



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

Задание 1

1. Дайте определение следующим понятиям: потенциал ионизации атома; сродство к электрону атома; электроотрицательность элемента. В какой группе периодической системы Менделеева находится элемент, если его первые четыре потенциала ионизации равны: $I_1 = 9,3$; $I_2 = 18,2$; $I_3 = 153,8$; $I_4 = 218,7$ эВ. Поясните ответ.
2. Серия линий в спектре атома водорода образуется в результате излучения фотонов при переходе электрона с возбужденных уровней на первый (серия Лаймана). Определите максимальную и минимальную длину волны излучения в серии Лаймана ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Задание 2

1. Сформулируйте первое начало термодинамики. Найдите изменение внутренней энергии системы, изменение энтальпии, величину подведённого к системе тепла и работу, совершённую системой, для изотермического уменьшения объёма 1 моля идеального газа в 2 раза при $T = 298$ К.
2. Дайте определение понятию «теплоёмкость».

Число микросостояний, приходящихся на 1 молекулу многоатомного идеального газа, возросло в 8 раз при увеличении температуры от 300 до 600 К в изохорных условиях. Рассчитайте изохорную молярную теплоёмкость газа C_V . Является ли молекула линейной? Вкладом колебательной составляющей пренебречь.

Задание 3

1. Дайте определение понятиям «энтальпия образования вещества» и «энергия Гиббса образования вещества». Могут ли они быть не равными нулю для простых веществ при стандартных условиях?
2. Определите энтальпию образования ΔH°_{298} газообразных атомов фосфора, если известны энтальпии следующих реакций:

ΔH°_{298} , ккал/моль

$P_{\text{(красный)}} \rightarrow P_{4 \text{ (газ)}}$	13,2
$P_{4 \text{ (газ)}} \rightarrow 2P_{2 \text{ (газ)}}$	54,5
$P_{2 \text{ (газ)}} \rightarrow 2P_{\text{ (газ)}}$	116,8

3. Тепловой эффект реакции $PCl_5 (г) = PCl_3 (г) + Cl_2 (г)$ в температурном интервале от 475 до 575 К равен 91 546 Дж/моль. При запуске PCl_5 в пустой сосуд при его начальном давлении 1 атм и 475 К степень диссоциации этого соединения после достижения равновесия равна 0,428. Определить степень диссоциации PCl_5 в этом сосуде при его начальном давлении 2 атм и 575 К.

Задание 4

1. Дайте определение следующим понятиям: растворимость; произведение растворимости. Почему растворимость ионных солей в воде с увеличением температуры обычно возрастает, а газов — уменьшается? Предложите объяснение факту, что растворимость карбоната лития Li_2CO_3 в воде падает с увеличением температуры.
2. В 1 л воды ($T = 298$ К) поместили 0,5 моля $Ca(OH)_2$ ($K_L = 4 \cdot 10^{-8}$) и 0,1 моля $Cd(OH)_2$ ($K_L = 2 \cdot 10^{-14}$). Определить: а) pH раствора; б) концентрации ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в нём.
3. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов с объёмом раствора 1 л: **первый** — $p(H_2) = 1$ атм, $C_0(HCl) = 0,1$ М; **второй** — $p(H_2) = 1$ атм, $C_0(HCN) = 0,1$ М ($K_a(HCN) = 10^{-9}$). а) Определить катод, анод и ΔE элемента; б) указать, как изменится ΔE после добавления в оба электрода по 0,05 моль $AgNO_3$. Принять для расчётов $K_L(AgCl) = 10^{-10}$; $K_L(AgCN) = 10^{-15}$.

Задание 5

1. Что такое энергия кристаллической решётки? Какие типы взаимодействий наблюдаются между атомами / молекулами / ионами в кристаллах I_2 , CaF_2 , $Br_2 \cdot 10H_2O$, $[Cu_2(PhCOO)_4(H_2O)_2]$?
2. Какой точечной группой симметрии обладает плоская молекула бензойной кислоты $C_6H_5C(=O)OH$? Как изменится симметрия при образовании бензоат-иона? При образовании димера за счёт симметричных водородных связей?
3. Рассчитайте плотность (в $г/см^3$) кристаллической бензойной кислоты, если для неё известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 5,520(2)$; $b = 5,140(2)$; $c = 21,900(5)$ Å, $\beta = 97,0(1)^\circ$. Количество формульных единиц в ячейке (Z) определите исходя из общих соображений и представлений о симметрии.

Задание 6

1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2 SO_2 (г) + O_2 (г) = 2 SO_3 (г)$, если объём газовой смеси уменьшится в три раза? В какую сторону сместится равновесие?
2. Раствор вещества А смешивается с равным объёмом раствора В, содержащим такое же число молей В. Происходит реакция $A + B = C$. Через 1 час оказалось, что прореагировало 75 % А. Сколько А останется в растворе через 2 часа со времени смешивания, если реакция имеет:
(а) нулевой порядок по А и по В;
(б) первый порядок по А и нулевой по В;
(в) первый порядок по А и по В.
3. Реакция 1 порядка имеет энергию активации 104,6 кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13} с^{-1}$. При какой температуре время полураспада для данной реакции будет равно 1 час?