Перечень тем, вопросов, практических заданий для подготовки к зачету по дисциплине «Физическая химия»

Зачет состоит тестовой части и комбинированного опроса, который включает письменную (3 задания) и устную части. Перечень вопросов тестовой части и комбинированного опроса включает материал всех модулей:

Химическая термодинамика. I и II начало термодинамики

1. Основные понятия термодинамики: термодинамическая система, параметры экстенсивные и интенсивные, функция состояния, ее свойства. Уравнения состояния.
2. Сформулируйте различия между изолированной, закрытой и открытой системами. Приведите примеры таких систем.
3. I начало термодинамики. Запишите математическое выражение в дифференциальной и интегральной формах. Что такое работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия. Приведите примеры функции состояния и функции процесса. Какими свойствами обладает функция состояния?
4. Нулевой закон термодинамики. Эмпирическая температура.
5. Теплоемкость. Физический смысл удельной и молярной теплоемкости. Единицы измерения. Связь между теплоемкостью при P=const и теплоемкостью при V=const для идеальных газов (уравнение Майера).
6. Теплота. Определение теплоты в изотермическом, изохорическом, изобарическом процессах. Теплота циклического процесса.
7. Адиабатический процесс. Уравнения адиабаты. Работа и теплота в адиабатическом процессе.
8. 1 моль идеального газа изобарически при P_1 расширяется от V_1 до V_2, затем изотермически сжимают до исходного объема и при этом объеме достигает исходного состояния. Представьте процесс на диаграмме *p(V)*. Как называется такой процесс? Как графически определить теплоту этого процесса? Является теплота положительной или отрицательной величиной? Ответ поясните.
9. 2 моль 1-атомного идеального газа находятся при давлении P_1 и объеме V_1. Газ адиабатически сжимают до V_2, затем изохорически понижают температуру, и давление газа становится равным P_2, а затем изотермически расширяют до исходного объема. Представьте процесс на диаграмме *p(V)*. Чему равно изменение внутренней энергии в этом процессе?
10. Тепловой эффект химической реакции. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Дифференциальная форма уравнения Кирхгофа. Интегральная форма уравнения при условии: а) теплоемкости участников химической реакции не зависят от температуры; б) теплоемкости участников химической реакции зависят от температуры. Привести графики зависимости ($\Delta H_{р\text{-}ции}$) от температуры (Т).

11. Основные формулировки II начала термодинамики. Формулировки Клаузиуса и Томсона.
12. Математическое выражение II начала термодинамики. Равенство Клаузиуса. Неравенство Клаузиуса.
13. Понятие энтропии. Какими свойствами обладает энтропия и ее изменение? Как изменяется энтропия при переходе вещества из твердого в жидкое и газообразное состояние?
14. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии как критерий равновесия в изолированной системе. Приведите график зависимости энтропии от пути процесса в изолированной системе.
15. Циклические процессы. Термодинамический КПД. Цикл Карно. Приведите цикл Карно на диаграмме P(V). КПД цикла Карно. Свойства цикла Карно.
16. Расчет энтропии в различных термодинамических процессах с идеальным газом: изохорическом, изобарическом, изотермическом, адиабатическом.
17. 1 моль идеального газа находится при давлении P_1 и объеме V_1. Газ адиабатически сжимают до V_2, затем изохорически повышают температуру, и давление газа становится равным P_2, а затем изотермически расширяют до исходного объема и при этом объеме возвращают в исходное состояние. Представьте процесс на диаграмме *p(V)*. Чему равны изменения энтропии и энтальпии в этом процессе?

