**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН  
по специальности «Физическая химия»   
(осень 2019 года)**

***Задание 1.***

1. Сформулируйте первое и второе начало термодинамики, кратко пояснив все использованные термины.

2. Рассчитайте величины стандартной мольной энтропии и энтальпии плавления льда при Т = 273,15 К, если при нагревании 180 г льда от Т = -10 °С до Т = + 10 °С поглощается 71,6 кДж. Принять теплоемкости воды и льда независящими от температуры и равными ***СР (Н2Ож) = 78 Дж/(моль×К), СР (H2Oтв) = 38 Дж/(моль К).***

3. Определите изменение энергии Гиббса при затвердевании 5 моль переохлажденного бензола при Т = 268 К, если известно, что при этой температуре давление насыщенных паров бензола над твердым веществом – 2279 Па, над жидким бензолом – 2639 Па. Пары бензола считать идеальным газом.

***Задание* 2**

1. Дайте определения следующих понятий: водородный показатель (рН), буферный раствор.

2. Рассчитайте рН 0,1 M растворов: NaOH, HNO3, гидросульфата натрия, сульфита натрия.

3. Определите как изменится рН буферного раствора содержащего 0,1 М CH3COOH и 0,2 М CH3COONa при добавлении к 100 мл этого раствора 100 мл 0,05 М HCl.

***Ka2(H2SO4) = 1,1×10-2, Ka1(H2SO3) = 1,4\*10-2, Ka2(H2SO3) = 6,2×10-8, Ka(CH3COOH) = 1,7×10-5.***

***Задание 3.***

1. Кратко сформулируйте основные принципы ЯМР и ЭПР спектроскопии. Какие из перечисленных частиц будут иметь ЭПР спектр: NO (г), Ne(г), Mn2+(р-р), Са2+(р-р).

2. На порошкограмме кубического NaCl проиндицированы линии, отвечающие следующим межплоскостным расстояниям: 3.26 Å (111), 2.82 Å (200) и 1.99 Å (220) Рассчитайте значения параметров элементарной ячейки и число формульных единиц в ней, если плотность вещества равна 2,16 г/см3.

3. Рассчитайте энергию кристаллической решетки NaCl, если известны: энергия сублимации Na = 108 кДж/моль, потенциал ионизации Na = 496 кДж/моль, энергия диссоциации Сl2 = 244 кДж/моль, сродство к электрону атома Cl = -360 кДж/моль, энергия образования NaCl из простых веществ = - 411 кДж/моль.

***Задание 4***

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. Предложите строение соединения с брутто-формулой С4H6F3BrO на основании ПМР спектра приведенного на рисунке (над линиями указана их относительная интенсивность). Обоснуйте ответ, качественно объяснив количество, взаимное расположение и интенсивность линий.



***Задание 5***

**1.** Дана диаграмма Латимера для форм железа при pH = 0:



Найти стандартный потенциал E°(FeO42– / Fe2+) в этих же условиях.

**2.** Приняв, что ПР(Fe(OH)3) = 3,72·10–40, ПР(Fe(OH)2) = 7,94·10–16, записать диаграмму Латимера форм железа для pH = 14.

**3.** Гальванический элемент составлен из двух электродов: *(а)* платиновый электрод, погруженный в раствор 0,0774 М UO22+, 0,0507 М U4+ и 1,0·10–4 М HClO4; *(б)* серебряный электрод, погруженный в 0,1 л насыщенного раствора Ag2CO3 над 0,1 г Ag2CO3*(тв)*. E°(UO22+/U4+) = 0,612 В, E°(Ag+/Ag) = 0,800 В, ПР(AgCO3) = 1,2·10–12. Определите катод и анод элемента, рассчитайте его ЭДС при 298 K. Качественно оцените, как изменится ЭДС элемента, если ко второму раствору добавить азотную кислоту до рН = 3.

**ЖЕЛАЕМ УДАЧИ!**

*Справочные данные:*

*R* = 8.31 (Дж ⋅ K−1 ⋅ моль−1) = 0.082 (л ⋅ атм ⋅ K−1 ⋅ моль−1) *F* = 96 485 (Кл ⋅ моль−1)

1 эВ = 1.602·10−19  Дж, *Na* = 6.02∙1023  моль−1, *h* = 6.62 ∙10-34 Дж∙с