

Список вопросов к зачёту по физической химии на физическом факультете МГУ (июнь 2020)

Ниже представлен список вопросов к зачету по физической химии. На зачете из этого списка преподаватель составляет индивидуальное задание для каждого студента. Вопросы простые, поэтому их много.

В каждой группе преподаватели составляют свой список вопросов, который может быть меньше данного (подмножество), но не больше. Других вопросов, кроме перечисленных ниже, на зачете не будет.

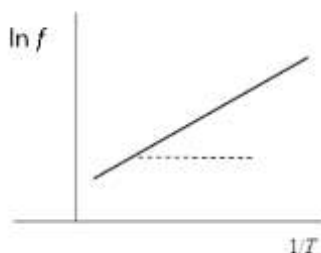
Раздел I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Объясните процесс образования ковалентной связи между двумя атомами. Приведите типичную потенциальную кривую, укажите ее основные параметры.
2. Составьте электронную формулу заданной молекулы (иона). Определите валентности и степени окисления атомов, предскажите равновесную геометрию.
3. На заданной схеме электронных состояний двухатомной молекулы укажите связанные и несвязанные состояния, определите, с какими состояниями атомов они коррелируют. По графику оцените энергию диссоциации молекулы в заданном состоянии.
4. Запишите формулы, показывающие, по каким законам изменяется потенциальная энергия взаимодействия молекул газа в зависимости от расстояния друг от друга а) на больших расстояниях; б) при соприкосновении молекул. Сравните силу дисперсионного взаимодействия между молекулами CH_4 и C_4H_{10} .
5. По заданной диаграмме МО установите формулу молекулы, определите порядок связи между атомами. Запишите диаграмму МО молекулярного катиона или аниона. Сравните энергию связи иона и энергию связи молекулы.
6. Каковы необходимые условия для образования водородной связи? Какие убедительные опытные доказательства существования водородной связи вы знаете? Приведите один-два примера водородной связи. Какова энергия водородной связи по порядку величины?
7. Назовите классы кристаллических веществ, различающиеся по характеру связи между фрагментами. Укажите физические характеристики классов. Объясните причины отличий.
8. По заданной элементарной ячейке определите простейшую формулу вещества и координационные числа атомов (ионов).
9. Чем отличается плотная шаровая упаковка от плотнейшей? К какой из них относится кристалл с объёмно-центрированной кубической решёткой? Как соотносятся между собой числа тетраэдрических и октаэдрических пустот в плотнейшей шаровой упаковке?
10. Объясните, как при плотнейшей шаровой упаковке могут получиться кристаллы с гексагональной и гранецентрированной кубической решёткой.
11. Что такое аллотропные модификации и чем они отличаются от полиморфных модификаций? Расскажите об устройстве кристаллов алмаза и графита. Как их свойства связаны со строением?
12. Какие физические свойства характерны для ионных кристаллов? Объясните, что такое координационное число.
13. Сформулируйте ионную модель кристалла. Объясните процедуру установления значений ионных радиусов.
14. Напишите уравнение «реакции», отвечающее понятию энергии кристаллической решётки заданного вещества. Объясните, как разбить этот процесс на стадии, для каждой из которых энтальпия экспериментально измерима.

15. Опишите процедуру вычисления энергии кристаллической решётки в приближении кулоновского взаимодействия. Что такое константа Маделунга? Какие другие вклады в энергию кристаллической решётки вы знаете?

Раздел II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

16. Дано уравнение реакции. Изобразите кинетические кривые для одного из реагентов, продуктов.
17. Дана кинетическая кривая для реагента или продукта. Постройте график зависимости скорости реакции (по веществу) от времени.
18. Что такое элементарная реакция? Дайте определение, приведите пример.
19. Чем отличаются формулировки закона действующих масс для элементарных и сложных реакций?
20. Дан механизм реакции. Запишите кинетические уравнения для каждой из частиц.
21. Какие из перечисленных величин могут принимать: а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент? Объясните.
22. Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения: а) порядок реакции по веществу; б) скорость реакции; в) молекулярность реакции? Объясните.
23. В чем состоит кинетический принцип независимости химических реакций? Объясните на конкретном примере.
24. Есть ли различие между понятиями «мономолекулярная реакция» и «реакция 1-го порядка»? Объясните.
25. Во сколько раз время превращения вещества на 99% в реакции 1-го порядка больше времени превращения на 50%?
26. На одном графике изобразите две кинетические кривые для реакций 1-го порядка с разными константами скорости и укажите кривую, соответствующую большей константе.
27. В каких координатах решение кинетического уравнения для реакции 2-го порядка $2A \rightarrow A_2$ имеет линейный вид?
28. Период полупревращения имеет заданную зависимость от начальной концентрации (зависит линейно, не зависит, обратно пропорционален и т.д.). Чему равен порядок реакции?
29. Может ли энергия активации быть отрицательной? Объясните.
30. Постройте график зависимости логарифма времени полупревращения от обратной температуры. Объясните, как по графику найти энергию активации.
31. Как связаны между собой энергии активации и энтальпии прямой и обратной элементарных реакций?
32. На рисунке представлена зависимость логарифма некоторой величины от обратной температуры. Что это может быть за величина? Приведите уравнение, которое описывает этот график.



