

**ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ К ПИСЬМЕННОМУ КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ  
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

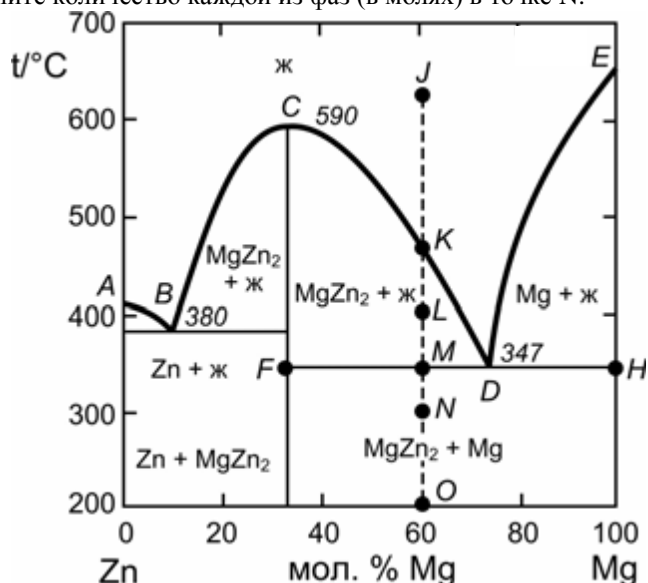
**Задание 1.**

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) Определите изменение энтропии при смешивании в изолированной системе 1 моль твердого льда с температурой 263,15 К и 1 моль воды с температурой 293,15 К. Теплоемкости льда и воды равны 38,3 и 75,4 Дж/(моль·К) (принять их независимыми от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 5,99 кДж/моль.

*Решение:*

*Система изолированная,  $\delta Q$  равно нулю. Нагревание 1 моль льда на 10 К потребует 383 Дж. При охлаждении 1 моль воды на 20 К выделится 1508 Дж.  $1508 - 383 = 1125$  Дж уйдет на плавление льда.  $1125/5990 = 0,18$  моль льда расплавится.  $\Delta S$  при нагревании льда  $1 \cdot 38,3 \cdot \ln(273/263) = 1,43$  Дж/К, при охлаждении воды =  $-5,33$  Дж/К, при плавлении льда  $0,18 \cdot 5990/273 = 3,95$  Дж/К. Суммарное изменение энтропии:  $+ 0,05$  Дж/К.*

- 3) 0,60 моля Mg и 0,40 моля Zn нагрели до 650 °С (точка J на фазовой диаграмме плавкости системы цинк – магний, изображенной на рисунке). Опишите, что будет происходить с этой системой при ее охлаждении до 200 °С (точка O). Качественно охарактеризуйте получающиеся фазы и их составы в точках K, L, M, N и O и определите количество каждой из фаз (в молях) в точке N.



*Решение:*

*Точка K: начало кристаллизации  $\text{MgZn}_2$ .*

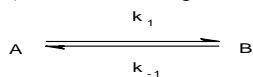
*Точка L: присутствуют фазы -  $\text{MgZn}_2$  и раствор обогащенный Mg более 60%*

*Точка M: начало кристаллизации фазы Mg.*

*В точке N и O присутствуют 2 твердые фазы: 0,2 моля интерметаллида  $\text{MgZn}_2$  и 0,4 моля магния.*

**Задание 2.**

- 1) Начальная скорость элементарной реакции превращения A в B равна  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с) при начальной концентрации A равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.
- 2) Для элементарной обратимой реакции



$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$ . При заданных начальных концентрациях  $C^0(\text{A}) = 0,3 \text{ М}$  и  $C^0(\text{B}) = 0,1 \text{ М}$  определить:

- а) Начальную скорость превращения A
- б) Концентрацию A по истечении бесконечно большого времени.

*Решение:  $dA/dt = k_2B - k_1A$ .  $V = 2$  моль/(л·с). При достижении равновесия  $[A] = [B]$ , т.к. константа равновесия равна 1.  $[A]=[B]= 0,2 \text{ М}$ .*

## Вариант 2.

### Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ag}$  и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ( $2s-2p$ ) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Определите все возможные термы для электронной конфигурации  $d^2$  в случае LS-связи.

