



**Задания письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(весна 2014 года)**

Задание 1

1. В реакции $\text{Cs}^+ + \text{H} = \text{Cs} + \text{H}^+$ изменение энергии $\Delta E = 9.7$ эВ. Найдите потенциал ионизации атома цезия.
2. Молекула AlN является парамагнитной частицей. Схематично изобразите диаграммы молекулярных орбиталей для частиц AlN и AlN^+ . Какая из этих частиц имеет наибольшую энергию диссоциации? Потенциалы ионизации $I_{\text{Al}} = 6.0$ эВ, $I_{\text{N}} = 14.5$ эВ.
3. Рассчитайте длину волны, излучаемой при релаксации иона He^+ из состояния $3s$ в основное состояние.

Задание 2

1. Сформулируйте первое начало термодинамики. Найдите изменения внутренней энергии, энтальпии, величину подведенного к системе тепла и работу, совершенную системой, для изотермического уменьшения объема 1 моля идеального газа в 2 раза при $T = 298$ К.

2. Дайте определение понятию теплоемкость.

Число микросостояний, приходящихся на 1 молекулу многоатомного идеального газа, возросло в 8 раз при увеличении температуры от 300 К до 600 К в изохорных условиях. Рассчитайте изохорную молярную теплоемкость газа C_v . Является ли молекула линейной? Вкладом колебательной составляющей теплоемкости пренебречь.

3. Что такое фазовый переход? Какие типы фазовых переходов Вам известны? Приведите по одному примеру. Рассчитайте энтальпию плавления вещества А при температуре плавления 450 К, если известно, что $S^{\circ}_{450}(\text{A}_{\text{тв.}}) = 34.6$ Дж/моль·К и $S^{\circ}_{450}(\text{A}_{\text{ж.}}) = 44.6$ Дж/моль·К.

Задание 3

1. Что такое порядок реакции? Приведите пример реакции второго порядка и кинетическое уравнение для нее.

2. Реакция первого порядка $\text{BrF}_7 = \text{BrF}_3 + 2\text{F}_2$ протекает на 50% за 50с при начальной концентрации BrF_7 , равной 0.1 моль/л. Найдите: а) константу скорости реакции; б) начальную скорость; в) время превращения на 80%. Как изменятся значения начальной скорости, константы и время полупревращения реакции при уменьшении начальной концентрации вдвое?

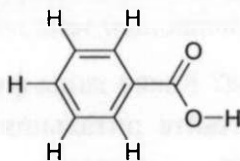
3. Для обратимой элементарной реакции $\text{A} \leftrightarrow 2\text{B}$ известны константы прямой ($k_1 = 0.4$ л/мин) и обратной ($k_{-1} = 1.0$ л/моль·мин) реакций. В начальный момент времени в реакционном объеме присутствовало только вещество А, $C^{\circ}_{\text{A}} = 0.1$ М. Определите скорости прямой и обратной реакций в равновесии.

Задание 4

1. Для газофазной реакции $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ при 520 К константа равновесия $K_p = 1.8$. Определите: а) константу равновесия K_c ; б) общее давление, при котором равновесное значение превращения PCl_5 составляет 50%. Первоначально в системе присутствовал только PCl_5 .
2. Кислота H_2A сильная по первой ступени. 0.01 М раствор H_2A имеет $\text{pH} = 1.85$. Найдите константу диссоциации кислоты по второй ступени и рассчитайте pH раствора, полученного сливанием равных объемов 0.02 М H_2A и 0.02 М KOH .
3. Для процесса $\text{AX}_2_{\text{тв.}} = \text{A}^{2+}_{\text{водн.}} + 2\text{X}^{-}_{\text{водн.}}$ определена $\Delta_r H^\circ = 35 \text{ кДж}$. Растворимость AX_2 в воде при 300 К составляет 10^{-4} М . Рассчитайте растворимость соли AX_2 при 350 К: а) в воде; б) в 10^{-2} М растворе NaX . Принять, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от температуры.

Задание 5

1. Какие типы взаимодействий наблюдаются между атомами в кристалле бензойной кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$?
2. Рассчитайте плотность (в г/см^3) для бензойной кислоты, если известны следующие кристаллографические данные: пр.гр. $\text{P}2_1/c$, $a = 5.520(2)$, $b = 5.140(2)$, $c = 21.900(5) \text{ \AA}$, $\beta = 97.0(1)^\circ$. Исходя из общих соображений и понятий о симметрии предположите количество формульных единиц Z в ячейке, ответ поясните.
3. Какой точечной симметрией обладает плоская молекула бензойной кислоты? Как изменится симметрия при образовании бензоат-аниона?



Задание 6.

1. Что такое электродный потенциал? Что такое электрод второго рода? Приведите пример электрода второго рода и уравнение Нернста для него.
2. Какая связь между электродным потенциалом и энергией Гиббса?
2. Определите суммарную константу образования β_3 комплекса $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, если известны потенциалы полуреакций $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.81 \text{ В}$, $E^\circ([\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}) = 0.18 \text{ В}$, и β_3 для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, равная $9.12 \cdot 10^{13}$.