



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

**Демонстрационный вариант
(2011 год, общая сумма – 1500 баллов)**

№ 1 (100 баллов).

Изобразите диаграммы молекулярных орбиталей для обычного и синглетного кислорода, если известно, что синглетный кислород является диамагнитным.

ЭДС идеального метанол-кислородного топливного элемента при 25 °С составляет 1,21 В для обычного кислорода, и 1,45 В для синглетного кислорода. Определите стандартную энергию Гиббса образования синглетного кислорода (метанол окисляется до углекислого газа и воды).

Приведите пример процесса, в результате протекания которого может образоваться синглетный кислород.

№ 2 (120 баллов).

Укажите типы химических связей в молекулах трифторидов фосфора и хлора. Определите гибридизацию атомных орбиталей центральных атомов и опишите пространственное строение этих молекул. Полярны ли эти молекулы?

Напишите электронную конфигурацию атома фосфора в основном и одном из возбужденных состояний и определите число неспаренных электронов в этих состояниях.

Напишите уравнения реакций гидролиза указанных трифторидов.

№ 3 (120 баллов).

Что такое фазовый переход первого рода? Приведите два примера процессов, относящихся к фазовым переходам первого рода.

Какой знак имеет изменение стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для процессов:
а) испарения воды при 298 К и давлении 1 атм; б) затвердевания воды при 270 К и давлении 1 атм?
Ответ поясните.

Рассчитайте равновесное давление паров воды при 298 К, если стандартные мольные энергии Гиббса образования $H_2O_{(ж)}$ и $H_2O_{(г)}$ при этой температуре равны: -237,24 (ж), -228,61 (г) кДж/моль.

№ 4 (120 баллов).

Имеется семь водных растворов, каждый объемом 500 мл, содержащих по 0,2 г:

а) HCl; б) HNO₃; в) NaOH; г) CO₂; д) NH₃; е) KOH; ж) KCl.

Расположите эти растворы в порядке возрастания значений pH. Ответ поясните (*точный расчет pH не требуется*).

Для пункта в) рассчитайте pH раствора и количество ионов Na⁺ (в штуках).

№ 5 (120 баллов).

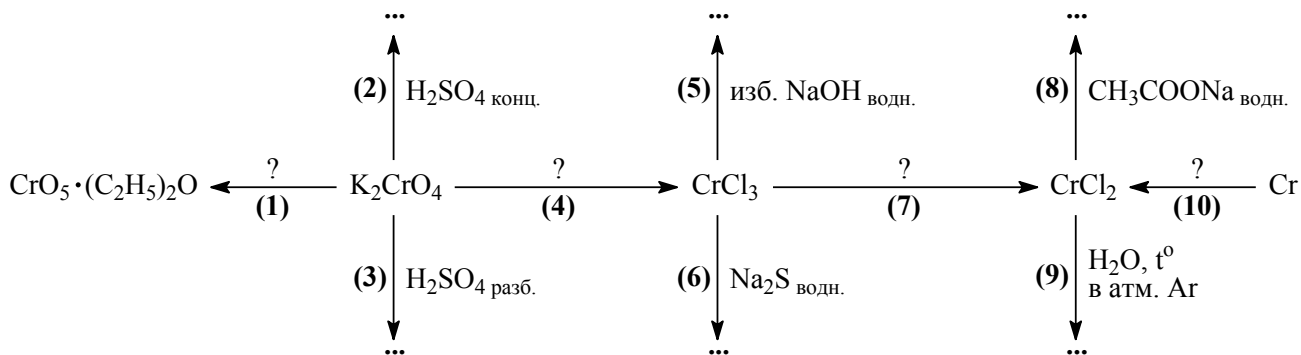
Одним из способов гравиметрического определения магния является осаждение его в виде магний-аммоний фосфата с последующим прокаливанием последнего до пирофосфата магния. Однако из-за трудностей соблюдения условий осаждения конечный пирофосфат часто содержит до 20 % (по массе) ортофосфата магния. Оцените возможное минимальное и максимальное содержание магния (в мг) в анализируемой пробе, если масса осадка после прокаливании составила 0,8020 г.

№ 6 (120 баллов).

Чему равна концентрация C_M , если оптическая плотность раствора равна $0,500 \pm 0,005$? Определение проводят при $C_X = 0,200$ М. Известно, что в растворе могут образовываться формы М и МХ с константой устойчивости $\beta = 10$. Коэффициенты экстинкции равны $\epsilon_0 = 1,00 \cdot 10^3$ и $\epsilon_1 = 2,00 \cdot 10^3$ и определены с относительной погрешностью 1 % каждый. Оцените ошибку C_M .

№ 7 (200 баллов).

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

**№ 8 (200 баллов).**

Как известно, направление протекания многих химических реакций существенно зависит от условий их проведения (соотношение и концентрации реагентов, среда проведения реакции, различное значение pH (в нейтральной среде, добавление кислоты или щелочи), температура, использование катализаторов и т.д.).

Напишите **по два** уравнения реакций, протекание которых возможно при взаимодействии следующих веществ в различных условиях (отметьте эти условия):

- | | | |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1) $\text{Cl}_2 + \text{KOH}$; | 3) $\text{NH}_3 + \text{NaClO}$; | 5) $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3$. |
| 2) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3$; | 4) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$; | |

№ 9 (200 баллов).

Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из природных пирита (FeS_2) и галита (NaCl), а также воды и компонентов воздуха можно получить: Na_2FeO_4 , NaClO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. При необходимости, Вы можете также использовать электрический ток и нагревание.

Назовите полученные соединения (Na_2FeO_4 , NaClO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) по традиционной номенклатуре.

Какие процессы могут происходить, если полученные соединения (Na_2FeO_4 , NaClO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) растворить в воде и оставить растворы в течение продолжительного времени на воздухе? Приведите уравнения всех реакций (если с раствором ничего не будет происходить, отметьте это).

№ 10 (200 баллов).

ЗАО «Завод редких металлов» находится в г. Новосибирске и является единственным в России крупным предприятием по выпуску широкого спектра соединений цезия высокой чистоты.

Одним из наиболее значимых природных источников цезия является минерал "поллуцит", приблизительный состав которого можно выразить формулой $\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$.

1. К какому классу минералов относится поллуцит?

Существует несколько промышленных схем извлечения цезия из поллуцита:

а) кипячение поллуцита с 7 М H_2SO_4 в течение 30 часов. Выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают и раствор концентрируют. При этом выделяются бесцветные кристаллы, которые содержат *и цезий, и алюминий*.

б) кипячение поллуцита с концентрированной соляной кислотой в присутствии иода и азотной кислоты. При этом цезий выделяется в составе ярко-желтой соли.

в) кипячение поллуцита с концентрированной соляной кислотой, отделение кремниевой кислоты и последующее добавление к оставшемуся солянокислому маточному раствору SbCl_3 . Выделившийся кристаллический продукт фильтруют, обрабатывают большим количеством воды, отделяют от белого аморфного осадка и упаривают бесцветный раствор досуха.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих при извлечении цезия по схемам **а)**, **б)** и **в)**.

Желаем удачи!