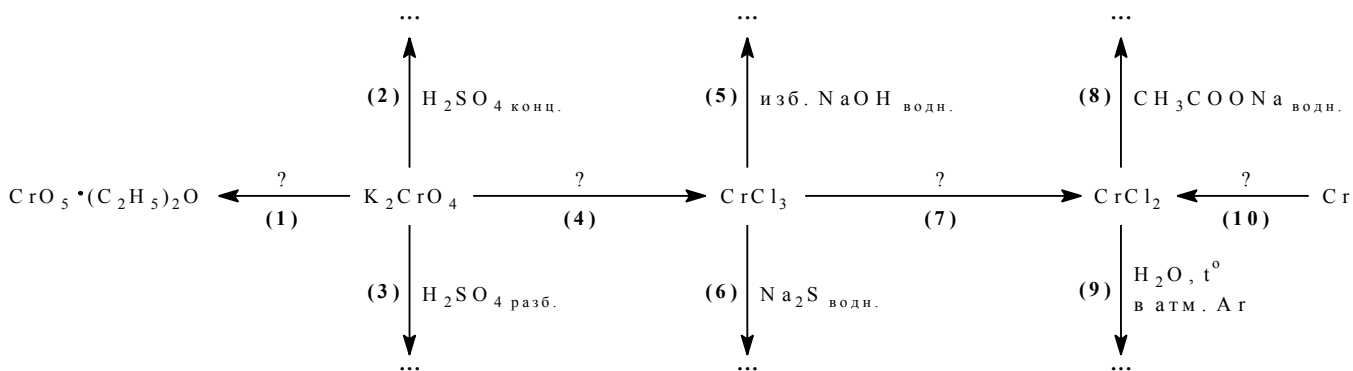
Рассчитайте доверительный интервал, с которым было определено содержание Cu (для доверительной вероятности $P = 95\%$). Что можно сказать о правильности проведенного анализа?

Справочные данные: значение коэффициента Стьюдента $t = 2,78$ (для пяти измерений с доверительной вероятностью $P = 95\%$).

Задание 7.

Напишите уравнения реакций (при необходимости, укажите условия их проведения), соответствующих схеме:

1. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), соответствующих приведенной ниже схеме одностадийных превращений.

**Задание 8.**

- 1) Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из природного халькозина (Cu_2S) и любых других реагентов, не содержащих медь и серу, можно получить: $CuSO_4$, Cu_2O , $Na_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$ и $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$. При необходимости Вы можете использовать электрический ток и нагревание.
- 2) Расставьте степени окисления для меди и серы в этих соединениях.
- 3) Назовите полученные соединения ($CuSO_4$, Cu_2O , $Na_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$ и $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$) по номенклатуре IUPAC.

Задание 9.

Напишите уравнения следующих реакций, протекающих в водных растворах. Укажите, если нужно, условия протекания :

- 1) $RaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \dots$
- 2) $Al(NO_3)_3 + Na_2CO_3 \rightarrow \dots$
- 3) $TiCl_3 + Na_2S \rightarrow \dots$
- 4) $H_3PO_3 + KOH \rightarrow \dots$
- 5) $CoCl_2 + NaOH + Br_2 \rightarrow \dots$
- 5) $NaBiO_3 + MnCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 6) $KOH + Cl_2 \rightarrow \dots$
- 7) $La(NO_3)_3 + NaOH_{\text{изб.}} \rightarrow \dots$
- 8) $Ni(OH)_3 + HNO_3 \rightarrow \dots$
- 9) $Hg_2(NO_3)_2 + \text{изб. KI} \rightarrow \dots$
- 10) 8) $AgNO_3 + \text{изб. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \dots$