Характеристические термодинамические функции. Химическое и фазовые равновесия

1. Объединенное уравнение I и II начала термодинамики. Характеристические термодинамические функции U, H, G, F. Приращение функций dF, dG (ΔF, ΔG). Их значение для описания состояния равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов в закрытых термодинамических системах. Приведите график зависимости энергии Гиббса от пути процесса при P, T=const.
2. Температурная зависимость максимальной работы. Уравнение Гиббса-Гельмгольца в дифференциальной форме и интегральной формах.
3. Системы переменного состава. Химический потенциал как парциальная молярная величина экстенсивного свойства системы. Приведите выражения для приращений функций dF,dG для систем переменного состава.
4. Уравнения Гиббса-Дюгема. Какие важные соотношения можно получить, используя эти уравнения.
5. Приведите выражения для химического потенциала компонента в идеальных и реальных газовых системах. Какие факторы влияют на значение химического потенциала. Что такое летучесть компонента? Стандартное состояние в газовых системах.
6. Химический потенциал компонента в идеальных и реальных конденсированных системах. Какие факторы влияют на значение химического потенциала. Что такое термодинамическая активность компонента? Стандартное состояние в конденсированных системах.
7. Что такое химическое равновесие? Основные критерии химического равновесия.

8. Дайте определение константы равновесия. Напишите выражение для константы равновесия системы. Для экзотермической реакции: $N_{2\,(г)} + 3\,H_{2\,(г)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3\,(г)}$ константа равновесия (K_c) при некоторой температуре равна 6.8. Как изменится величина K_c а) при увеличении концентрации NH_3 в 2 раза, б) при уменьшении температуры?

9. Уравнение изотермы химической реакции. Запишите выражение для константы равновесия для реакции. $CH_3COOH_{(ж)} + C_2H_5OH_{(ж)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5\,(ж)} + H_2O_{(ж)}$, ($\otimes H^0 = 7$ кДж/моль). Как будет изменяться равновесная концентрация $CH_3COOC_2H_5$ и константа равновесия (увеличится, уменьшится, не изменится) при: а) уменьшении концентрации H_2O; б) добавлении в систему CH_3COOH; в) увеличении давления в 3 раза; г) понижении температуры? Ответ обоснуйте.

10. Химическое равновесие. Термодинамические критерии химического равновесия для закрытых термодинамических систем в случае, когда реакция протекает при V, T = const. и при P, T = const. Напишите выражение для константы равновесия системы: $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ Как повлияет на смещение равновесия: а) прибавление к раствору соляной кислоты; б) прибавление к раствору дигидрофосфата натрия; в) прибавление к раствору катализатора; г) прибавление к раствору КОН?

11. Влияние температуры на константу равновесия. Приведите уравнения изобары Вант-Гоффа в дифференциальной и интегральной формах. Схематически изобразите графики зависимости K_P от T и In K_P от 1/T для эндотермической и экзотермической реакций.

12. Приведите уравнения изохоры Вант-Гоффа в дифференциальной и интегральной формах. Схематически изобразите графики зависимости K_V от T и In K_V от 1/T для эндотермической и экзотермической реакций.

13. Тепловая теорема Нернста как формулировка третьего закона термодинамики. Ее применение для расчета констант равновесия.

14. Постулат Планка как формулировка третьего закона термодинамики. Применение Постулата Планка к расчету абсолютных значений энтропий чистых веществ. Как рассчитать изменение энтропии для химических реакций на основании значений стандартных энтропий участников химической реакции.

15. Фазовые равновесия. Основные критерии фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Примените правило фаз для различных фигуративных точек на фазовой диаграмме жидкость-пар для системы, состоящей из двух летучих компонентов, при P=const

16. Что называется фазой, числом компонентов, вариантностью системы? Перечислите условия фазового равновесия. Запишите уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Для равновесия жидкость-пар приведите график зависимости давления фазового перехода от температуры. Для каких фазовых переходов применимо уравнение Клапейрона-Клаузиуса?

17. Определите тип диаграммы. Укажите области существования жидкости, твердого вещества и пара на фазовой диаграмме. Рассчитайте число степеней свободы для каждой области диаграммы. (Для различных диаграмм).

18. Диаграмма состояния однокомпонентной системы для нормальной жидкости. Укажите области существования жидкости, твердого вещества и пара на фазовой диаграмме. Рассчитайте число степеней свободы для каждой области диаграммы.

