**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Физическая химия»
(весна 2022 года)**

***Задание 1***

1. Дайте определение понятию теплоемкость. Оцените разницу между молярными теплоёмкостями CV и CP при стандартных условиях для *(а)* гелия; *(б)* железа, ответ поясните необходимыми формулами.

2. Оцените теплоту, необходимую для изохорного нагревания 2 моль H2 от 298 до 596 К, и изменение энтропии H2 в этом процессе.

3. Энтальпия фазового перехода между двумя кристаллическими модификациями описывается выражением Δ*фп*H = –12800 – 0,02T2 (Дж/моль), справедливым от 0 K до температуры фазового перехода. Найдите температуру фазового перехода.

***Задание 2***

1. Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для частиц NO+, NO, NO–. Как будет меняться частота валентного колебания ν(NO) в этом ряду? Ответ обосновать.

2. Определите волновое число излучения, необходимого для диссоциации колебательно-возбужденной молекулы HBr, если энергия диссоциации молекулы HВr в основном состоянии равна 366 кДж/моль, а возбуждение происходит при поглощении излучения с волновым числом 2650 см–1.

3. При образовании гидрофторид-иона присоединение иона F– к молекуле HF настолько сильно ослабляет ковалентную связь H–F (0,14 нм), что она переходит в водородную (2,3 нм) и частица становится симметричной. Для эндотермической реакции H2 + F2 = HF2− + H+ изменение энергии составляет ∆E = 8,5 эВ. Известно, что при присоединении электрона к атому фтора выделяется 3,6 эВ. Энергии связи в молекулах H2 и F2 равны соответственно E*св*(H2) = 4,5 эВ и E*св*(F2) = 1,6 эВ, а в молекуле HF E*св*(HF) = 5,9 эВ. Рассчитайте E*св* в HF2−, считая разрыв *(а)* гомолитическим (H + F + F−); *(б)* гетеролитическим (H+ + 2F−)?

***Задание 3***

1. Дайте определение понятиям: *(а)* кислота (по Брёнстеду); *(б)* константа диссоциации кислоты. Как константа диссоциации слабой кислоты зависит от температуры? Ответ пояснить.

2. Плавиковая кислота (HF) является слабой кислотой (K*a* = 7·10−4), но ее кислотно-основные процессы не ограничиваются одной лишь диссоциацией. Плавиковая кислота способна присоединять фторид-ион с образованием гидрофторида HF2− (K = 5,0). Определить концентрации всех форм в растворе HF, который имеет рН = 2.

3. ЭДС элемента Pb|PbI2|I–||Pb2+|Pb равна 0,1728 В при 25 °С и активностях I– = 1 М и Pb2+ = 0,01 М. Определить растворимость PbI2.

***Задание 4***

1. Дайте определение скорости и порядка химической реакции, порядка по компоненту. Изобразите кинетические кривые для элементарной реакции A → B. Что и каким образом можно из этих кривых узнать?

2. Начальная скорость элементарной реакции А + В → С для начальных концентраций [A0] = 0,1 М и [B0] = 0,001 М равна 10–4 M·c–1. Рассчитайте константу скорости и время полупревращения B.
Как изменится время полупревращения B, если исходный раствор разбавить в 10 раз? Подтвердите расчётом.

3. Константы скорости реакции при 300 и 400 K равны 10−13 и 10−5 с−1 соответственно. Найдите константу скорости для 373 K и энергию активации.

***Задание 5***

1. Что такое энергия кристаллической решетки? Как можно определить энергию кристаллической решетки для ионного кристалла?

2. Какие типы взаимодействий наблюдаются между атомами/молекулами/ионами в кристаллах *транс*-[Pd(NH3)2Cl2], [Cu(H2O)4(SO4)]·H2O, CBr4? Ответ обоснуйте.

3. Рассчитайте плотность в г/см3 для кристаллического *транс*-[Pd(NH3)2Cl2], если известны следующие кристаллографические данные: пр. гр. P*bca*, *a* = 8,514 *b* = 8,148 *c* = 7,795 Å, число формульных единиц на ячейку равно 4.

4. Укажите элементы симметрии и точечные группы симметрии молекул *цис-* и *транс*-[Pd(NH3)2Cl2], без учёта атомов водорода.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**