

**ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ К ПИСЬМЕННОМУ КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

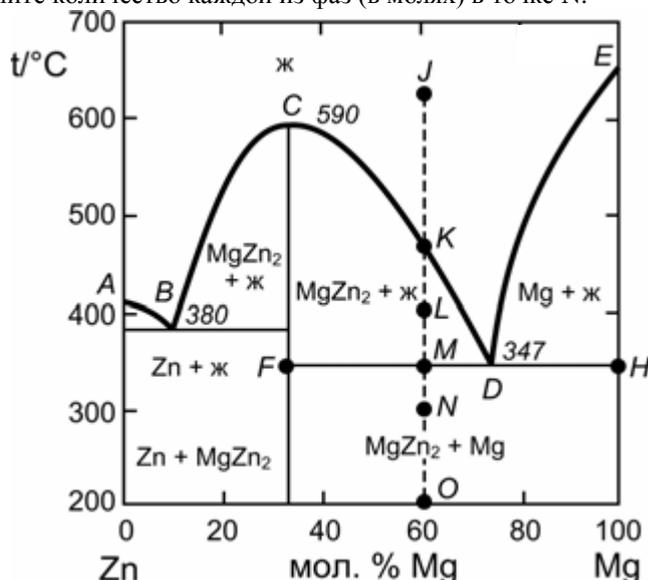
Задание 1.

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) 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 независимыми от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 5,99 кДж/моль.

Решение:

Система изолированная, δQ равно нулю. Нагревание 1 моль льда на 10 К потребует 383 Дж. При охлаждении 1 моль воды на 20 К выделится 1508 Дж. $1508 - 383 = 1125$ Дж уйдет на плавление льда. $1125/5990 = 0,18$ моль льда расплавится. ΔS при нагревании льда $1 \cdot 38,3 \cdot \ln(273/263) = 1,43$ Дж/К, при охлаждении воды $= -5,33$ Дж/К, при плавлении льда $0,18 \cdot 5990/273 = 3,95$ Дж/К. Суммарное изменение энтропии: $+ 0,05$ Дж/К.

- 3) 0,60 моля Mg и 0,40 моля Zn нагрели до 650 °С (точка J на фазовой диаграмме плавкости системы цинк – магний, изображенной на рисунке). Опишите, что будет происходить с этой системой при ее охлаждении до 200 °С (точка O). Качественно охарактеризуйте получающиеся фазы и их составы в точках K, L, M, N и O и определите количество каждой из фаз (в молях) в точке N.



Решение:

Точка K: начало кристаллизации MgZn₂.

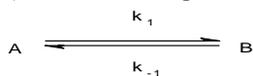
Точка L: присутствуют фазы - MgZn₂ и раствор обогащенный Mg более 60%

Точка M: начало кристаллизации фазы Mg.

В точке N и O присутствуют 2 твердые фазы: 0,2 моля интерметаллида MgZn₂ и 0,4 моль магния.

Задание 2.

- 1) Начальная скорость элементарной реакции превращения A в B равна $5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при начальной концентрации A равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.
- 2) Для элементарной обратимой реакции



$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$. При заданных начальных концентрациях $C^0(A) = 0,3 \text{ М}$ и $C^0(B) = 0,1 \text{ М}$ определить:

- а) Начальную скорость превращения A
- б) Концентрацию A по истечении бесконечно большого времени.

Решение: $dA/dt = k_2B - k_1A$. $V = 2$ моль/(л·с). При достижении равновесия $[A] = [B]$, т.к. константа равновесия равна 1. $[A]=[B]= 0,2 \text{ М}$.

Вариант 2.

Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Fe^{2+} , Mn , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ($2s-2p$) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Определите все возможные термы для электронной конфигурации d^2 в случае LS-связи.

Решение:

Для конфигурации d^2 при LS связи максимальная сумма $l = 4$, максимальная сумма $s = 1$. Соответственно L (сумма l) может принимать значения от 4 до -4, S (сумма s) – от 1 до -1. Каждое из состояний с определенным L и S может быть реализовано способами, указанными в таблице (остальные квадранты таблицы будут аналогичными).

$L \setminus S$	+1	0
+4		2^+2^-
+3	2^+1^+	2^+2^- 1^+1^-
+2	2^+0^+	2^+0^+ 1^+1^-
+1	2^+-1^+ 1^+0^+	2^+-1^+ 2^-1^+ 1^+0^+ 1^+0^+
0	2^+-2^- 1^+-1^+	2^+-2^- 2^-2^- 1^+-1^+ 1^-1^+ 0^+0^+

Состояние с $L=4$ (максимальное), $S=0$ (единственно возможное при таком L) будет принадлежать терму 1G . Этому терму должны принадлежать еще 8 состояний (4 в данном квадранте). Последовательно вычеркиваем их из таблицы. Следующий терм – 3F (состояние с $L=3$ и $S=1$). Этот терм имеет 21-кратное вырождение (3 по S и 7 по L). В выбранном квадранте к нему относятся еще 7 состояний, кроме $L=3, S=1$. Продолжая действовать подобным образом, получаем набор термов $^3G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$.