19. Диаграмма состояния однокомпонентной системы для аномальной жидкости. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов I рода. Укажите области существования жидкости, твердого вещества и пара на фазовой диаграмме. Рассчитайте число степеней свободы для каждой области диаграммы.

20. Диаграмма состояния системы, состоящей из двух компонентов, неограниченно растворимых в жидком состоянии и не растворимых в твердом состоянии, образующих простую эвтектику. Построение таких диаграмм на основании экспериментально полученных кривых охлаждения.

21. Сформулируйте закон Рауля. Для каких систем применим закон Рауля? Какие причины приводят к положительным и отрицательным отклонениям от закона Рауля? Нарисуйте диаграмму давление – состав для таких систем. С выделением или с поглощением теплоты происходит образование растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля? Приведите примеры.

22. Равновесие: жидкость – пар для бинарной системы. I закон Коновалова. Приведите диаграммы: температура – состав, давление–состав. Как определить состав пара и состав жидкости в гетерогенной области на диаграммах. Правило рычага.

23. Равновесие: жидкость – пар для бинарной системы. II закон Коновалова. Приведите диаграммы с экстремумом: температура – состав, давление-состав. Как такие системы можно разделить на составляющие компоненты?

24. Что такое азеотропная смесь? Сколько степеней свободы имеет двухкомпонентная азеотропная смесь при $T_{кип.}$ и P = const? Приведите примеры азеотропных смесей. Перечислите методы их разделения.

25. Равновесие жидкость-жидкость в бинарной системе. Диаграмма состояния для системы с верхней критической точкой. Определение состава фаз, числа степеней свободы в гетерогенной области.

26. Фазовое равновесие. Основное условие фазового равновесия. Экстракция. Сформулируйте закон распределения Нернста. От каких факторов зависит численное значение коэффициента распределения? Применение экстракции в фармации.

27. Криоскопия. Что такое криоскопическая постоянная? От каких факторов она зависит? В какой последовательности при понижении температуры будут замерзать растворы сахарозы, сульфата натрия и хлористого калия с одинаковой массовой долей? Ответ поясните.

28. Что такое эбулиоскопия? Что такое эбулиоскопическая постоянная? От чего она зависит? Физический смысл эбулиоскопической постоянной. Какими экспериментальными данными нужно располагать для определения молекулярной массы вещества эбулиоскопическим методом.

29. В какой последовательности при повышении температуры будут закипать растворы мочевины, глюкозы и хлористого калия с одинаковой массовой долей? Ответ поясните.

30. Явление осмоса. Осмотическое давление для разбавленных растворов. Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления. Что такое изотонический коэффициент Вант-Гоффа и чему он равен для разных типов электролитов? Определение осмотического давления методом криометрии реальных растворов.

31. Что такое обратный осмос? Для чего применяется обратный осмос в фармации? Сформулируйте закон Вант-Гоффа. Для каких растворов справедлив закон Вант-Гоффа? Что такое изотонический коэффициент Вант-Гоффа и чему он равен для разных типов электролитов?

Электрохимия

1. Термодинамика химического источника тока. Устройство химического источника тока. Электродвижущая сила (ЭДС). Определение ΔG^o_{298}, ΔH^o_{298}, ΔS^o_{298} реакций, протекающих в гальваническом элементе на основании электрохимических данных.

2. Электродный потенциал. Каким образом его можно измерить? Какие факторы влияют на величину электродного потенциала? Приведите уравнение Нернста. Стандартный водородный электрод сравнения.

3. Электроды I рода. Где используются электроды I рода. Что такое медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби? Приведите схему и условную запись элемента. Какие полуреакции протекают на его электродах?

4. Электроды II рода. Хлорсеребряный электрод. Приведите электродную реакцию, уравнение Нернста для электродного потенциала, условную запись электрода. Применение электрода. Приведите пример электрохимической цепи с хлорсеребряным электродом для измерения pH. Какую функцию выполняет этот электрод в данной цепи?

5. Электроды II рода. Применение Электродов I рода и II рода для определения $K_{ПР}$ труднорастворимых солей.

6. Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала следующих систем в водных растворах: а) $I_2(тв) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-$; б) $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$. Укажите, для каких из этих систем восстановительные потенциалы зависят от pH среды, и как эти потенциалы будут изменяться (увеличиваться или уменьшаться) при добавлении в раствор небольших количеств кислоты или щелочи.

7. Металлооксидные электроды II рода. Приведите электродную реакцию, выражение для электродного потенциала, условную запись электрода. Применение электрода. Приведите пример электрохимической цепи с сурьмянооксидным электродом для измерения pH. Какую функцию выполняет этот электрод в данной цепи?

8. Электроды с инертным электродным материалом. Хингидронный электрод. Запишите электродную реакцию, уравнение Нернста для электродного потенциала. В каких средах можно использовать хингидронный электрод для измерения pH. Приведите условную запись электрохимической цепи, с помощью которой можно измерять pH.

9. Электроды с инертным электродным материалом. Газовые электроды. Какие требования предъявляют к электродному материалу в газовых электродах. Водородный электрод. Устройство, электродная реакция, уравнение Нернста для водородного электрода. Применение.

10. Простые Red-OX электроды. Примеры. Применение. Правило Лютера.

11. Сложные Red-OX электроды. Приведите примеры перманганатного электрода в кислой и нейтральной средах. Приведите электродные реакции. Запишите уравнение Нернста для этих электродов. Где используют эти электроды?

12. Стеклянный электрод. Устройство. Запишите уравнение электродной реакции и соответствующее уравнение Нернста для электродного потенциала. Применение стеклянного электрода. Приведите условную запись электрохимической цепи, с помощью которой можно измерить pH раствора.

13. Дайте определение буферным системам. Какие типы буферных систем вам известны? В чем заключается их основное сходство? Ацетатная буферная система. Буферная емкость. Как на основании измерения pH буферных растворов определяют pK_a уксусной кислоты. Приведите условную запись электрохимической цепи, с помощью которой определяют pH ацетатного буфера.

14. Буферные растворы. Определение pK_a уксусной кислоты на основании потенциометрического измерения pH ацетатного буферного раствора. Приведите график зависимости pH раствора от lgC (CH_3 COOH)/C(CH_3 COOK). Как графически определить pK_a уксусной кислоты?

15. Рассчитайте значения ЭДС в стандартных условиях и $\Delta_r G^o_{298}$ для следующей окислительно-восстановительной реакции и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в данных условиях:

    $H_2O_2 + 2KI \rightleftharpoons I_2(aq) + 2KOH$. Запишите электродные реакции и приведите условную запись гальванического элемента, в котором обратимо протекает эта реакция, руководствуясь правилами ИЮПАК.

16. Рассчитайте значения ЭДС в стандартных условиях и $\Delta_r G^o_{298}$ для окислительно-восстановительной реакции и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в данных условиях:

    $2KMnO_4 + 16HCI = 2KCI + 2MnCI_2 + 5CI_2 + 8H_2O$. Запишите электродные реакции и приведите условную запись гальванического элемента, в котором обратимо протекает эта реакция, руководствуясь правилами ИЮПАК.

17. Рассчитайте значения ЭДС в стандартных условиях и константу равновесия (K_p) для окислительно-восстановительной реакции: $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + 2I_2$ сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в данных условиях. Запишите электродные реакции и приведите условную запись гальванического элемента, в котором обратимо протекает эта реакция, руководствуясь правилами ИЮПАК.

18. Физические гальванические элементы. Приведите примеры таких элементов. Приведите выражение для ЭДС таких цепей. От каких факторов она зависит.

Кинетика

1. Дайте определение порядка реакции по веществу и общего (полного) кинетического порядка реакции. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным? От каких факторов зависит порядок данной реакции? Экспериментальные методы определения порядка реакции.