Решение:

Для конфигурации  $d^2$  при LS связи максимальная сумма  $l = 4$ , максимальная сумма  $s = 1$ . Соответственно  $L$  (сумма  $l$ ) может принимать значения от 4 до  $-4$ ,  $S$  (сумма  $s$ ) – от 1 до  $-1$ . Каждое из состояний с определенным  $L$  и  $S$  может быть реализовано способами, указанными в таблице (остальные квадранты таблицы будут аналогичными).

$L \setminus S$	+1	0
+4		$2^+2^-$
+3	$2^+1^+$	$2^+2^-$ $1^+1^-$
+2	$2^+0^+$	$2^+0^+$ $1^+1^-$
+1	$2^+1^-$ $1^+0^+$	$2^+1^-$ $2^-1^+$ $1^+0^+$ $1^+0^+$
0	$2^+-2^-$ $1^+-1^-$	$2^+-2^-$ $2^-2^+$ $1^+-1^-$ $1^-1^+$ $0^+0^+$

Состояние с  $L=4$  (максимальное),  $S=0$  (единственно возможное при таком  $L$ ) будет принадлежать терму  $^1G$ . Этому терму должны принадлежать еще 8 состояний (4 в данном квадранте). Последовательно вычеркиваем их из таблицы. Следующий терм –  $^3F$  (состояние с  $L=3$  и  $S=1$ ). Этот терм имеет 21-кратное вырождение (3 по  $S$  и 7 по  $L$ ). В выбранном квадранте к нему относятся еще 7 состояний, кроме  $L=3, S=1$ . Продолжая действовать подобным образом, получаем набор термов  $^3G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$ .

### Задание 2.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения: а) концентрации растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При  $20^\circ\text{C}$  давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при  $20^\circ\text{C}$ . Раствор считать идеальным.

Решение:

Закон Рауля для идеальных растворов  $p_i = p_i^0 \cdot X_i$ . Ответ: давление пара над раствором равно 70,5 торр, пар содержит (объемные или мольные проценты) 26 % этанола, 74 % метанола.

## Вариант 3.

### Задание 1.

- 1) Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ . Какие из перечисленных молекул будут иметь ЭПР спектр? Ответы обосновать.
- 2) Предложите геометрию молекулы  $\text{PF}_5$ . Как может изменяться  $^{19}\text{F}$ -ЯМР спектр этой молекулы при увеличении температуры. Ответы обосновать.

Решение:

$\text{PF}_5$  – тригональная бипирамида. При низких температурах два неэквивалентных типа атомов фтора. Без учета тонкой структуры спектр должен содержать две линии с соотношением 2:3. При высоких температурах ( $\tau_{\text{обм}} \ll \tau_{\text{ЯМР}}$ ) должен наблюдаться один сигнал.

- 3) Качественно изобразите ПМР-спектр высокого разрешения для изомолярной смеси дифторметана и трифторметана. Объясните наблюдаемое количество линий, их интенсивности и взаимное расположение.

Решение:

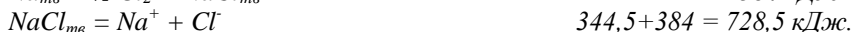
Изомолярная смесь – количества  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  одинаковы. За счет расщепления на атомах  $^{19}\text{F}$  в первом случае сигнал протона будет квадруплетом (1:3:3:1), во втором – триплетом (1:2:1). Интегральная интенсивность поглощения для  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в два раза выше, чем для  $\text{CHF}_3$  (учитывая количество веществ в молях и число протонов). В  $\delta$ -шкале относительно ТМС  $\text{CHF}_3$  будет иметь больший хим. сдвиг.

### Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_{(\text{алмаз})}$ . Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Ответ обосновать.
- 2) Оцените энергию образования кристаллической решетки для  $\text{NaCl}$ , если известны следующие данные:

энтальпия сублимации  $\text{Na}_{\text{тв}}$  76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации  $\text{Cl}_2$ , 243 кДж/моль, средство к электрону атома Cl -3,6 эВ, энтальпия образования NaCl -384 кДж/моль.

Решение:



Энергия решетки 728,5 кДж.

#### Вариант 4.

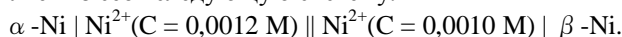
##### Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  будет больше чем  $\text{Fe}^{2+}$  в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

Ответ: при  $\text{pH} < 7,6$ .

