



**Задания письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(весна 2012 года)**

Задание 1.

1. Период полураспада одного из радиоактивных изотопов кобальта равен 5,3 года. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание этого изотопа кобальта в образце уменьшится на 25 %.
2. Значения скорости элементарной необратимой реакции $x\text{A} + y\text{B} = \text{C}$ при различных начальных концентрациях реагентов приведены в таблице.

V, моль/(л·с)	C(A), моль/л	C(B), моль/л
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,1
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,05
$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,1
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,05

Определите порядок реакции по каждому из реагентов и константу скорости.

3. Прохождение обратимой реакция изомеризации $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ в органическом растворителе экспериментально контролировали, измеряя концентрацию A в разные моменты времени (вещество B в начальный момент времени отсутствует).

t, с	0	10	20	30	∞
$C(\text{A}) \cdot 10^2, \text{M}$	3,00	2,97	2,94	2,91	2,00

По этим данным определите численные значения констант скоростей прямой и обратной реакций, предполагая первый порядок для каждой из них.

Задание 2.

1. Определить теплоту образования $\Delta_f H^0_{298}$ газообразных атомов фосфора, если известны теплоты следующих реакций:

	$\Delta_f H^0_{298}$, ккал/моль
$\text{P}_{\text{красн}} = \text{P}_4(\text{газ})$	13,2
$\text{P}_4(\text{газ}) = 2\text{P}_2(\text{газ})$	54,5
$\text{P}_2(\text{газ}) = 2\text{P}(\text{газ})$	116,8

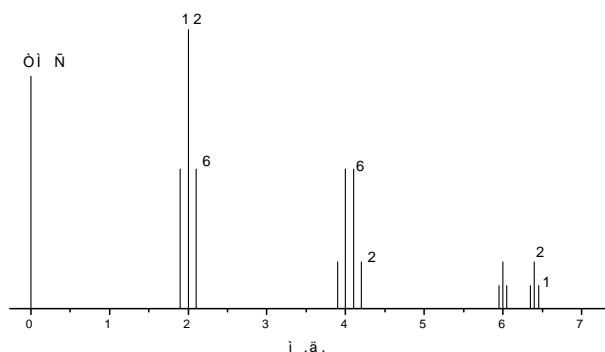
2. В сосуд Дьюара, содержащий 5 кг воды при температуре 303 К, внесли 1 кг льда при 263 К. Найдите изменение энтропии этой системы после установления термодинамического равновесия. $\Delta H_{\text{пл.лед}} = 334,6$ кДж/кг, $C_{\text{р.лед}} = 2,024$ кДж/(кг·К), $C_{\text{р.вода}} = 4,2$ кДж/(кг·К).

3. Тепловой эффект реакции $\text{PCl}_{5(\text{г})} = \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ в температурном интервале от 475 до 575 К равен 91546 Дж/моль. При запуске PCl_5 в пустой сосуд при его начальном давлении 1 атм и 475 К степень диссоциации этого соединения после достижения равновесия равна 0,428. Определить степень диссоциации PCl_5 в этом сосуде при его начальном давлении 2 атм и 575 К.

Задание 3

1. Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для частиц NO^+ , NO , NO^- . Как будет меняться частота валентного колебания $\nu(\text{NO})$ в этом ряду? Ответ обосновать.
2. Определите волновое число излучения, необходимого для диссоциации колебательно-возбужденной молекулы HBr , если энергия диссоциации молекулы HBr в основном состоянии равна 366 кДж/моль, а возбуждение происходит при поглощении излучения с волновым числом 2650 см^{-1} .

3. Предложите строение соединения с брутто-формулой $C_4H_6F_3BrO$ на основании ПМР спектра приведенного на рисунке (над линиями указана их относительная интенсивность). Обоснуйте ответ, качественно объяснив количество, взаимное расположение и интенсивность линий.



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. Рассчитайте плотность (в $г/см^3$) кристаллического 1,3,5-тринитробензола ($C_6H_3N_3O_6$), кристаллизующегося в ромбической сингонии, группа $Pbca$, параметры ячейки $a = 9.78$, $b = 26.94$, $c = 12.82$ Å, число формульных единиц на ячейку = 16.
3. Оцените энергию образования кристаллической решетки для $NaCl$, если известны следующие данные: энергия сублимации $Na_{тв}$ 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.

Задание 5

1. Дайте определение понятию константа диссоциации кислоты. Как константа диссоциации кислоты зависит от температуры? Ответ пояснить.
2. Уксусную кислоту ($1,00 \cdot 10^{-4}$ моль) растворили в 1 л воды. Осмотическое давление полученного раствора составило $3,26 \cdot 10^{-4}$ атм. Определите константу диссоциации уксусной кислоты.
3. Э.Д.С. элемента $Pb|PbI_2|I^-||Pb^{2+}|Pb$ равна 0,1728 В при 25 °С и активностях $I^- = 1$ М и $Pb^{2+} = 0,01$ М. Определить растворимость PbI_2