# Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАНпо специальности «Физическая химия»

**2 ноября 2022 года**

1. Дайте определения понятий *спектр поглощения* и *спектр излучения*. Почему спектры атомов линейчатые, а молекулярные состоят из полос? Будет ли наблюдаться сдвиг полосы колебательного перехода при ионизации молекулы NO и образовании иона NO+? Какой вид колебательной спектроскопии можно применить для изучения молекулы NO?
2. В спектре атома водорода выделяют несколько серий, характеризующихся переходами на один и тот же уровень. Длина волны одного из переходов серии Лаймана (переходы на основной уровень) 94,9 нм. Определите, с какого уровня перешёл электрон. Найдите значения верхней и нижней границ для серии Лаймана (наибольшую и наименьшую длину волны в серии).
3. Первый и второй потенциалы ионизации атома Li равны 5,39 и 75,64 эВ. Определите полную электронную энергию Li+ и Li.
4. Дайте определение понятию *теплоёмкость*. Найдите разницу молярных изобарной *Cp* и изохорной *CV* теплоёмкостей для идеального газа.
5. Для изобарного нагревания 1 моль идеального газа **AB**2 от 300 К до 400 К потребовалось 3,33 кДж теплоты. Рассчитайте Δ*U*, Δ*H*, Δ*S* этого процесса. Считать, что колебательные степени свободы не возбуждены.

Приведите пример вещества **AB**2 такого, что:

* 1. для него есть сигналы в спектре ЭПР;
	2. нет сигналов в спектре ЭПР, но можно исследовать с помощью ЯМР.
1. Как можно рассчитать максимальную полезную работу химической реакции при заданных условиях (*p*, *T*, количества участвующих веществ)? От каких факторов зависит константа равновесия химической реакции: от исходного соотношения реагентов, общего давления, температуры, количества конденсированной фазы, наличия катализатора? Кратко поясните.
2. Изомеризацию ксилолов проводят в промышленности при температуре 500 °С в реакторах из нержавеющей стали с катализатором HZSM-5 в кислотной форме. Определите состав равновесной смеси (в массовых долях) после введения в реактор 40 г *п*‑ксилола. Как изменится результат, если в реактор в тех же условиях ввести 30 г *м*-ксилола?

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Для справки:* |  | *м*-ксилол | *о*-ксилол | *п*-ксилол |
|  | Δ*H°сгорания*, кДж/моль | −4551,8 | −4552,8 | −4552,8 |
|  | *S*°298, Дж/(моль·К) | 357,69 | 352,75 | 352,42 |

1. В сосуд, содержащий катализатор синтеза NH3, при 20 °С поместили 1 моль N2 и 3 моль H2 до общего давления 1 бар, а затем при постоянном объёме нагрели до 313 °C. Константа равновесия реакции N2 + 3H2 ⇄ 2NH3 зависит от температуры: ln*Kp* = 11430/*T* − 25,1.
	1. Чему равны стандартная энтальпия и энтропия реакции при 313 °С.
	2. Каким будет равновесное количество вещества NH3? Чему равен выход реакции при этой температуре?
	3. Как изменится (качественно) равновесное давление NH3 при повышении *T* до 400 °С
2. Дайте определения понятий растворимость и произведение растворимости. Почему растворимость твёрдых веществ с увеличением температуры *обычно* возрастает, а газов уменьшается?
3. Растворимость PbCl2 в г на 100 г воды при 20 °С ― 0,98 г, а при 35 °С ― 1,32 г.
	1. Определите произведение растворимости PbCl2 при 20 °С и 35 °С. Плотность воды примите равной 1 г/мл при обеих температурах.
	2. Оцените тепловой эффект растворения PbCl2, считая, что он не зависит от температуры.
4. Прочность зубной эмали определяется наличием в её составе гидроксиапатита Ca10(PO4)6(OH)2. Оцените значение pH, при котором начинается растворение гидроксиапатита, если [Ca2+] = 0,60·10−3 М, [HPO42−] = 0,36·10−3 М.

*Для справки*: p*K*a3(H3PO4) = 12,67; p*K*L(Ca10(PO4)2(OH)2) = 119,2.

1. Что такое энергия кристаллической решётки? Расположите вещества Na, PCl3, Si, NaCl в порядке увеличения температуры плавления, если известно, что хлорид фосфора образует молекулярную кристаллическую решётку.
2. Рассчитайте плотность (в г/см3) для кристаллического CaF2, если известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. $Fm¯m$, *a* = 5,46 Å, *Z* = 4.
3. Рассчитайте энергию кристаллической решётки CaF2.