Задание 2.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения: а) концентрации растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При 20°C давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20°C . Раствор считать идеальным.

Решение:

Закон Рауля для идеальных растворов $p_i = p_i^0 \cdot X_i$. Ответ: давление пара над раствором равно 70,5 торр, пар содержит (объемные или мольные проценты) 26 % этанола, 74 % метанола.

Вариант 3.

Задание 1.

- 1) Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для молекул N_2 , NO , O_2 . Какие из перечисленных молекул будут иметь ЭПР спектр? Ответы обосновать.
- 2) Предложите геометрию молекулы PF_5 . Как может изменяться ^{19}F -ЯМР спектр этой молекулы при увеличении температуры. Ответы обосновать.

Решение:

PF_5 – тригональная бипирамида. При низких температурах два неэквивалентных типа атомов фтора. Без учета тонкой структуры спектр должен содержать две линии с соотношением 2:3. При высоких температурах ($\tau_{\text{обм}} \ll \tau_{\text{ЯМР}}$) должен наблюдаться один сигнал.

- 3) Качественно изобразите ПМР-спектр высокого разрешения для изомолярной смеси дифторметана и трифторметана. Объясните наблюдаемое количество линий, их интенсивности и взаимное расположение.

Решение:

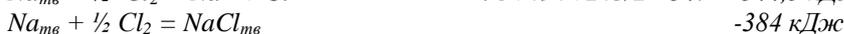
Изомолярная смесь – количества CHF_3 и CH_2F_2 одинаковы. За счет расщепления на атомах ^{19}F в первом случае сигнал протона будет кватруплетом (1:3:3:1), во втором – триплетом (1:2:1). Интегральная интенсивность поглощения для CH_2F_2 в два раза выше, чем для CHF_3 (учитывая количество веществ в молях и число протонов). В δ -шкале относительно ТМС CHF_3 будет иметь больший хим. сдвиг.

Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl , CCl_4 , $\text{C}_{(\text{алмаз})}$. Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl_4 , NaCl , Cl_2 . Ответ обосновать.
- 2) Оцените энергию образования кристаллической решетки для NaCl , если известны следующие данные:

энтальпия сублимации $\text{Na}_{\text{тв}}$ 76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации Cl_2 , 243 кДж/моль, средство к электрону атома Cl -3,6 эВ, энтальпия образования NaCl -384 кДж/моль.

Решение:



Энергия решетки 728,5 кДж.

Вариант 4.

Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация Fe^{3+} будет больше чем Fe^{2+} в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

Ответ: при $\text{pH} < 7,6$.

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен $4,74 \cdot 10^{-3}$ мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$. Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

Решение:

$$\Delta E_{298} = \Delta E^0_{298} + 0,059/2 \log(1/1,2), \text{ откуда } \Delta E^0_{298} = -1 \text{ мВ}$$

$$\text{Выражение для зависимости } \Delta E^0 \text{ от температуры: } = -1 + 4,74 \cdot 10^{-3}(T - 298) \text{ (мВ)} = -2,41 + 4,74 \cdot 10^{-3} T$$

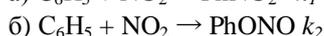
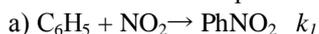
$$\Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T = -zF\Delta E^0 = \Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T - T\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$$

Принимаем как допущения: а) $\Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T$, $\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$ постоянны в исследуемом интервале температуры, б) для твердофазных реакций $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T \approx \Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T$ и учитываем что при температуре фазового перехода $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T = 0$. Ответ: $T_{\text{ф.н.}} = 507 \text{ K}$.

Задание 2.

1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л/моль}$. Определите константу скорости этой реакции при $T = 300 \text{ K}$.

2). Отношение констант скоростей газофазных реакций



составляет $k_1/k_2 = 4$ при $T = -15^\circ \text{ C}$ и $k_1/k_2 = 2,2$ при $T = 96^\circ \text{ C}$. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

Решение:

$$\ln(4/2,2) = -(\Delta E_a/(8,31 \cdot 258) - \Delta E_a/(8,31 \cdot 369)). \Delta E_a = 11,9 \text{ кДж}$$

Вариант 5.

Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация Fe^{3+} будет больше чем Fe^{2+} в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен $4,74 \cdot 10^{-3}$ мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$. Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

Задание 2.

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) 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.

Вариант 6.

Задание 1.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения концентрации: а) растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При 20°C давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20°C. Раствор считать идеальным.
- 3) В воде растворено некоторое количество нелетучего неэлектролита. Найти температуру кипения данного раствора, если известно, что этот же раствор замерзает при 271,5 К. Учесть, что для чистой воды $\Delta H_{пл} = 6,03$ кДж/моль, $T_{пл} = 273,15$ К, $\Delta H_{исп} = 40,62$ кДж/моль, $T_{кип} = 373,15$ К. Определить давление паров воды над этим раствором при 298 К, если над чистой водой при 298 К оно равно 0,03168 бар.

Решение:

Для плавления. $\ln(1-X_{г-ва}) = -\Delta H_{пл}/R(1/271,5 - 1/273,15)$, откуда $X_{г-ва} = 0,017$.