2. Необратимые реакции 1 порядка. Что называется порядком химической реакции? Период полупревращения для реакции 1 порядка. Приведите примеры реакций 1

порядка. Каким образом на основе экспериментальных данных можно определить порядок реакции и константу скорости реакции 1 порядка? Приведите характерные для реакции 1 порядка графические зависимости.

3. Необратимая реакция n-порядка. Как графически, на основании экспериментального определения периода полупревращения, определить порядок реакции.

4. В каких координатах наблюдается линейная зависимость между концентрацией реагирующего вещества и временем для реакций нулевого, первого и второго порядков? Вещество X в растворе участвует в реакции 1-го порядка $X \longrightarrow Y$. Напишите кинетическое уравнение данной реакции. Изобразите схематически графическую зависимость c(x) = f(t) и ln(c) = f(t).

5. Необратимая реакция 2–го порядка: 2A→B. Нарисуйте график зависимости концентрации исходного вещества и продукта реакции от времени. Запишите основное кинетическое уравнение. Приведите уравнение зависимости обратной концентрации 1/C от времени. Как период полупревращения зависит от начальной концентрации? Как графически определить константу скорости реакции? Какова ее размерность?

6. Влияние температуры на скорость химической реакции? Приведите уравнение Аррениуса. Что такое энергия активации? Приведите зависимость *ln K = f(1/T)*. Как на основании экспериментальных данных определить энергию активации?

7. Обратимая реакция первого порядка. Кинетические уравнения. Приведите характерные кинетические кривые. Примеры обратимых реакций.

8. Параллельные реакции. Кинетические уравнения. Приведите характерные кинетические кривые. Примеры параллельных реакций.

9. Последовательные реакции. Кинетические уравнения. Приведите характерные кинетические кривые. Крайние случаи в кинетике последовательных реакций, «переходное» и «вековое равновесие». Примеры последовательных реакций.

10. Бимолекулярные реакции в газовой фазе. Схема Линдемана. В чем суть принципа квазистационарности.

11. Ферментативный катализ. Теория Михаэлиса-Ментен. Основные постулаты теории. Константа Михаэлиса. Каков ее физический смысл? Экспериментальные методы определения константы Михаэлиса.

12. При определенных условиях реакция $H_2(г) + Br_2(г) \rightleftharpoons 2HBr(г)$ имеет первый порядок по водороду и 0,5 порядок по брому. Запишите кинетическое уравнение этой реакции. Каков ее суммарный порядок? Рассчитайте константу скорости этой реакции и определите ее размерность, если при концентрациях обоих реагентов по 0,25 моль/л скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль⊕ $л^{-1}$⊕ $с^{-1}$.

Пример билета для проведения зачета по дисциплине «Физическая химия»

Σ 20 баллов

1. 5 баллов.

   а) Влияние температуры на скорость химической реакции. Приведите уравнение Аррениуса. 2 балла

   б) Что такое энергия активации? 1 балл

   в) Приведите зависимость ln K = f(1/T). 1 балл

   г) Как на основании экспериментальных данных определить энергию активации? 1 балл

2. 5 баллов.

   а) Постулат Планка как формулировка третьего закона термодинамики. 1 балл

   б) Применение Постулата Планка к расчету абсолютных значений энтропий чистых веществ. 2 балла

   в) Как рассчитать изменение энтропии для химических реакций на основании значений стандартных энтропий участников химической реакции. 2 балла

3. 5 баллов.

   а) Криоскопия. Дайте определение. 1 балл

   б) Что такое криоскопическая постоянная? От каких факторов она зависит? 2 балла

   в) В какой последовательности при понижении температуры будут замерзать растворы сахарозы, сульфата натрия и хлористого калия с одинаковой массовой долей? Ответ поясните. 2 балла

4. 5 баллов.

   а) Буферные растворы. Дайте определение. 1 балл

   б) Определение pK_a уксусной кислоты на основании потенциометрического измерения pH ацетатного буферного раствора. 1 балл

   в) Приведите график зависимости pH раствора от lgC (CH_3COOH)/C(CH_3COOK). 2 балла

   г) Как графически определить pK_a уксусной кислоты? 1 балл