

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Вопросы к зачету по курсу физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

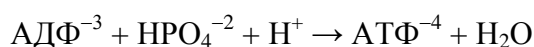
www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Вариант 1

1. Опишите возможные способы экспериментального определения энтальпии химической реакции на любых примерах.
2. Запишите выражение для расчета ΔG в равновесном адиабатическом процессе расширения n молей гелия, занимающего объем V_1 л при T_1 и 1 атм, до объема $3V_1$, если известно значение S° (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) гелия при T_1 .
3. Рассчитайте S° газообразного вещества при 298 К, если известна величина S° соответствующей жидкости при 298 К, энтальпия испарения при 298 К и температура кипения при 1 атм ($T \neq 298$ К). Для решения этой задачи используйте только приведенные данные.
4. Рассчитайте суммарную концентрацию всех частиц в плазмозаменяющем растворе «Рингера-Локка», если он обладает таким же осмотическим давлением, как и кровь человека (7.7 атм при 37°C). Как оценить, на сколько градусов изменится температура замерзания этого раствора по сравнению с температурой замерзания чистой воды.
5. Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



при 25°C и физиологическом значении $\text{pH} = 7$ составляет 30.5 кДж·моль⁻¹. Какая максимальная полезная работа может быть получена при гидролизе 18 молей АТФ⁻⁴ до АДФ⁻³? Достаточно ли данного количества работы для «обеспечения» синтеза 1 моля глюкозы в соответствии с уравнением:



если стандартная энергия Гиббса этой реакции при $\text{pH} = 7$ и 25°C равна 226 кДж·моль⁻¹? Рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции при концентрации ионов водорода, равной 1 моль·л⁻¹, а также константу равновесия.

6. На одном графике изобразите (качественно) зависимости удельной электропроводности водных растворов HCl, KOH и KCl от концентрации.

Вариант 2

1. Каким процессам соответствует стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания серина (НОСН₂СН(НН₂)СООН)?
2. В системе при постоянной температуре измерены экспериментальные зависимости энергии Гельмгольца от объема $F = f(V)$ и давления от объема $p = f(V)$ соответственно. Как из этих данных определить $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$?
3. Температурная зависимость энергии Гиббса 1 моля некоторого вещества при $p = 1$ атм описывается следующим уравнением:

$$G = aT - bT \ln T - m T^2 + c,$$

где a , b , m и c – постоянные. Запишите выражение, при помощи которого можно рассчитать изменение энтропии вещества при нагревании от T_1 до T_2 при $p = 1$ атм.

4. При добавлении хлорида калия в воду температура замерзания жидкости снижается. Объясните это явление, используя понятие химического потенциала.
5. Плотность алмаза больше плотности графита. Как нужно изменить давление в процессе получения алмаза из графита? Ответ обоснуйте.
6. Известны приведенные энергии Гиббса (Φ) при 500 К и стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) при 0 К для всех участников реакции полного окисления пропана при 500 К. Как рассчитать при 500 К константу равновесия реакции и ЭДС топливного элемента, в котором происходит окисление пропана, из этих термодинамических данных?

Вариант 3

1. На одном графике изобразите (качественно) зависимости эквивалентной электропроводности Λ водных растворов HCl, NaOH и NaCl от концентрации в степени 1/2.

2. Температурная зависимость энтропии 1 моля некоторого вещества при $p = 1$ атм описывается следующим уравнением:

$$S = a \ln T + bT + c,$$

где a , b и c – постоянные. Запишите выражение, согласно которому можно рассчитать изменение энтальпии вещества при охлаждении от T_1 до T_2 при $p = 1$ атм.

3. При 0°C в 1 м^3 воды растворяется 0.0489 м^3 кислорода при парциальном давлении 101.3 кПа . Как изменится эта величина 1) при повышении температуры, 2) при увеличении парциального давления кислорода? Какие справочные данные необходимы для расчета ?

4. Рассчитайте S° газообразного вещества при 298 К , если известно значение S° соответствующей жидкости и температура кипения при 1 атм . Если нужны дополнительные данные для решения этой задачи, укажите их.

