**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(осень 2023 года)**

**Задание 1**

**1.** Сформулируйте правило фаз Гиббса и кратко поясните все использованные термины.

**2.** Определите число степеней свободы (термодинамическую вариантность) системы, состоящей из твёрдого вещества А и раствора вещества А в жидкости В. Как изменится вариантность системы, если она находится в равновесии с газовой фазой паров В?

**3.** Константы равновесия последовательной дегидратации кристалогидрата MSO4·2H2O

MSO4·2H2O*(тв)* = MSO4·H2O*(тв)* + H2O*(г)* KP1

MSO4·H2O*(тв)* = MSO4*(тв)* + H2O*(г)* KP2

описываются уравнениями lgKP1 = 11 – 6000/T, lgKP2 = 14 – 7500/T.

Возможно ли достичь состояния, в котором равновестно сосуществуют все три соли, если в замкнутый сосуд объёмом 10 л поместили 0,005 моль соли в виде дигидрата?

**Задание 2**

**1.** Cформулируйте первое начало термодинамики. Найдите изменение внутренней энергии системы, изменение энтальпии, величину подведённого к системе тепла и работу, совершённую системой, для изобарного увеличения объёма 1 моля идеального газа в 2 раза. Изначально газ находился при стандарных условиях.

**2.** Дайте определение понятию «теплоёмкость». Как можно оценить теплоёмкость газов? Теплоёмкость простых твёрдых веществ?

**3.** Определите изменение энтропии при смешивании в изолированной системе 1 моль твердого льда с температурой 263,15 К и 1 моль воды с температурой 293,15 К. Теплоемкости льда и воды равны 38,3 и 75,4 Дж/(моль·К) (принять их не зависящими от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 6,03 кДж/моль.

**Задание 3**

**1.** Что такое кислота и основание с точки зрения теории Брёнстеда-Лоури? Качественно сравните константы кислотной диссоциации сильной кислоты (например, серной) в воде и в метаноле, поясните причину различия.

**2.** Определите значение рН раствора гидрофосфата натрия с концентрацией 0,01 М. Определите, какое установится значение рН после поглощения 1 л этого раствора 100 мл газообразного HCl при стандартных условиях. Для фосфорной кислоты значения pK*a* равны 2,1 7,4 12,7.

**3.** Рассмотрите диаграмму Латимера для ионов марганца в водном растворе:

.

(а) Покажите, способен ли аква-ион Mn3+ диспропорционировать в этих условиях?

(б) Рассчитайте стандартный потенциал перехода MnO2→Mn2+.

(в) Оцените, в каких условиях (интервал pH, концентрации) термодинамически возможно окисление Mn2+ до Mn3+ кислородом воздуха (E°(O2, H+/H2O) = 1,23 В)? Почему при обычных условиях удаётся получить только разбавленные растворы растворы Mn3+?

**Задание 4**

**1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе PCl5*(г)* = PCl3*(г)* + Cl2*(г)*

если объём газовой смеси уменьшится в три раза? В какую сторону сместится равновесие?

**2.** Для реакции 2 HI → H2 + I2 время полупревращения *t*1/2 = 135 минут, если начальное давление HI составляет 0,1 атм, и 13,5 минут, если начальное давление равно 1 атм. Вычислите порядок реакции и константу скорости.

Равное число молей А и В добавляют в 1 л растворителя. За 500 с половина А прореагировала в соответствии с уравнением А + В = С. Какое количество А прореагирует за 800 с, если реакция имеет (а) нулевой порядок по А и В; (б) первый порядок по А и В?

**3.** Отношение констант скоростей газофазных реакций

1) С6Н5 + NO2→ PhNO2 *k1*

2) С6Н5 + NO2 → PhONO *k2*

составляет *k*1/*k*2 = 4 при T = –15 °C и *k*1/*k*2 = 2.2 при T = 96 °C. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

**Задание 5**

**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 K2O, если известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. *Fm*¯3  *m*,*a* = 6,436 Å, *Z* = 4.**3.** Рассчитайте энергию кристаллической решётки K2O из следующих данных (все значения в кДж/моль): ΔH°*f*, 298(K2Oтв.) = −363; I1(K) = 419; D(O2) = 498; сродство к электрону E1(O) = 141; E2(O) = −744, энергия сублимации K тв. E*s* = 77.Изобразите энергетическую диаграмму с указанием всех состояний и необходимых переходов между ними. |  |