33. Какая стадия – быстрая или медленная – является лимитирующей в а) обратимых, б) последовательных, в) параллельных реакциях? Объясните.

34. Чему равно время релаксации для обратимой реакции изомеризации с константами скорости k_1 , k_{-1} ? Зависит ли оно от: а) начального состава смеси изомеров, б) температуры? Объясните.
35. В обратимой реакции изомеризации 1,2-дифенилэтилена в начальный момент времени присутствовал только *цис*-изомер. На одном графике изобразите кинетические кривые для *цис*- и *транс*-изомера. Объясните, как найти константы скорости.
36. В обратимой реакции рацемизации ($k_1 = k_{-1}$) в начальный момент времени одного из энантиомеров было в 3 раза больше, чем другого. На одном графике изобразите кинетические кривые для обоих изомеров.
37. Для параллельных реакций 1-го порядка ($k_1 < k_2$) изобразите кинетические кривые реагента и продукта. Объясните, как найти константы скорости.
38. Для последовательных реакций 1-го порядка ($k_1 \ll k_2$ или $k_1 \gg k_2$) изобразите кинетические кривые реагента и продукта. Объясните, как найти константы скорости.
39. Дано уравнение реакции. Опишите экспериментальный способ определения порядка реакции по каждому веществу.
40. Что такое кинетический и термодинамический контроль? В каких реакциях они имеют место? Возможен ли только кинетический контроль? Только термодинамический?
41. Дан ряд характеристик реакции: энтальпия, энтропия, энергия активации, время релаксации (для обратимой реакции), период полупревращения, константа равновесия. Какие из них изменяются и как (увеличиваются, уменьшаются) в присутствии катализатора?
42. Опишите общий механизм действия катализаторов.
43. Продемонстрируйте аналогию между гетерогенным и ферментативным катализом.
44. В чем разница между TOF и TON?
45. Что такое автокатализ? Чем отличаются кинетические кривые автокаталитических реакций в закрытых системах от обычных?

Раздел III. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

46. Объясните следующие понятия термодинамики: химический состав, фазовый состав, термодинамические контакты, экстенсивная величина, интенсивная величина, открытая и закрытая система.
47. Объясните различия между внутренними и внешними параметрами термодинамической системы. Приведите примеры
48. Сформулируйте 1-й закон термодинамики. Укажите принципиальное отличие между теплотой и работой. Дайте несколько примеров различных видов работы. Применим ли 1-й закон к открытой системе?
49. Сколько независимых переменных требуется для термодинамического описания закрытой системы? Расскажите о термическом и калорическом уравнениях состояния тела.
50. Дайте подробные объяснения, касающиеся аддитивности термодинамических величин и её нарушения.
51. Дайте определения термических и калорических коэффициентов. Нарисуйте на графике типичный ход температурной зависимости теплоёмкости вещества. Какие вклады в теплоёмкость вы знаете?
52. Что такое энтальпия и каков её термодинамический смысл? Как рассчитать энтальпию вещества при нужной температуре, если известно значение энтальпии при другой температуре?
53. Напишите термохимическое уравнение, отвечающее разложению твёрдого хлорида аммония на газообразные аммиак и хлороводород (или другой заданной реакции).

