

Экзаменационные вопросы по физической химии

(группы ТМ-32, КС-30, КС-34)

I. Основы термодинамики растворов

1. Способы выражения концентраций растворов: молярная концентрация, мольная доля, массовая доля, моляльность.
2. Концепция идеальных растворов. Изменение термодинамических функций смешения ($\Delta_{\text{см}}G$, $\Delta_{\text{см}}S$, $\Delta_{\text{см}}H$, $\Delta_{\text{см}}V$) при образовании идеального раствора из чистых компонентов.
3. Предельно разбавленные растворы. Закон Рауля. Графическое представление зависимости $p = f(x)$ для компонентов бинарного раствора и для системы в целом. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Неидеальные растворы. Применение закона Рауля к неидеальным растворам.
4. Активность и коэффициент активности компонента раствора. Определение коэффициента активности на основании зависимости $p_i = f(x_i)$ для неидеального раствора при заданной концентрации. Значения величины γ_i .
5. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучем растворителе, их особенности. Закон Рауля. Следствия из закона Рауля: понижение температуры замерзания (отвердевания) и повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества по сравнению с температурой замерзания (кипения) чистого растворителя. Обоснование этих явлений с помощью диаграммы состояния однокомпонентной системы.
6. Расчет молекулярной массы с помощью экспериментально определенных величин понижения давления насыщенного пара водного раствора нелетучего растворенного вещества по сравнению с чистым растворителем, изменения температуры замерзания, температуры кипения, осмотического давления для растворов неэлектролитов и электролитов.
7. Изотонический коэффициент. Определение степени диссоциации и ассоциации растворенного вещества.
8. Криоскопия. Криоскопическая постоянная, ее смысл и зависимость от свойств растворителя.

9. Эбуллиоскопия. Эбуллиоскопическая постоянная, ее смысл и зависимость от свойств растворителя.

10. Осмос, осмотическое давление. Явление самопроизвольного переноса растворителя через полупроницаемую мембрану (схема процесса). Причины, вызывающие переход растворителя через полупроницаемую перегородку.

II. Растворы электролитов

1. Электролиты. Классификация электролитов.

2. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса. Константа диссоциации, степень диссоциации. Назовите основные причины, вызывающие диссоциацию растворенных веществ на ионы в растворе. От каких факторов зависит степень диссоциации? Недостатки теории Аррениуса.

3. Закон разведения Оствальда. Вывод уравнения для бинарного электролита типа 1-1.

4. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики силы электролитов: степень диссоциации, константа диссоциации. Зависимость этих величин от концентрации, температуры, природы растворителя.

5. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы раствора. Предельный закон Дебая-Хюккеля.

6. Активность и коэффициент активности. Связь между активностью электролита и средними ионными: моляльностью, активностью и коэффициентом активности для электролитов различных типов.

7. Расчёт рН растворов слабых кислот и оснований. Расчёт рН растворов сильных кислот и оснований.

8. Запишите определительные уравнения для средних ионных величин: коэффициента активности, активности, моляльности. Как связана средняя ионная активность с моляльной концентрацией раствора и активностью электролита. Приведите соответствующие выражения для электролитов различных типов.

9. Экспериментальная зависимость среднего ионного коэффициента активности электролита от корня (квадратного) из ионной силы раствора в широкой области концентраций. На том же графике представьте зависимость, отвечающую предельному закону Дебая-Хюккеля. В какой области концентраций он выполняется?

10. Производство растворимости малорастворимых соединений. Расчёт растворимости малорастворимых солей. Влияние посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений.
11. Термодинамическое описание свойств растворов электролитов.
12. Удельная электрическая проводимость растворов электролитов. Определение, единицы измерения, связь с удельным сопротивлением, молярной и эквивалентной электропроводностью. Как удельная электропроводность зависит от концентрации для сильных и слабых электролитов?
13. Молярная электрическая проводимость. Определение, единицы измерения. Связь с удельной и эквивалентной электропроводностью. Зависимость молярной электропроводности от разведения.
14. Графический способ определения молярной электрической проводимости при бесконечном разведении для слабого электролита. Выведете уравнение (для бинарного электролита) и приведите условный график для расчета λ_{∞} и K_d .
15. Графический способ определения предельной электрической проводимости для сильных электролитов. Приведите уравнение и график для расчёта λ_{∞} и A . Закон независимого движения Кольрауша.
16. Зависимость электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электрофоретический и релаксационный эффекты торможения. В каких опытах подтверждается наличие или отсутствие этих эффектов торможения?
17. Скорость движения (подвижность) иона. Влияние природы иона и природы растворителя на подвижность иона. Связь предельной молярной электрической проводимости иона с его абсолютной скоростью движения (подвижностью).
18. Числа переноса ионов в растворе данного электролита, их связь с электрической проводимостью ионов. Эстафетный механизм переноса электрического тока ионами гидроксония и гидроксила.