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен  $4,74 \cdot 10^{-3}$  мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода  $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$ . Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

Решение:

$$\Delta E_{298} = \Delta E^0_{298} + 0,059/2 \log(1/1,2), \text{ откуда } \Delta E^0_{298} = -1 \text{ мВ.}$$

$$\text{Выражение для зависимости } \Delta E^0 \text{ от температуры: } = -1 + 4,74 \cdot 10^{-3}(T - 298) \text{ (мВ)} = -2,41 + 4,74 \cdot 10^{-3} T.$$

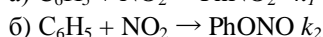
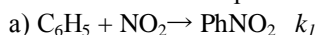
$$\Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T = -zF\Delta E^0 = \Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T - T\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$$

Принимаем как допущения: а)  $\Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T$ ,  $\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$  постоянны в исследуемом интервале температуры, б) для твердофазных реакций  $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T \approx \Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T$  и учитываем что при температуре фазового перехода  $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T = 0$ . Ответ:  $T_{\text{ф.н.}} = 507 \text{ K}$ .

##### Задание 2.

1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости  $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л/моль}$ . Определите константу скорости этой реакции при  $T = 300 \text{ K}$ .

2). Отношение констант скоростей газофазных реакций



составляет  $k_1/k_2 = 4$  при  $T = -15^\circ \text{ C}$  и  $k_1/k_2 = 2,2$  при  $T = 96^\circ \text{ C}$ . Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

Решение:

$$\ln(4/2,2) = -(\Delta E_a/(8,31 \cdot 258) - \Delta E_a/(8,31 \cdot 369)). \Delta E_a = 11,9 \text{ кДж.}$$

#### Вариант 5.

##### Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  будет больше чем  $\text{Fe}^{2+}$  в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен  $4,74 \cdot 10^{-3}$  мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода  $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$ . Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

##### Задание 2.

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) Определите изменение энтропии при смешивании в изолированной системе 1 моль твердого льда с температурой 263,15 К и 1 моль воды с температурой 293,15 К. Теплоемкости льда и воды равны 38,3 и 75,4 Дж/(моль·К) (принять их не зависящими от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 6,03 кДж/моль.

### Вариант 6.

#### Задание 1.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения концентрации: а) растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При 20°C давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20°C. Раствор считать идеальным.
- 3) В воде растворено некоторое количество нелетучего неэлектролита. Найти температуру кипения данного раствора, если известно, что этот же раствор замерзает при 271,5 К. Учесть, что для чистой воды  $\Delta H_{пл} = 6,03$  кДж/моль,  $T_{пл} = 273,15$  К,  $\Delta H_{исп} = 40,62$  кДж/моль,  $T_{кип} = 373,15$  К. Определить давление паров воды над этим раствором при 298 К, если над чистой водой при 298 К оно равно 0,03168 бар.

*Решение:*

*Для плавления.  $\ln(1-X_{г-ва}) = -\Delta H_{пл}/R(1/271,5 - 1/273,15)$ , откуда  $X_{г-ва} = 0,017$ .*

*Для испарения.  $\ln(1-0,017) = -\Delta H_{исп}/R(1/373,15 - 1/T_x)$ . Откуда  $T_x = 373,63$  К.*

*Давление паров воды над раствором при 298 К.  $p = (1-X_{г-ва})p^0$ .*

#### Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl, CCl<sub>4</sub>, C(алмаз). Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl<sub>4</sub>, NaCl, Cl<sub>2</sub>. Ответ обосновать.
- 2) Оцените энергию образования кристаллической решетки для NaCl, если известны следующие данные: энергия сублимации Na<sub>тв</sub> 76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации Cl<sub>2</sub>, 243 кДж/моль, сродство к электрону атома Cl –3,6 эВ, энтальпия образования NaCl –384 кДж/моль.

### Вариант 7.

#### Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение (2s-2p) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Качественно опишите ЭПР спектр иона Mn<sup>2+</sup> в диамагнитной матрице MgO с учетом сверхтонкой структуры (ядерный спин <sup>55</sup>Mn равен 5/2).

