

Оценочные материалы для промежуточной аттестации по дисциплине

Физическая химия

Код, направление подготовки	04.03.01 ХИМИЯ
Направленность (профиль)	Инфохимия
Форма обучения	очная
Кафедра-разработчик	кафедра химии
Выпускающая кафедра	кафедра химии

Типовые задания для контрольной работы

Задача 1. Вычислить работу адиабатического расширения 1 моль одноатомного идеального газа при понижении температуры от 100 до 25°C. Начальное давление $10,13 \cdot 10^5$ Па, конечное $2,026 \cdot 10^5$ Па.

Задача 2. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до 1000°C, если молярная теплоемкость меди выражается уравнением:

$$C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

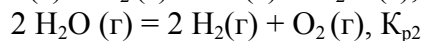
Задача 3. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 кмоль сульфида кадмия от -100 до 0°C, если зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 140 до 300 К выражается уравнением $C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Задача 4. Выразить в общем виде величину K_c для реакции $2 \text{ SO}_3 = 2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2$, если диссоциации подвергаются n моль SO_3 . Общий объем равновесной смеси V , а степень диссоциации SO_3 равна α .

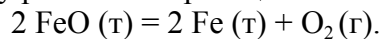
Задача 5. Константа равновесия K_p реакции $\text{Ca(OH)}_2 (\text{т}) = \text{CaO} (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ при 772 К равна $0,4 \cdot 10^5$ Па, а при 807 К – $0,8 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте равновесное давление водяного пара в этой реакции при 750 К.

Задача 6. При 50°C стандартное изменение энергии Гиббса в реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{ NO}_2$ равно 30,27 кДж. Чему равна степень диссоциации N_2O_4 при этой температуре и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па?

Задача 7. Известны константы равновесия при 298 К для реакций:



Выразите через K_{p1} и K_{p2} константу равновесия реакции



Задача 8. При 823 К и общем давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена COCl_2 на CO и Cl_2 равна 77%. Определить K_p и K_c этой реакции.

Задача 9. Определить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из:

- 1) раствора Na_2SO_4 , кристаллов льда и паров воды;
- 2) раствора Na_2SO_4 , кристалликов льда, кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и паров воды;
- 3) раствора Na_2SO_4 , кристалликов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 и паров воды;
- 4) раствора Na_2SO_4 и паров воды.

Задача 10. Хлорбензол кипит при 405 К, теплота испарения 307,2 кДж/кг. Объем 1 кг жидкого хлорбензола при этой температуре равен $1,019 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $dP/dT = 2,736 \cdot 10^3 \text{ Па/К}$. Определите плотность насыщенного пара хлорбензола.

Задача 11. При давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре плавления 234,3 К жидкая ртуть имеет плотность 13,69 г/см³, а твердая 14,19 г/см³. Рассчитать температуру плавления ртути под давлением $3,78 \cdot 10^7 \text{ Па}$, если теплота плавления равна 9,74 Дж/моль.

Задача 12. Вычислить теплоту испарения хлора при нормальной температуре кипения 239 К, если давление насыщенного пара над жидким хлором определяется уравнением:

$$P(\text{Па}) = 3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 T + 80,11 T^2.$$

Задача 13. Давление паров эфира при различных температурах имеет следующее значения:

t, °C	0	10	20	30
P, гПа	246,45	388,09	588,41	860,53

Найти теплоту испарения эфира, температуру кипения при нормальном давлении.

Задача 14. Определить парциальный молярный объем NH_3NO_4 в воде, если парциальный молярный объем воды составляет 17,98 см³, объем раствора 86,0 см³. Концентрация NH_3NO_4 35% (мас.). Плотность раствора принять равной 1,0 г/см³.

Задача 15. В системе талий (1) – ртуть (2) парциальные величины компонентов при 298 К для раствора с молярной долей талия 0,45 равны: $\bar{\Delta H}_1 = 874 \text{ Дж/моль}$, $\bar{\Delta H}_2 = 521 \text{ Дж/моль}$.

Рассчитайте тепловой эффект получения 1 кг раствора указанной концентрации.

Задача 16. Найти общее давление пара над раствором сероуглерода в бензоле (с молярной долей бензола 0,5), если давление пара сероуглерода 40601,0 Па, бензола – 10174,5 Па ($T = 293 \text{ К}$). Каков состав пара над данным раствором при этой температуре?

Задача 17. Осмотическое давление разбавленного раствора глюкозы в воде при 283,15 К равно $2,421 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислить относительное понижение давления пара этого раствора в процентах. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

Задача 18. Температура отвердевания чистого бензола 278,65 К, а раствор, содержащий 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, – 278,404 К. Криоскопическая постоянная для бензола 5,12°. Определить молекулярную массу камфоры.

Задача 19. Удельная электропроводность 4%-го раствора H_2SO_4 при 18°C равна 0,168 См·см⁻¹, плотность раствора 1,026 г/см³. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора.

Задача 20. Константа диссоциации бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ равна $6,29 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте, на сколько изменится pH раствора бензойной кислоты в воде при 298 К, если изменить концентрацию от 0,1 до 0,5 М.

Задача 21. Рассчитайте скорость движения иона Na^+ в водном растворе при 298 К, если разность потенциалов 10 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 1 см друг от друга. Сколько времени понадобится иону, чтобы пройти расстояние между электродами.

Задача 22. Рассчитайте стандартный потенциал электродной реакции $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$ из величин стандартных потенциалов $\phi^\circ(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}) = 0,150 \text{ В}$ и $\phi^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140 \text{ В}$.

Задача 23. При 25°C рассчитать ЭДС элемента, составленного из электродов $\text{Zn}^{2+}(a = 0,02) | \text{Zn}$ и $\text{Cu}^{2+}(a = 0,3) | \text{Cu}$.

Задача 24. Рассчитайте значение стандартного потенциала серебряного электрода, если ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ ($m = 0,038$, $\gamma_{\pm} = 0,86$) и стандартного водородного электрода, при 25°C равна 0,711 В.

Задача 25. Вычислите произведение растворимости CuCl , если известны стандартные потенциалы электродов первого и второго рода: $\phi^\circ(\text{Cu}^+ | \text{Cu}) = 0,521 \text{ В}$; $\phi^\circ(\text{Cl}^- | \text{CuCl}, \text{Cu}) = 0,137 \text{ В}$.

Вопросы к экзамену

1. Предмет и задачи физической химии. Основные разделы физической химии.
2. **Химическая термодинамика.** Основные понятия и определения химической термодинамики. Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы (нулевой закон термодинамики). Постулат о равновесии. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.
3. Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.
4. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
5. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Энтропия как функция состояния. Зависимость энтропии от температуры, давления, объема. Изменение энтропии индивидуальных веществ в различных процессах, при фазовых превращениях и при смешении идеальных газов. Абсолютная энтропия вещества. Расчет абсолютной энтропии вещества при заданной температуре. Расчет изменения энтропии в химических реакциях при заданной температуре.
6. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.
7. Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерии самопроизвольного и не самопроизвольного протекания процессов.
8. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.
9. Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов.
10. **Химическое равновесие.** Краткая характеристика химического равновесия. Закон действующих масс, термодинамический вывод. Термодинамическая (стандартная) и эмпирические константы химического равновесия. Способы выражения состава равновесной смеси, соотношения между эмпирическими константами равновесия K_p , K_c , K_x . Связь термодинамической константы равновесия K_a с эмпирическими (концентрационными) константами равновесия для реакций между веществами в состоянии идеального газа. Расчет равновесных концентраций. Гетерогенное химическое равновесие.
11. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа (вывод и анализ). Термодинамическое обоснование направления химической реакции. Уравнение стандартного химического сродства. Комбинирование уравнений. Нахождение константы равновесия.
12. Уравнение изобары и изохоры химической реакции (вывод и анализ). Интегрирование уравнения Вант-Гоффа. Влияние температуры на положение равновесия. Расчет среднего и истинного теплового эффекта химической реакции на основании зависимости константы равновесия от температуры. Зависимость логарифма константы равновесия ($\ln K_p$) от обратной температуры для экзотермической и эндотермической реакции.
13. Принцип Ле-Шателье. Смещение равновесия.

14. Химическое равновесие и тепловой закон Нернста. Следствия из закона Нернста. Изменение теплоемкости и энтропии при 0 К. Значение постоянной при интегрировании уравнения изобары для кристаллических веществ и реакций, протекающих в газовой фазе

15. Вычисление изобарного потенциала и констант равновесия по справочным данным о константах равновесия реакций образования соединений из простых веществ. Методы приближенного расчета равновесий. Расчет изменения теплоемкости по приближению Улиха. Расчет изменения изобарного потенциала и константы равновесия по методу Темкина-Шварцмана. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия с помощью функций приведенной энергии Гиббса.

16. **Фазовые равновесия.** Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, составляющее вещество системы, степени свободы. Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания. Правило фаз Гиббса.

17. Фазовые переходы 1-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 1-го рода. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Интегральные формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов плавления, испарения, возгонки – фазовым переходам 1-го рода.

18. Фазовые переходы 2-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 2-го рода.

19. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Изменение химического потенциала при фазовых переходах в однокомпонентной системе. Диаграмма состояния воды. Энантиотропные фазовые переходы. Диаграмма состояния серы. Моноотропные фазовые переходы и диаграмма состояния фосфора.

20. Двухкомпонентные системы. Объемная диаграмма состояния 2-х компонентной системы с простой эвтектикой. Правило рычага (отрезков).

21. Термический анализ. Экспериментальные методы построения диаграмм состояния. Кривые охлаждения.

22. Бинарные системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно (без разложения). Диаграмма состояния 2-х компонентных систем с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно (с разложением).

23. Твердые растворы. Системы, образующие твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью. Двухкомпонентные системы, образующие твердые растворы с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии.

24. Трехкомпонентные системы. Объемная 3-х компонентная диаграмма состояния. Треугольник Гиббса–Розебома. Определение составов в трехкомпонентной системе.

25. **Термодинамика растворов.** Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Межмолекулярные взаимодействия в растворах.

26. Термодинамическое условие образования растворов. Термодинамика смешения. Энергия Гиббса и энтропия смешения. Теплоты растворения. Активность и коэффициент активности компонентов в растворе.

27. Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса – Дюгема.

28. Равновесие жидкость – пар для идеального раствора. Закон Рауля. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Причины отклонения от закона Рауля.

29. Коллигативные свойства растворов. Температура кипения и замерзания идеального раствора. Термодинамические причины изменения температур кипения и замерзания растворов. Осмотическое давление идеального раствора. Термодинамика осмотического давления.

30. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах с неограниченной растворимостью жидкостей друг в друге. Равновесные составы пара и жидкости. Вывод уравнения линии пара и жидкости. Азеотропы.

31. Равновесие жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах. Равновесие раствор – пар для ограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Гетероазеотропы. Диаграммы: давление – состав и температура кипения – состав.

32. Равновесие жидкий раствор – пар в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями. Диаграммы: давление-состав, температура кипения - состав.

33. Физико-химические основы перегонки раствора. Законы Коновалова. Перегонка растворов с неограниченной растворимостью жидкостей. Схема тарельчатой ректификационной колонны. Перегонка растворов с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей и взаимно нерастворимыми жидкостями. Расходный коэффициент пара.

34. Равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентной системе. Экстракция.

35. **Электрическая проводимость растворов электролитов.** История развития представлений о растворах электролитов, значение данного раздела физической химии. Проводники I и II рода. Растворы электролитов и электропроводность. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Теория электролитической диссоциации (ЭД). Экспериментальные факты, способствовавшие появлению теории. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент). Недостатки классической теории ЭД. Приложения теории ЭД (осмотическое давление, термодинамическое равновесие, K_w , pH и др.). Причины электролитической диссоциации: ионофоры и ионогены, распределение ионов в растворе.

36. Активность. Средний ионный коэффициент активности. Сильные и слабые электролиты. Правило ионной силы Льюиса и Рендала. Распределение ионов в растворе по Аррениусу и Гхошу.

37. Электростатическая теория сильных электролитов (теория Дебая-Гюккеля): модель раствора (физическая сущность теории, ионная атмосфера). Основные положения теории Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Преимущества предельного закона Дебая.

38. Причины ограниченной применимости предельного закона Дебая. Умеренно-концентрированные и концентрированные растворы (II и III приближения теории Дебая-Гюккеля). Ионная ассоциация в растворах электролитов.

39. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации на электропроводность. Формула Кольрауша. Методика определения электропроводности. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

40. Аномальная подвижность H^+ и OH^- : теория Бернала и Фаулера. Числа переноса. Схема Гитторфа. Методы определения чисел переноса: метод Гитторфа, метод движущейся границы. Связь между движением ионов и их концентрацией.

41. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Уравнение Онзагера. Электрическая проводимость неводных растворов. ЭДС.

42. **Электродвижущие силы.** Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Потенциал нулевого заряда. Адсорбция как причина образования ДЭС.

43. Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствии и присутствии специфической адсорбции. Причины возникновения двойного электрического слоя. Гальванический элемент. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Гальвани- и вольта-потенциалы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта. Методика определения ЭДС.

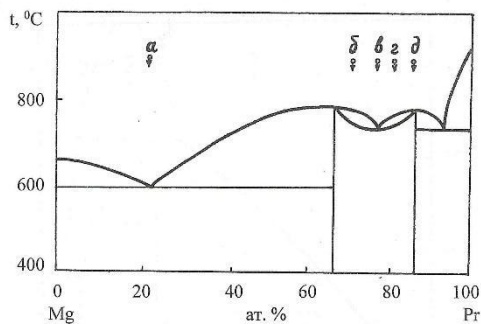
44. Знаки ЭДС. Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал. Расчет диффузионного потенциала. Цепи с переносом и без переноса. Термодинамика электрохимического элемента.

45. Кинетика электрохимических процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Ток обмена. Концентрационная поляризация. Электрохимическая поляризация.

Напряжение разложения. Перенапряжение. Перенапряжение H_2 .

Пример экзаменационного билета

1. Понятие равновесного и неравновесного процессов. Квазистатический процесс.
2. Вывод уравнения изотермы Вант-Гоффа для химической реакции в идеальной газовой фазе. Направленность химической реакции; оценка по уравнению изотермы.
3. Какое количество йода останется в 1 л водного раствора, который был насыщен при $18^\circ C$, после взбалтывания с $100 \text{ см}^3 CS_2$? Растворимость йода в воде при $18^\circ C$ равна $0,28 \text{ г/л}$. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой 590.
4. По диаграмме состояния:



тугоплавкого сплава.

- определить характер взаимодействия компонентов в жидком и твердом состояниях;
- указать смысл всех полей, линий и характерных точек;
- рассмотреть процессы охлаждения и нагревания систем, состав которых задан точками а, б, в, г, д;
- указать состав наиболее тугоплавкого и наименее