



Задания письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН

по специальности «Физическая химия»

07 ноября 2024 года

Задание 1

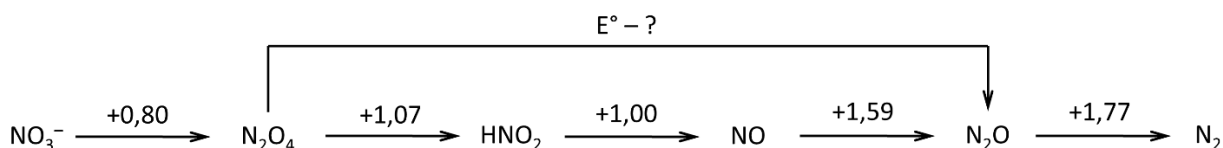
1. Запишите соотношение неопределенности для пары энергия-время. Оцените по порядку величины отклонение от закона сохранения энергии для явления, продолжающегося $0,001 \text{ с}$ ($h/2\pi=10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$). Приведите пример такого явления.
2. В реакции $\text{XeF}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{HF} + \text{H}^+$ изменение энергии составляет $\Delta E = 2,05 \text{ эВ}$. Постройте энергетическую диаграмму системы и рассчитайте энергию связи молекулы XeF . Энергии связей $D(\text{H}_2) = 4,46 \text{ эВ}$; $D(\text{HF}) = 5,87 \text{ эВ}$; потенциал ионизации $I(\text{XeF}) = 10,30 \text{ эВ}$.
3. Оцените по порядку величины расщепления уровней энергии в молекуле по разным квантовым числам. В приближении гармонического осциллятора (коэффициент жесткости 560 Н/м) вычислите колебательное квантовое число, соответствующее энергии диссоциации молекулы H_2 , $E = 4,46 \text{ эВ}$. Принять $m_p = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $h = 2\pi \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$.

Задание 2

1. Сформулируйте первое начало термодинамики. В каком из следующих обратимых процессов для идеального газа: адиабатическом, изотермическом, изохорном, изобарном — не происходит изменения внутренней энергии?
2. Спортсмен массой 70 кг готовится к восхождению на 3 км высоту. Перед подъемом им было съедено 600 г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Хватит ли ее для восхождения, если в работу по вертикальному подъему обратить а) 20% и б) 50% энтальпии сгорания глюкозы? Принять, что: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -394$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{ж}) = -286$; $\Delta_f H^\circ(\text{глюкозы}) = -1271 \text{ кДж/моль}$.
3. Газообразный водород массой 1 г в теплоизолированном сосуде с подвижным без трения невесомым поршнем (начальная температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$, внешнее давление 1 атм) приводят в тепловой контакт с $1,97 \text{ г}$ металлического золота с температурой $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (твердое), система приходит в равновесие. Найдите: а) установившуюся равновесную температуру; б) изменение энтропии системы в этом процессе. Принять, что теплоемкости веществ постоянны; для золота теплоемкость определяется законом Дюлонга-Пти (по 3 колебательных степени свободы на каждый атом); колебательные уровни водорода не возбуждены.

Задание 3

1. Что такое окислительно-восстановительная пара? Запишите уравнение Нернста для пары $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$.
2. Рассмотрите диаграмму Латимера (водный раствор, $\text{pH} = 0$):



- а) Рассчитайте $E^\circ(\text{N}_2\text{O}_4 / \text{N}_2\text{O})$.
 - б) Определите, какие из приведенных форм азота термодинамически устойчивы к диспропорционированию в данных условиях?
3. Для окислительно-восстановительного элемента типа $\text{Pt} | \text{A}, \text{B} || \text{C}, \text{D} | \text{Pt}$ даны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:

A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,05

$$\varphi^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ В}, \quad \varphi^0(\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}) = 0,334 \text{ В}.$$

- а) Напишите уравнение и вычислите константу равновесия реакции окисления-восстановления.
 б) Вычислите ЭДС элемента ($T = 298 \text{ К}$), определите катод и анод.
 в) Укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентрации компонентов.

Принять $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, $a(\text{H}^+) = 0,2$ моль/л.

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 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ быть элементарной?
 2. Для газофазной мономолекулярной обратимой реакции первого порядка $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ тепловой эффект (ΔH) реакции равен $47,3 \text{ кДж/моль}$. Измерения давления реакционной среды при различных температурах в зависимости от времени дали следующие результаты:

Время (мин)	0	10	58
(623 К), $P \cdot 10^{-2}$ (Па)	133,33	111,20	46,66
(723 К), $P \cdot 10^{-2}$ (Па)	133,33	49,86	

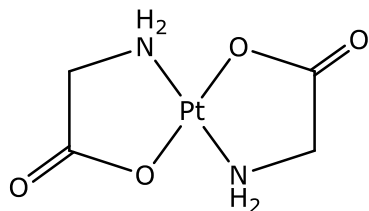
Определите:

- а) Константы скорости прямой и обратной реакции при температурах 623 К и 723 К;
 б) Константу равновесия (K_p) при этих температурах;
 в) Энергию активации прямой и обратной реакции.

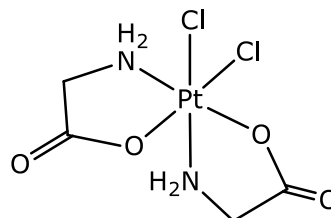
Задание 5

1. Что такое энергия кристаллической решетки? Расположите вещества Ge, K, AgCl, S_2Cl_2 по увеличению температуры плавления, если известно, что последнее образует молекулярный кристалл. Ответ поясните.
 2. Рассчитайте плотность в г/см^3 кристалла *транс*-бис(глицинато)платины(II) (А), если известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 5,43 \text{ \AA}$, $b = 10,42 \text{ \AA}$, $c = 13,13 \text{ \AA}$, $\beta = 107,3^\circ$. Исходя из общих соображений и понятий о симметрии предположите количество формульных единиц Z в ячейке, ответ поясните.

А



Б



3. Укажите точечную группу и элементы симметрии для этого плоского комплекса платины. Какая точечная группа симметрии у изомерной *цис*-формы комплекса Pt^{II} ? У родственного октаэдрического комплекса Pt^{IV} — *цис*-дихлоробис(глицинато)платины(IV) (Б)?

Желаем удачи!