*Ответ: ЭПР спектр содержит пять групп по шесть линий. Расщепление на пять групп за счет S (от 5/2 до –5/2, разрешенные переходы  $\Delta S = 1$ ). Сверхтонкая структура (шесть линий в каждой группе) – за счет взаимодействия электронов с ядром Mn<sup>2+</sup>, обладающим спином.*

#### Задание 2.

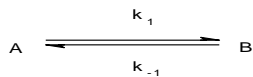
- 1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости 10<sup>13</sup> с<sup>-1</sup>·л/моль. Определите порядок реакции и константу скорости при T = 300 К.
- 2). Отношение констант скоростей газофазных реакций
  - а) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + NO<sub>2</sub> → PhNO<sub>2</sub> k<sub>1</sub>
  - б) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + NO<sub>2</sub> → PhONO k<sub>2</sub>
 составляет k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> = 4 при T = -15° С и k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> = 2.2 при T = 96° С. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

### Вариант 8.

#### Задание 1.

1) Начальная скорость элементарной реакции превращения А в В равна  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с) при начальной концентрации А равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.

2) Для элементарной обратимой реакции

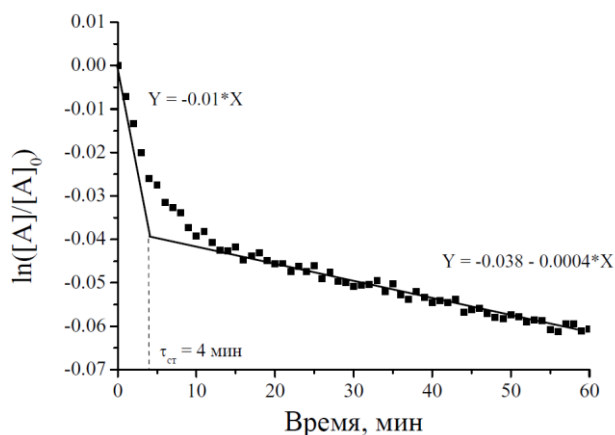
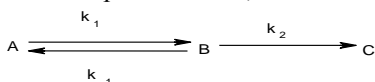


$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$ . При заданных начальных концентрациях  $C^0(A) = 0,3 \text{ М}$  и  $C^0(B) = 0,1 \text{ М}$  определить:

а) Начальную скорость превращения А

б) Концентрацию А по истечении бесконечно большого времени.

3) Оцените по представленной на рисунке экспериментальной кинетической кривой константы скорости элементарных стадий, если известен механизм реакции:



Решение:

$k_1$  равно  $0,01 \text{ мин}^{-1}$  (первый участок кривой).

Далее решаем в квазистационарном приближении:

$$\tau_{ст} = 1/(k_{-1} + k_2).$$

Закон скорости для второго участка кривой:  $dA/dt = -k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ , откуда  $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) = 0,0004$ .

Ответ:  $k_1 = k_2 = 0,01 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,24 \text{ мин}^{-1}$

Можно решить в квазиравновесном приближении или строгим интегрированием.

#### Задание 2.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}$  и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ( $2s-2p$ ) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.

### Вариант 9.

#### Задание 1.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}$  и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации фуллерена  $\text{C}_{60}$  в основном состоянии (7,6 эВ) рассчитайте потенциал ионизации  $\text{C}_{60}$  в синглетном возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение происходит при облучении светом с длиной волны 620 нм.

3) В бензольном растворе синглетный возбужденный  $^1\text{C}_{60}$  количественно переходит в триплетное возбужденное состояние  $^3\text{C}_{60}$ . Для  $^3\text{C}_{60}$  константа скорости фосфоресценции равна  $2,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , а константа скорости тушения кислородом равна  $2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте квантовый выход фосфоресценции при концентрации кислорода  $10^{-5} \text{ М}$ .

*Решение:*

*Сводим тушение к реакции псевдопервого порядка  $k_2' = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Квантовый выход фосфоресценции -  $2,5/(2,5+2,0) = 0,55$ .*

**Задание 2.**

1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.

2) Давление насыщенного пара  $C_{60}$  над в диапазоне температур 700-1000 К описывается формулой

$\ln P(\text{атм}) = 23,7 - 22800/T$ . Оцените из этих данных энтропию и энтальпию сублимации  $C_{60}$  в этом диапазоне температур.

*Решение: Предполагая, что  $\Delta S$  и  $\Delta H$  не зависят от  $T$  в выбранном интервале, получаем:  $\Delta S = 23,7 \cdot 8,31$  Дж/(моль·К),  $\Delta H = 22800 \cdot 8,31$  Дж/моль.*