III. ЭДС гальванических элементов

1. Проводники I и II рода.
2. Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Обратимые электроды и обратимые гальванические элементы. Условная запись правильно разомкнутого гальванического элемента. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.
3. Классификация гальванических электродов. Вывод уравнения Нернста.
4. Электроды первого рода. Дайте определение и приведите три различных примера электродов первого рода. Приведите условные схемы, электрохимические реакции, указав стандартные потенциалы, и выражение уравнения Нернста для этих электродов.
5. Электроды второго рода. Дайте определение. На примере каломельного электрода приведите условную схему, электрохимическую реакцию, стандартный электродный потенциал и выражение уравнения Нернста.
6. Хлорид-серебряный электрод. Область применения. На примере этого электрода выведите уравнение для расчёта произведения растворимости хлорида серебра по данным потенциометрических измерений.
7. Газовые электроды. Дайте определение. Приведите примеры газовых электродов, обратимых по катиону и по аниону. Приведите условную схему, электрохимическую реакцию, стандартный потенциал и выражение уравнения Нернста. Как используя водородный электрод, определить рН раствора?
8. Окислительно-восстановительные электроды. Определение. На конкретных примерах покажите, от чего зависит потенциал «сложных» и «простых» окислительно-восстановительных электродов. Как определить рН раствора электролита с помощью хингидронного электрода?
9. Классификация гальванических цепей. Физические, химические, концентрационные цепи. Гальванические цепи с переносом, без переноса. Приведите примеры и уравнения для расчёта ЭДС цепей.
10. Химический гальванический элемент Даниэля-Якоби. Приведите схему элемента, электрохимические реакции, протекающие на катоде и аноде, и рассчитайте стандартную ЭДС и константу равновесия суммарной реакции.
11. Что называют «условным электродным потенциалом» или электродным потенциалом по водородной шкале». Как правильно записать схему гальванической цепи, включающую исследуемый электрод и стандартный водородный электрод? Что представляет собой стандартный водородный электрод?

12. На чём основан потенциометрический метод определения термодинамических функций? Приведите формулы для расчёта ΔG , ΔS , ΔH реакций, протекающих в гальваническом элементе, и уравнение Гиббса-Гельмгольца в электрохимической форме.

13. Потенциометрический метод расчёта стандартной энергии Гиббса, изменения энтропии, энтальпии и константы равновесия обратимой реакции, протекающей в гальваническом элементе.

14. Определения рН растворов с помощью водородного и хингидронного электродов.

IV. Формальная кинетика

1. Скорость химической реакции. Изобразите схематически кинетические кривые для реагента и продукта реакции. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости гомогенной реакции, размерность константы скорости. Что такое порядок реакции? Что такое молекулярность реакции? Для каких реакций молекулярность и порядок реакции совпадают?

2. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетического уравнения односторонней гомогенной реакции первого порядка, протекающей при постоянных температуре и объеме. Выведите выражение для времени полу-превращения исходного вещества в данной реакции.

3. Дайте определение терминов «частный порядок», «полный порядок», «молекулярность» химической реакции. Связаны ли между собой молекулярность и порядок реакции, если да, то каким образом и в каком случае?

4. Основной постулат химической кинетики. Что такое порядок реакции и константа скорости реакции, как она зависит от концентрации реагентов и температуры? Единицы измерения констант скорости реакций нулевого, первого, n -го порядка.

5. Приведите кинетическое уравнение для реакций нулевого порядка в дифференциальной и интегральной формах. Как а) аналитически и б) графически рассчитать константу скорости реакции и установить её порядок? В каких единицах измеряется константа скорости и каков её физический смысл?

6. Приведите кинетическое уравнение для реакций первого порядка в дифференциальной и интегральной формах. Как а) аналитически и б) графически рассчитать константу скорости реакции и установить её порядок?

В каких единицах измеряется константа скорости реакции первого порядка? Как рассчитать $t_{1/2}$ и концентрацию исходного вещества за время t_i ?

7. Приведите кинетическое уравнение для реакций второго порядка (при условии $C_A=C_B$) в дифференциальной и интегральной формах. Как а) аналитически и б) графически рассчитать константу скорости реакции и установить её порядок? В каких единицах измеряется константа скорости реакции второго порядка? Как рассчитать $t_{1/2}$ и концентрацию исходного вещества за время t_i ?

8. Реакции 3-го порядка с равными начальными концентрациями. Кинетическое уравнение в дифференциальной и интегральной формах. Линейная интерпретация кинетической кривой, определение величины константы скорости реакции.

9. Для простых необратимых реакции n -го порядка приведите уравнения для расчёта константы скорости и времени полу-превращения реагента.

10. Методы определения порядка реакции. Интегральный метод (аналитический и графический варианты).

11. Методы определения порядка реакции. Дифференциальный метод (метод Вант-Гоффа). Аналитический и графический вариант метода. Что такое «временной» и «концентрационный» порядок реакции. В каких случаях они не совпадают?

11. Зависимость скорости реакции от температуры. Как читается правило Вант-Гоффа? Всегда ли оно выполняется? Температурный коэффициент константы скорости реакции.

12. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме. Аналитический и графический методы определения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

13. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергетическая диаграмма хода реакции. Что такое энергия активации реакции? Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах. Назовите константы уравнения Аррениуса. Какой физический смысл имеет предэкспоненциальный множитель?

14. Обработка экспериментальных данных в Аррениусовских координатах. Как, используя этот график, можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель?