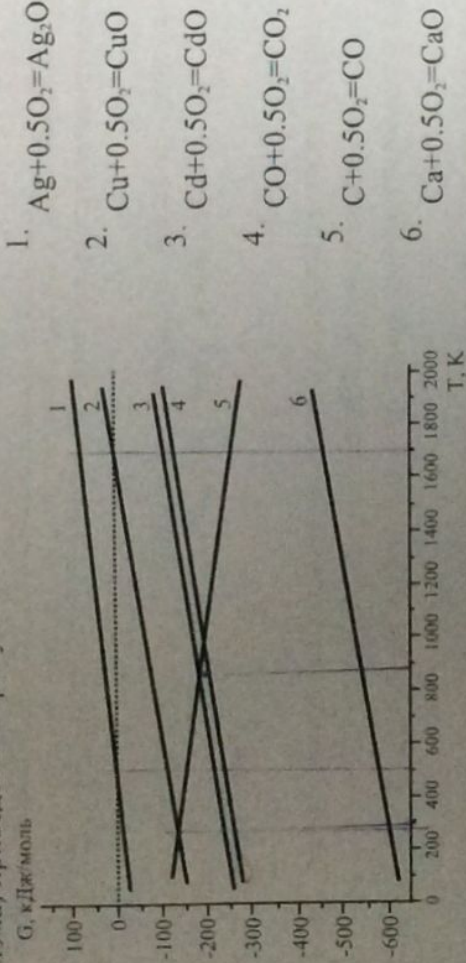


Экзамен по физической химии №2

1. Докажите, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

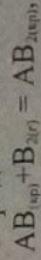
2. Зависимости $\Delta G = f(T)$ реакций окисления ряда металлов, графита и CO (диаграммы Эллингхэма) приведены на рисунке.



Определите:

- а. при какой температуре и какие металлы могут самопроизвольно восстанавливаться из соответствующих оксидов;
 б. при какой температуре и какие металлы можно восстановить монооксидом углерода;
 в. при какой температуре и какие металлы можно восстановить графитом?
 Парциальные давления всех газообразных веществ считать равными 1 атм.

3. Определить знаки ΔH , ΔS , ΔG для реакции



протекающей при $T=298K$ в прямом направлении. Как будет изменяться значение ΔG с ростом температуры?

4. Известно, что молярная энтальпия возгонки йодистого водорода равна 24,66 кДж/моль. Давление насыщенного пара йодистого водорода при 136,9 К равно 13,33 Па. Определите, в каком состоянии будет находиться вещество при давлении $2,666 \cdot 10^4$ Па и температуре 200 К.

5. По кривым охлаждения определены температуры выпадения первого кристалла T в водном растворе $AgNO_3$:

масс.% $AgNO_3$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T, K	273	272	271	270	268	271	291	315	345	383	432

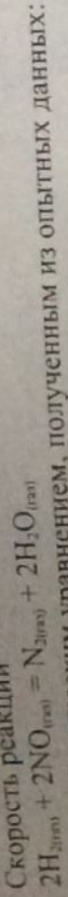
Первоначальная масса системы $H_2O - AgNO_3$ 20 кг.

Требуется определить: 1) количество воды, которое необходимо выпарить из системы состава 70 масс.% $AgNO_3$ при температуре 370 К, чтобы получить насыщенный раствор; 2) состав системы и массы твердой и жидкой фаз при удалении из системы при этой же температуре 5 кг воды.

6. Раствор, содержащий 0,001 моля хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает на $0,0055^\circ$ ниже, чем чистая вода; а раствор, содержащий 0,0819 моля в 1 кг воды, замерзает на $0,385^\circ$ ниже, чем чистая вода.

Вычислить изотонический коэффициент i для обоих растворов и объяснить, почему он различен?

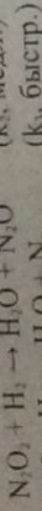
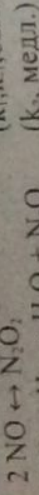
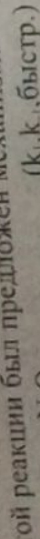
7. Скорость реакции



Описывается кинетическим уравнением, полученным из опытных данных:

$$r = kC_{\text{H}_2}^2 C_{\text{NO}}$$

Для этой реакции был предложен механизм:



Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением? Ответ подтвердите выводами.

8. Найдите температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости некоторой реакции при 273К равна $1,17 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при 298 К – $6,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

9. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора гидроксида серебра AgOH при 298 К равна $32,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а воды, на которой он приготовлен, $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Найдите растворимость AgOH.

10. В колебательно-вращательном инфракрасном спектре поглощения паров H^{127}I получены линии вращательной структуры основного тона и первого обертона, в см¹

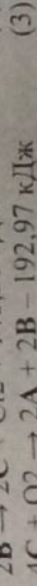
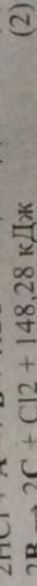
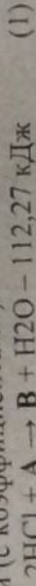
2102.18	2161.99	2216.72	2277.51
2117.60	2176.17	2242.09	2288.62
2132.71	2190.02	2254.26	2299.33
2147.5	2203.54	2266.07	

4239.428	4323.742	4402.875	4449.676
4257.604	4338.626	4413.652	4456.891
4275.121	4352.844	4413.714	4463.394
4291.973	4366.369	4433.076	4469.153
4308.190	4391.390	4441.731	4474.184

Отнесите линии к ветвям и переходам. Рассчитайте равновесное межъядерное расстояние r_e и энергию химической связи. Оцените направление и величину изотопного сдвига при замещении в молекуле атома водорода на дейтерий и атома йода на изотоп ^{125}I .

В каком случае изотопный сдвиг более заметен? Межъядерное расстояние в молекуле при изотопном замещении считать неизменным.

11. Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакций (с коэффициентами):



А, В, С – бинарные вещества, С содержит 64,19 масс. % металла.

А. Напишите полное уравнение реакции, катализируемой соединениями металла.

В. Определите состав соединений А – С. Ответ подтвердите расчетом.

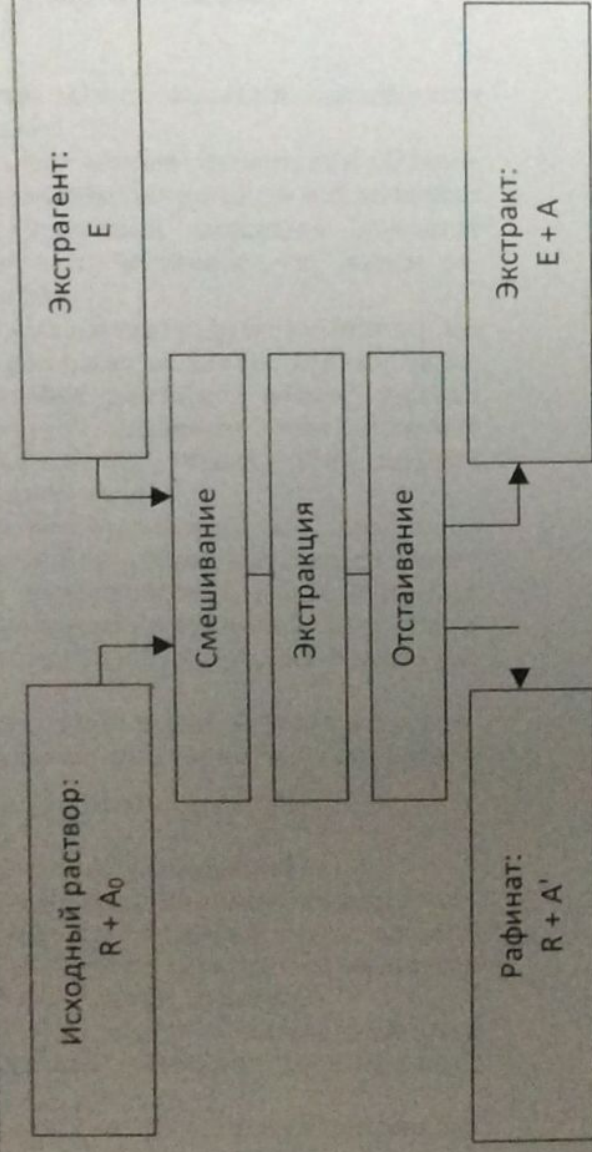
С. Выразите ΔG° катализируемой реакции (п. 1) через теплоты отдельных стадий.

Д. Какие способы получения целевого продукта катализируемой реакции используются в промышленном масштабе и в лаборатории (приведите по одному примеру).

Е. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в

- Е. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 625^{\circ}\text{C}$, выход продукта составил $2/3$. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента.
- Е. Рассчитайте величину $\Delta_r S$ рассматриваемой реакции, протекающей в газовой фазе при $p = 1 \text{ атм}$. и 625°C . Для расчета используйте величину $\Delta_r H$, рассчитанную Вами в п 3, K_p из п 5 и уравнение свободной энергии.

12. Жидкостная экстракция широко используется в лабораторной практике и в химической промышленности для выделения и очистки соединений. Сущность проведения экстракции целевого компонента А из его раствора в растворителе R чистым экстрагентом E может быть представлена схемой:



В том случае, когда процесс экстракции ведется в течение промежутка времени, достаточного для достижения состояния равновесия, концентрации экстрагируемого компонента в экстракте и рафинате – связанные величины. Их отношение – коэффициент распределения $\alpha = C(A)/C(A')$ зависит от многих факторов. При постоянной температуре и при относительно небольших концентрациях А коэффициент α можно считать постоянным.

Приготовили 1 л раствора 1,74 г ацетона в толуоле. Пробу полученного раствора объемом 300 мл встряхивали (перемешивали) длительное время с 300 мл воды. После прекращения встряхивания и полного расслаивания концентрация ацетона в верхнем слое составила 0,01 моль/л.

- А. Рассчитайте коэффициент распределения ацетона в условиях проведения эксперимента, считая воду и толуол взаимно неразстворимыми жидкостями и пренебрегая изменением объемов растворов при изменении концентрации растворенного вещества. Определите степень извлечения ацетона из толуола водой при такой однократной экстракции.
- В. В каком соотношении необходимо разделить 300 мл экстрагента (воды) при проведении двухкратной последовательной экстракции ацетона из 300 мл его раствора в толуоле, чтобы степень извлечения была максимальной? Ответ подтвердите расчетами. Вычислите концентрацию ацетона в полученном рафинате и наблюдаемую степень извлечения.
- С. Экстраполируйте данные на многократную последовательную экстракцию и запишите общее правило, в каком соотношении необходимо проводить деление объема экстрагента на отдельные пробы для достижения максимальной степени извлечения.
- Д. Рассчитайте степень извлечения, концентрацию ацетона в рафинате и концентрацию ацетона в объединенном экстракте (растворе полученном смешиванием экстрактов на последовательных стадиях экстракции) при трехкратной последовательной экстракции 300 мл толуольного раствора водой общим объемом 300 мл.

- Е. Как отмечалось выше, коэффициент распределения α можно считать постоянным при низких концентрациях распределяемого вещества. Дайте объяснение, почему в области высоких концентраций α не является постоянным. Попробуйте графически изобразить зависимость α описанного процесса экстракции от равновесной концентрации ацетона в толуоле и зависимость равновесной концентрации ацетона в водном растворе от его равновесной концентрации в толуоле.
- Ф. Коэффициент распределения изомасляной кислоты в среде вода – толуол при аналогичных концентрациях имеет близкое значение к α для ацетона. Однако графики зависимости α и равновесной концентрации кислоты в водном растворе от равновесной концентрации кислоты в толуоле принципиально отличаются от графиков аналогичных зависимостей для ацетона. Изобразите эти графики и дайте объяснение наблюдаемых отличий.
- Г. Как Вы думаете, коэффициент распределения для бензойной кислоты будет больше или меньше α для изомасляной кислоты? Ответ обоснуйте.