



**Задания письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(весна 2013 года)**

Задание 1

1. Дайте определение понятию теплоемкость.

Оцените разницу молярных теплоемкостей C_p и C_v для а) идеального газа; б) твердого вещества.

2. Определите изменение внутренней энергии, энтропии и количество подведенного тепла в процессе нагрева 1,5 моль H_2 из состояния 1 ($T = 100$ К, $p = 1$ атм) в состояние 2 ($T = 300$ К, $p = 2$ атм).

3. При плавлении 0,1 моль твердого вещества Б при нормальной температуре плавления $T_{пл.} = 300$ К поглощается 6 кДж теплоты. Определите стандартную энергию Гиббса плавления 1 моль Б при 400 К. Для расчетов примите, что теплоемкости $C_p^{\circ}(Б_{тв.}) = 25$ Дж/моль·К и $C_p^{\circ}(Б_{ж.}) = 35$ Дж/моль·К, не зависят от температуры.

Задание 2

1. Схематично изобразите диаграммы молекулярных орбиталей для частиц FO, FO^+ , FO^- . Как будет меняться длина связи в этом ряду и какая из частиц является самой прочной? Какие из этих частиц можно идентифицировать с помощью метода ЭПР? Ответы аргументируйте.

2. Определите изменение энергии для реакции между двумя ионами He^+ , один из которых находится в основном, а другой – в первом возбужденном состояниях, с образованием атома He и α -частицы ($I_1(He) = 24,6$ эВ).

3. Напишите структурную формулу углеводорода, который содержит 10% масс. Водорода и имеет плотность по воздуху 1,38. В его ИМР-спектре наблюдается две линии.

Задание 3

1. Константа равновесия реакции увеличивается в e раз при увеличении температуры от 400 К до 500 К. Определите температуру, при которой константа равновесия будет в e раз меньше, чем при 400 К. В расчетах принять, что $\Delta_r C_p = 0$.

2. Рассчитайте константу ионизации и степень диссоциации H_2SO_4 по второй ступени, если для 0,01 М раствора pH равен 1,84. Принять, что по первой ступени кислота диссоциирует полностью.

3. К 0,05 М раствору $Fe(NO_3)_3$ добавили избыток металлического серебра. В системе протекает реакция $Fe(NO_3)_3 + Ag = AgNO_3 + Fe(NO_3)_2$. После установления равновесия при 298 К осмотическое давление раствора равно 5,96 атм. Найти стандартную ЭДС реакции.

Задание 4

1. Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl, CCl_4 , $C_{(алмаз)}$. Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl_4 , NaCl, Cl_2 . Ответ обосновать.

2. Что такое энергия образования кристаллической решетки. Оцените энергию образования кристаллической решетки для NaCl, если известны следующие данные:

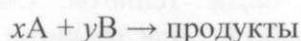
энергия сублимации $\text{Na}_{\text{тв}}$ 76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации Cl_2 , 243 кДж/моль, сродство к электрону атома Cl -3,6 эВ, энтальпия образования NaCl 384 кДж/моль.

3. Обоснуйте и сформулируйте правило Брегга. Рассчитайте угол тета, отвечающий рефлексу (110) в примитивной кубической решетке с параметром элементарной ячейки 2,3 Å при для CuKa излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Задание 5

1. Для элементарной реакции $2A \rightarrow B$, протекающей в газовой фазе при постоянном объеме, известно, что $\tau_{1/2} = 50 \text{ с}$. Определите общее давление в системе через 100 с, если начальные давления A и B равны $p_A^0 = p_B^0 = 1 \text{ атм}$.

2. Для реакции



известны следующие экспериментальные данные:

№	C_A , моль/л	C_B , моль/л	\mathcal{V} , моль/л·мин
1	0,0836	0,202	$0,52 \cdot 10^{-4}$
2	0,0836	0,404	$2,08 \cdot 10^{-4}$
3	0,0418	0,404	$1,04 \cdot 10^{-4}$

Определите общий порядок реакции и порядки по компонентам A и B и константу скорости реакции k .

3. Мономолекулярная реакция $A \rightarrow B$ проведена при $T_1 = 300 \text{ К}$ и $T_2 = 310 \text{ К}$. Оказалось, что 75%-ная степень превращения A при $T_2 = 310 \text{ К}$ достигнута за время, в 4 раза меньшее, чем при $T_1 = 300 \text{ К}$. Определите энергию активации этой реакции.