Для испарения. $\ln(1-0,017) = -\Delta H_{исп}/R(1/373,15 - 1/T_x)$. Откуда $T_x = 373,63$ К.

Давление паров воды над раствором при 298 К. $p = (1-X_{г-ва})p^0$.

Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl, CCl₄, C(алмаз). Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl₄, NaCl, Cl₂. Ответ обосновать.
- 2) 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 Cl₂, 243 кДж/моль, сродство к электрону атома Cl –3,6 эВ, энтальпия образования NaCl –384 кДж/моль.

Вариант 7.

Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr²⁺, Mn²⁺, Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение (2s-2p) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Качественно опишите ЭПР спектр иона Mn²⁺ в диамагнитной матрице MgO с учетом сверхтонкой структуры (ядерный спин ⁵⁵Mn равен 5/2).

Ответ: ЭПР спектр содержит пять групп по шесть линий. Расщепление на пять групп за счет S (от 5/2 до –5/2, разрешенные переходы $\Delta S = 1$). Сверхтонкая структура (шесть линий в каждой группе) – за счет взаимодействия электронов с ядром Mn²⁺, обладающим спином.

Задание 2.

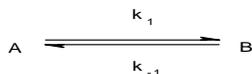
- 1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости 10^{13} с⁻¹·л/моль. Определите порядок реакции и константу скорости при T = 300 К.
- 2). Отношение констант скоростей газофазных реакций
 - а) C₆H₅ + NO₂ → PhNO₂ k_1
 - б) C₆H₅ + NO₂ → PhONO k_2
 составляет $k_1/k_2 = 4$ при T = -15° С и $k_1/k_2 = 2.2$ при T = 96° С. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

Вариант 8.

Задание 1.

1) Начальная скорость элементарной реакции превращения А в В равна $5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при начальной концентрации А равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.

2) Для элементарной обратимой реакции

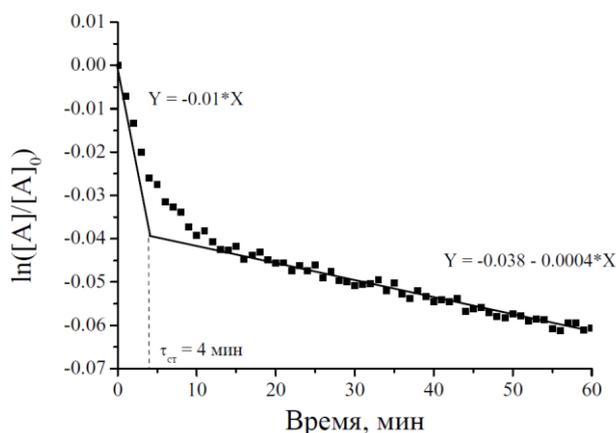
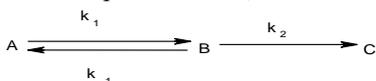


$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$. При заданных начальных концентрациях $C^0(A) = 0,3 \text{ М}$ и $C^0(B) = 0,1 \text{ М}$ определить:

а) Начальную скорость превращения А

б) Концентрацию А по истечении бесконечно большого времени.

3) Оцените по представленной на рисунке экспериментальной кинетической кривой константы скорости элементарных стадий, если известен механизм реакции:



Решение:

k_1 равно $0,01 \text{ мин}^{-1}$ (первый участок кривой).

Далее решаем в квазистационарном приближении:

$$\tau_{ст} = 1/(k_{-1} + k_2).$$

Закон скорости для второго участка кривой: $dA/dt = -k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$, откуда $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) = 0,0004$.

Ответ: $k_1 = k_2 = 0,01 \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 0,24 \text{ мин}^{-1}$

Можно решить в квазиравновесном приближении или строгим интегрированием.

Задание 2.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ($2s-2p$) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.

Вариант 9.

Задание 1.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации фуллерена C_{60} в основном состоянии (7,6 эВ) рассчитайте потенциал ионизации C_{60} в синглетном возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение происходит при облучении светом с длиной волны 620 нм.

3) В бензольном растворе синглетный возбужденный $^1\text{C}_{60}$ количественно переходит в триплетное возбужденное состояние $^3\text{C}_{60}$. Для $^3\text{C}_{60}$ константа скорости фосфоресценции равна $2,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости тушения кислородом равна $2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте квантовый выход фосфоресценции при концентрации кислорода 10^{-5} М .

Решение:

Сводим тушение к реакции псевдопервого порядка $k_2' = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Квантовый выход фосфоресценции - $2,5/(2,5+2,0) = 0,55$.

Задание 2.

1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.

2) Давление насыщенного пара C_{60} над в диапазоне температур 700-1000 К описывается формулой

$\ln P(\text{атм}) = 23,7 - 22800/T$. Оцените из этих данных энтропию и энтальпию сублимации C_{60} в этом диапазоне температур.

Решение: Предполагая, что ΔS и ΔH не зависят от T в выбранном интервале, получаем: $\Delta S = 23,7 \cdot 8,31$ Дж/(моль·К), $\Delta H = 22800 \cdot 8,31$ Дж/моль.