



**Задания письменного кандидатского экзамена ИХХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(весна 2024 года)**

Задание 1

1. Дайте определение следующим понятиям: энергия связи; многоцентровая связь; нековалентные взаимодействия.
2. В реакции $\text{XeF}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{HF} + \text{H}^+$ изменение энергии составляет $\Delta E = 2,05$ эВ. Постройте энергетическую диаграмму системы и рассчитайте потенциал ионизации молекулы XeF . $D(\text{H}_2) = 4,48$ эВ; $D(\text{XeF}) = 0,14$ эВ; $D(\text{HF}) = 5,87$ эВ.
3. Изобразите схему молекулярных орбиталей (трехцентровая связь), возникающую при образовании молекулы XeF_2 из атома ксенона и двух атомов фтора (участвует по одной $5p$ орбитали ксенона и $2p$ орбитали каждого атома фтора). Какая кратность связи $\text{Xe}-\text{F}$ следует из этой схемы?
4. Определите и изобразите строение следующих частиц: XeO_2F_2 ; XeF_3^+ ; XeF_5^- . Для каких из них можно определить направление дипольного момента?

Задание 2

1. Сформулируйте второе начало термодинамики. В каком из следующих обратимых процессов: изотермическом, адиабатическом, изохорном, изобарном — не происходит изменения энтропии?
2. Стандартная энтропия золота при 25°C $S^\circ_{298} = 47,40$ Дж/(моль·К). При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 25°C ? Теплоемкость золота считать не зависящей от температуры.
3. Газообразный CO_2 (3,00 моль) расширяется изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру $15,0^\circ\text{C}$) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10,0 и 30,0 л, соответственно. Рассчитайте изменение энтропии:
а) системы, считая CO_2 идеальным газом; б) окружающей среды; в) Вселенной (система плюс окружающая среда).

Задание 3

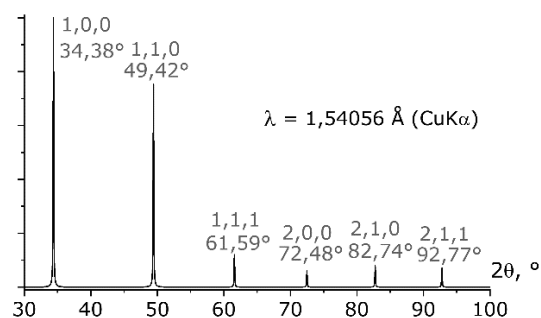
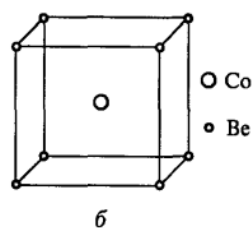
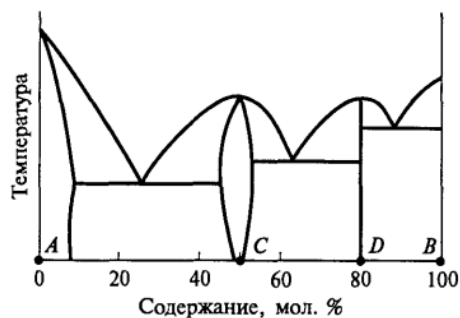
1. Что такое кислота с точки зрения теорий Брэнстеда-Лоури и Льюиса? Какие соединения используются как сильные кислоты Льюиса, в качестве катализаторов органических реакций? Приведите несколько примеров.
2. Изобразите структурные формулы селеновой и орто-теллуровой кислот (H_2SeO_4 и H_6TeO_6). Одна из них слабая ($\text{p}K_{a1} = 7,7$; $\text{p}K_{a2} = 11,0$), а другая — сильная по первой ступени ($\text{p}K_{a2} = 1,7$); соотнесите эти данные с конкретной кислотой и предложите объяснение этому факту.
3. К раствору слабой кислоты HX ($K_a(\text{HX}) = 5 \cdot 10^{-6}$) при $T = 298$ К добавили труднорастворимую соль MX ($K_L(\text{MX}) = 2 \cdot 10^{-10}$). После установления равновесия часть соли осталась в осадке, а pH раствора принял значение 5,0.
а) Рассчитайте концентрации всех ионов в этом растворе.
б) Вычислите степень диссоциации кислоты в этом растворе.
в) Вычислите растворимость соли MX в 0,8 М водном растворе кислоты HX .
4. Оцените полную константу комплексообразования $\beta_2([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)$, если известно, что при диспропорционировании 2 моль Cu^+ в водном растворе $\Delta_r G^\circ$ на 55,26 кДж меньше, чем в аналогичной реакции 2 моль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в аммиачном растворе, а полная константа комплексообразования $\beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4,67 \cdot 10^{13}$.

Задание 4

1. Дайте определение понятиям: элементарная реакция, порядок реакции. Приведите по одному примеру реальных реакций 1 и 2-го порядка, протекающих в растворе. Может ли реакция $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ быть элементарной?
2. Константа скорости газовой реакции первого порядка $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ при $25^\circ C$ равна $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5 ? Чему будет равно давление в сосуде, содержащем в начальный момент чистый N_2O_5 с давлением 500 Торр, а) через 10 с; б) через 10 мин?
3. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при $10^\circ C$ $k_1/k_2 = 10$, а при $40^\circ C$ $k_1/k_2 = 0,1$?

Задание 5

1. Сформулируйте правило фаз Гиббса и кратко поясните все использованные термины. Определите число степеней свободы (термодинамическую вариантность) системы, состоящей из твердого вещества X и раствора вещества X в жидкости Z. Как изменится вариантность системы, если учесть, что вещество X в растворе находится в равновесии с комплексом $[X \cdot Z]$?
2. На рисунке слева приведена фазовая диаграмма конденсированной системы Be-Co, в которой существует твердый раствор на основе кобальта.



- а) Определите, каким металлам соответствуют буквы **A** и **B** на диаграмме.
 - б) Рассчитайте составы соединений **C** и **D**, образующихся в системе, и укажите характер их плавления (конгруэнтный/инконгруэнтный).
 - в) Укажите, какое из соединений, **C** или **D**, имеет структуру, изображённую в центре; определите координационные числа и полиэдры атомов кобальта и бериллия в этой структуре.
 - г) Объясните, в чем принципиальное отличие строения твердого раствора на основе кобальта и интерметаллического соединения **D**?
3. На рисунке справа приведена порошковая диаграмма образца сплава со структурой, изображённой в центре. Рассчитайте параметр элементарной ячейки и плотность этого сплава.

Желаем удачи!