- Опишите начальное и конечное состояния. Дайте чёткое объяснение понятия термохимической теплоты.
54. Для чего вводят стандартные состояния веществ? Опишите эти состояния для газов, жидкостей и твёрдых тел.
 55. Дайте исчерпывающее определение стандартной энтальпии образования химического соединения. Напишите термохимическое уравнение образования жидкой серной кислоты (или другого заданного вещества). Как вычислить теплоту реакции через энтальпии образования реагентов?
 56. Для заданной химической реакции в газовой фазе напишите уравнения, позволяющие рассчитать энтальпию реакции через энтальпии образования и/или энергии связей.
 57. Сформулируйте в нескольких вариантах 2-е начало термодинамики. Каким образом объединение 1-го и 2-го законов приводит к фундаментальному уравнению (основному термодинамическому тождеству)? Напишите его.
 58. Что такое естественные переменные? Укажите естественные переменные для энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.
 59. Выведите два соотношения Максвелла и уравнение Гиббса – Гельмгольца.
 60. Зачем нужно 3-е начало термодинамики, в чём оно состоит и какие имеет следствия?
 61. Покажите, как зависит энтропия идеального газа от температуры и давления.
 62. Для заданного вещества (твёрдого, жидкого или газообразного) изобразите график зависимости энтропии от температуры при постоянном давлении.
 63. Как зависит энергия Гиббса от давления для: а) несжимаемой конденсированной фазы? б) идеального газа?
 64. Объясните, когда возникает понятие химического потенциала, какую роль он играет в фундаментальных уравнениях. Какой физический смысл имеет химический потенциал чистого вещества?
 65. Покажите, как зависит химический потенциал идеального газа от давления. Какие изменения в формуле для химического потенциала возникают при переходе к реальному газу?
 66. В чём отличие компонента от составляющего вещества? Сколько компонентов имеется в растворе соляной кислоты с учётом диссоциации кислоты и воды на ионы?
 67. Запишите уравнение Гиббса – Дюгема. Как оно получается из фундаментального уравнения?
 68. Зачем нужны парциальные мольные величины и что они собой представляют? Как выразить энтальпию системы через парциальные мольные энтальпии?
 69. Рассчитайте парциальный мольный объём компонента идеального газа.
 70. Что такое идеальный раствор? Дайте определение. Какому закону он подчиняется?
 71. Какими физическими свойствами растворы отличаются от индивидуальных веществ? Приведите не менее двух свойств и объясните, как описать эти отличия.
 72. Зачем в теории растворов вводятся активности компонентов? Что это такое и как используется? Как можно измерить активность?
 73. Может ли раствор кипеть при постоянной температуре? Если нет, то почему? Если да, то в каких случаях?
 74. Опишите явление осмоса. Выведите формулу для осмотического давления.
 75. Что такое коллигативные свойства растворов? Покажите, как можно найти понижение температуры замерзания раствора, полученного добавлением в растворитель небольшого количества растворённого вещества.
 76. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Как можно вывести это правило?
 77. Нарисуйте схематично фазовую диаграмму воды в переменных T – P , отражающую её характерные особенности и точки. Укажите фазы, присутствующие в каждом поле диаграммы.
 78. Что показывает уравнение Клапейрона – Клаузиуса и каков путь его вывода?

79. Как можно опытным путём получить энтальпию испарения жидкости, используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса?
80. Что такое азеотропный состав раствора? Объясните с помощью фазовой диаграммы.
81. Для заданной фазовой диаграммы двухкомпонентной системы укажите характер и число фаз в каждом поле. Какие процессы будут происходить при движении по заданной изоплете?
82. Нарисовав схематично фазовую диаграмму с эвтектикой, объясните, какие фазы наблюдаются различных её частях.
83. Что такое термодинамический закон действующих масс и в чём его смысл? Всегда ли соблюдается этот закон?
84. Что такое химическая переменная? Покажите на примере заданной химической реакции.
85. Изобразите качественно зависимость энергии Гиббса заданной реакционной системы от химической переменной. Укажите на графике области необратимости прямой и обратной реакций, точку химического равновесия.
86. Покажите, как выводится частное условие химического равновесия.
87. Для заданной обратимой реакции запишите выражение для константы равновесия и объясните, от чего она зависит и не зависит.
88. Как выглядит изотерма химической реакции, что она отображает? Покажите на примере конкретной химической реакции.
89. Дайте определение понятия «ЭДС цепи». Как ее измеряют? Как связана ЭДС цепи с энергией Гиббса протекающей в ней реакции?
90. Что такое «электрохимический потенциал»? Приведите примеры частиц, для которых электрохимический потенциал совпадает с химическим, и для которых они различаются.
91. Сформулируйте условия электрохимического равновесия на границе электрод–раствор.
92. По заданной схеме электрохимической цепи запишите уравнения полуреакций на катоде и аноде.
93. Для заданной полуреакции запишите уравнение Нернста.
94. Что такое стандартный водородный электрод? Можно ли принять его стандартный электродный потенциал за 1.000 В?
95. Как определить $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ химической реакции с помощью измерения ЭДС? Запишите соответствующие формулы для расчета.