*Для справки:* Δ*H*°*f*, 298(CaF2 тв.) = −1290, *I*1(Ca) = 589, *I*2(Ca) = 1145, *D*(F2) = 159, *Eea*(F) = −337 кДж/моль, энергия сублимации Ca тв. равна 161 кДж/моль.

1. Что такое окислительно-восстановительная пара? Запишите уравнение Нернста для пары Cl2/2Cl−.
2. Дана диаграмма Латимера (pH = 0):

ClO4− ClO3− Cl2 Cl−

1,19 В

1,47 В

1,36 В

?

Рассчитайте потенциал, отмеченный знаком «?».

1. Как стандартный потенциал пары ClO3−/Cl2 зависит от pH? Выведите выражение.
2. При каком pH возможно самопроизвольное протекание реакции диспропорционирования хлора Cl2 на хлорат ClO3− и хлорид Cl−?

## \*

Лекарственное средство **X** выводится из организма в соответствии с кинетикой 1го порядка и имеет период полувыведения τ½ = 6 часов. **X** обладает токсичным действием при взаимодействии с алкоголем при содержании препарата более 0,1 мг/кг тела. Аспирант ИНХ СО РАН массой 60 кг принял 300 мг препарата **X** 30 декабря в полдень (GMT +7). Сможет ли аспирант в новогоднюю полночь употреблять алкоголь без опасения токсичной реакции, связанной с препаратом **X**?

Сможет ли аспирант побороть последствия лечения и отметить бокалом шампанского Новый год с родителями в Петропавловске-Камчатском (GMT +12) или со старшим братом в Москве (GMT +3)? Какие остаточные концентрации препарата **X** будут у аспиранта при этом? Опишите как качественно изменится характерное время выведения **X**, если аспирант будет долгое время сидеть в холодном транспорте?

***Желаем удачи!***

*Справочные данные:* *R* = 8,314 (Дж  K1  моль1) *F* = 96 485 (Кл  моль1)

 1 эВ = 1,602·10−19 Дж, *Na* = 6,023∙1023  моль1

# Решения заданий письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАНпо специальности «Физическая химия»

**2 ноября 2022 года**

1. $ΔE=hν=\frac{hc}{λ}=\frac{6,626⋅10^{-34}⋅3⋅10^{8}}{94,9⋅10^{-9}}=2,095⋅10^{-18}Дж=13,09эВ.$

$ΔE=E\_{n}-E\_{1}$ ⇒ $E\_{n}=ΔE+E\_{1}=13,09-13,6=-0,509эВ.$

$E\_{n}=-\frac{13,6}{n^{2}}$ ⇒ $n=\sqrt{-\frac{13,6}{E\_{n}}}=\sqrt{-\frac{13,6}{-0,509}}=5.$

Нижняя граница, т. е. линия с минимальной λ, соответствует максимальной энергии перехода, т. е. переходу *n* = 1 → *n* = ∞:

$ΔE=13,6эВ$ ⇒ $λ={{6,626⋅10^{-34}⋅3⋅10^{8}}/{13,6}}/{1,6}⋅10^{-19}=91,2нм.$

Верхняя граница соответствует линии с максимальной λ, т. е. переходу с минимальной энергией — это *n* = 1 → *n* = 2:

$ΔE=-13,6\left(\frac{1}{2^{2}}-\frac{1}{1^{2}}\right)=10,2эВ$ ⇒ $λ=121,5нм.$

1. *E*(Li+) = −(*I*3 + *I*2) = −(5,39 + 75,64) = **81,03 эВ**.

*E*(Li) = −(*I*3 + *I*2 + *I*1)

$I\_{1}\left(Li\right)=\frac{13,6⋅3^{2}}{1^{2}}=122,4эВ,$тогда *E*(Li) = −(5,39 + 75,64 + 122,4) = **203,43 эВ**.

1. $C\_{p}=\frac{dH}{dT}=\frac{d\left(U+pV\right)}{dT}=\frac{dU}{dT}+\frac{d\left(pV\right)}{dT}=C\_{V}+\frac{d\left(RT\right)}{dT}=C\_{V}+R\frac{dT}{dT}=C\_{V}+R,$т. к. для 1 моль идеального газа согласно уравнению состояния $pV=RT.$
2. Т. к. нагревание изобарное, то $Q=ΔH=3,33 кДж=C\_{p}⋅ΔT=100C\_{p}$ ⇒ $C\_{p}=33,3\frac{Дж}{К⋅моль}=4R$

Тогда *CV* = *Cp* − *R* = 3*R*, Δ*U* = *CV*·Δ*T* = 300*R* = 2,49 кДж

$$ΔS=C\_{p}ln\frac{T\_{2}}{T\_{1}}=4R⋅ln\frac{400}{300}=9,57\frac{Дж}{К}.$$

1. Т. к. изохорная теплоёмкость *CV*(**AB**2) = 3*R*, то молекула не линейная, т. е. угловая (3 поступательные и 3 вращательные степени свободы, дающие вклад в *CV* по ½*R*).

Молекула, имеющая сигнал в спектре ЭПР должна быть парамагнитной (содержать неспаренный электрон). Например, **NO2**.

Молекула, для которой нет сигналов в спектре ЭПР — диамагнитная. Для возможности исследования с помощью ЯМР должна содержать ядра с ненулевым спином. Кроме того, молекула угловая. Подходят, например: **H2O**, SF2.

1. $W'=Δ\_{r}G=Δ\_{r}G^{∘}+RTlnΠ$
2. В системе протекают реакции

(1) *п*-ксилол ⇄ *о*-ксилол (2) *п*-ксилол ⇄ *м*-ксилол

Определим термодинамические характеристики этих процессов:

(1) Δr*H*° = 0, Δr*S*° = 0,33 Дж/К, Δr*G*° = −0,255 кДж

(2) Δr*H*° = 1000 Дж, Δr*S*° = 5,27 Дж/К, Δr*G*° = 3,07 кДж

*K* = exp(−Δr*G*°/*RT*) ⇒ *K*1 = 1,04; *K*2 = 1,61.

Тогда получаем следующие соотношения мольных долей ксилолов (мольные доли для изомеров равны массовым долям): *N*(*орто*)/*N*(*пара*) = 1,04 *N*(*мета*)/*N*(*пара*) = 1,61.

Тогда ω(*орто*) = 0,285, ω(*пара*) = 0,274 , ω(*мета*) = 0,441.

При введении другого изомера ксилола состав равновесной смеси не изменится.

* 1. $lnK\_{p}=\frac{11430}{T}-25,1=-\frac{Δ\_{r}G^{∘}}{RT}=-\frac{Δ\_{r}H^{∘}-TΔ\_{r}S^{∘}}{RT}=-\frac{Δ\_{r}H^{∘}}{RT}+\frac{Δ\_{r}S^{∘}}{R},$тогда

$$Δ\_{r}H^{∘}=-11430⋅R=-95,03 кДж/моль,Δ\_{r}S^{∘}=-25,1⋅R=-208,7\frac{Дж}{К⋅моль}.$$

* 1. *Kp* = 0,003717. Исходно в реактор загрузили 4 моль веществ при 20 °С и общем давлении 1 бар, поэтому: $pV=nRT$ ⇒ $\frac{RT}{V}=\frac{p}{n}=\frac{1}{4}.$

$K\_{p}=K\_{N}⋅\left(\frac{RT}{V}\right)^{Δn}=\frac{4x^{2}}{\left(1-x\right)\left(3-3x\right)^{3}}⋅\left(\frac{1}{4}\right)^{-2}=0,003717$ ⇒ $\frac{4x^{2}}{27\left(1-x\right)^{4}}⋅4^{2}=0,003717$ ⇒ $\frac{x}{\left(1-x\right)^{2}}=0,03960$

$$x=¯\left(NH\_{3}\right)=0,0367 моль;η=\frac{0,0367}{2}⋅100\%=1,84\%.$$

* 1. Равновесное давление уменьшиться, т. к. реакция экзотермическая ⇒ при повышении температуры равновесие сместится в сторону реагентов.
1. *M*(PbCl2) = 278,1 г/моль; *KL*(PbCl2) = [Pb2+][Cl−]2 = 4*L*3

при 20 °С $K\_{L}=4⋅\left(\frac{0,98}{278,1⋅0,1}\right)^{3}=1,75⋅10^{-4}$ при 35 °С $K\_{L}=4⋅\left(\frac{1,32}{278,1⋅0,1}\right)^{3}=4,28⋅10^{-4}$

1. Из изобары Вант-Гоффа:

$$Δ\_{r}H^{∘}=\frac{RT\_{1}T\_{2}}{T\_{2}-T\_{1}}ln\frac{K\_{2}}{K\_{1}}=\frac{8,314⋅293⋅308}{15}ln\frac{4,28}{1,75}=44,73 кДж/моль.$$

1. Уравнение растворения гидроксиапатита:

Ca10(PO4)6(OH)2 (тв) + 8H+ (р-р) ⇄ 10Ca2+ (р-р) + 6HPO42− (р-р) + 2H2O (ж)

Запишем выражение константы равновесия:

$K=\frac{\left[Ca^{2+}\right]^{10}⋅\left[HPO\_{4}^{2-}\right]^{6}}{\left[H^{+}\right]^{8}}=\frac{K\_{L}}{K\_{w}^{2}⋅K\_{a3}^{6}}=6,61⋅10^{-16}$⇒ $\left[H^{+}\right]^{8}=\frac{\left[Ca^{2+}\right]^{10}⋅\left[HPO\_{4}^{2-}\right]^{6}}{K}=\frac{\left(0,60⋅10^{-3}\right)^{10}⋅\left(0,36⋅10^{-3}\right)^{6}}{6,61⋅10^{-16}}=1,99⋅10^{-38}$

$\left[H^{+}\right]=\sqrt[8]{1,99⋅10^{-38}}=1,9⋅10^{-5}$⇒ pH = −lg[H+] = 4,7. Т. е. при pH < 4,7 будет идти растворение.

1. $ρ={m}/{V}=\frac{4⋅78,075 г/моль}{6,023⋅10^{23} моль^{-1}⋅\left(0,546⋅10^{-9} м\right)^{3}}=3,18⋅10^{6} г/м^{3}=3,18 г/см^{3}$
2. Энергию кристаллической решётки легко рассчитать графически с использованием энергетической диаграммы (рис.). Тогда

 *E*кр.(CaF2) = −Δ*H*°*f*, 298(CaF2 тв.) + *E*субл.(Ca) + *I*1(Ca) + *I*2(Ca) + *D*(F2) − 2·*Eea*(F) = = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 − 2·337 = 2670 кДж/моль.

1. $E\_{{Cl\_{2}}/{2}Cl^{-}}=E\_{{Cl\_{2}}/{2}Cl^{-}}^{∘}+\frac{RT}{2F}ln\frac{\left[Cl^{-}\right]^{2}}{¯\_{Cl\_{2}}^{2}}=E\_{{Cl\_{2}}/{2}Cl^{-}}^{∘}+\frac{0,0591}{2}lg\frac{\left[Cl^{-}\right]^{2}}{¯\_{Cl\_{2}}^{2}}$
2. *E* = (1,19 · 2 + 1,47 · 5 + 1,36) / 8 = 1,39 В
3. Электродный процесс: ClO3− + 5e− + 6H+ → ½Cl2 + 3H2O; уравнение Нернста:

$E\_{{ClO\_{3}^{-}}/{\frac{1}{2}Cl\_{2}}}=E^{∘}+\frac{RT}{5F}ln\frac{\left[H^{+}\right]^{6}\left[ClO\_{3}^{-}\right]}{¯\_{Cl\_{2}}^{{1}/{2}}}=E^{∘}+\frac{0,0591}{5}⋅6⋅lg\left[H^{+}\right]+\frac{0,0591}{5}lg\frac{\left[ClO\_{3}^{-}\right]}{¯\_{Cl\_{2}}^{{1}/{2}}}=E^{∘}-0,0708pH+\frac{0,0591}{5}lg\frac{\left[ClO\_{3}^{-}\right]}{¯\_{Cl\_{2}}^{{1}/{2}}}$

Тогда $E^{∘}\left(pH\right)=E^{∘}\left(pH=0\right)-0,0708pH$

1. 1,47 − 0,0708pH < 1,36 ⇒ pH > (1,47 − 1,36) / 0,0708 = 1,55.

От момента приёма препарата до новогодней полночи пройдёт 36 ч — это 6 периодов полувыведения, поэтому концентрация препарата снизится в 26 = 64 раза и составит 300 / 60 / 64 ≈ 0,078 мг/кг тела, что ниже порога токсичного действия. Значит человек сможет отметить НГ бокалом шампанского. НГ в Москве наступает 4 ч позже, чем в Новосибирске, поэтому в Москве сможет отметить.

В Петропавловске-Камчатском НГ наступает на 5 часов раньше, чем в Новосибирске, поэтому пройдёт всего 31 ч после приёма препарата. Концентрация препарата к этому моменту (в мг на кг массы):

$C=C\_{0}⋅\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{τ\_{{1}/{2}}}}=50⋅\left(\frac{1}{2}\right)^{{31}/{6}}=1,39 мг,$что выше уровня отсутствия токсичности, поэтому нельзя употреблять алкоголь.