5. Стандартная энергия Гиббса реакции полного окисления водного раствора 1 моля глюкозы при 37°C равна $-2870 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



при 37°C и физиологическом значении $\text{pH} = 7$ равна $30.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Общая эффективность превращения энергии окисления глюкозы в энергию, необходимую для синтеза АТФ, равна 40% . Достаточно ли будет 1 моля глюкозы для осуществления синтеза 38 молей АТФ, если реакцию окисления глюкозы проводить при следующих условиях: концентрация глюкозы в воде – $0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, парциальные давления кислорода и углекислого газа – 0.2 и 0.03 атм соответственно.

6. Стандартный электродный потенциал кислородного электрода при 298 К равен 0.401 В . Экспериментальные измерения концентрации кислорода в биологической ткани показали, что электродный потенциал этого электрода равен 0.386 В . Рассчитайте концентрацию кислорода в ткани.

Вариант 4

1. Вычислите стандартную энтальпию реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ при 400 К , если известны значения теплоемкостей участников реакции в интервале температур $298 - 1000 \text{ К}$:

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = a_1 + b_1T - c_1T^2;$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_2) = a_2 + b_2T - c_2T^2;$$

$$C_p(\text{H}_2) = a_3 + b_3T - c_3T^2;$$

а также стандартные энтальпии образования участников реакции при 298 К .

2. Вычислите изменение энтропии при смешении при постоянных температуре и давлении а) 1 моля азота и трех молей водорода, б) 1 моля и трех молей азота.

3. В закрытом автоклаве при постоянной температуре протекает реакция. С помощью какой термодинамической функции можно определить направление самопроизвольного процесса?

4. Изобразите на графике в координатах $p - V$ взаимное расположение изохоры, изобары, изотермы и адиабаты. Покажите, в каком процессе будет получена наибольшая работа при увеличении объема от V_1 до V_2 .

5. Изобразите диаграмму состояния воды вблизи 0°C . Какие данные необходимы для определения положения линии равновесия твердой и жидкой фазы?

6. Изобразите на одном графике зависимости удельной электропроводности от концентрации сильного и слабого электролита. Объясните ход этих зависимостей.

Вариант 5

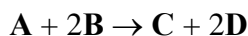
1. Изобразите на одном p - V графике изохору, изобару и адиабату. Как соотносятся между собой изменения внутренней энергии одного моля идеального газа при нагревании от T_1 до T_2 в этих процессах?

2. Айсберг массой 10^9 кг, имеющий температуру 0°C , дрейфует в Гольфстриме, где температура воды равна 20°C . Как оценить изменение энтропии окружения при полном таянии айсберга?

3. Дайте определения понятий «молярная величина» и «парциальная молярная величина» и объясните их физический смысл.

4. Запишите выражения, описывающие коллигативные свойства растворов. Укажите приближения, при которых справедливы эти формулы.

5. При исследовании газовой реакции



обнаружили, что если смешать 2.00 моль **A**, 2.00 моль **B** и 1.00 моль **D**, то в равновесной смеси при 125°C и общем давлении 1 бар будет находиться 0.8 моль **C**. Рассчитайте молярную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

6. Объясните, почему хингидронный электрод (комплекс хинона, $Q = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, и гидрохинона, $\text{QH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2$; электродная реакция: $Q + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{QH}_2$) можно использовать в pH-метрах. Какие из указанных ниже электродов в принципе также подходят для таких измерений?

Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$
MnO_4^- , $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
Mn^{2+} , H^+/MnO_2 , Pt	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+/Pt	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Вариант 6

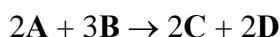
1. При сгорании фумаровой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ в бомбовом калориметре выделяется 1333 кДж на моль вещества при 298 К. Изменение какой термодинамической функции непосредственно измеряется в ходе опыта – внутренней энергии или энтальпии, и какие дополнительные данные необходимы для определения стандартной энтальпии образования фумаровой кислоты?

2. Приведите графики зависимости теплового эффекта эндотермической химической реакции от температуры, если разность суммарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ: а) меньше 0, б) больше 0, в) равна 0.

3. Известно, что давление пара несмешивающихся жидкостей описывается уравнениями $\ln p_1 = a_1 + b_1/T$ и $\ln p_2 = a_2 + b_2/T$. Зависит ли температура, при которой закипит смесь, от ее состава? Ответ поясните.

4. Какое из коллигативных свойств и почему обычно используют для определения молярных масс белков? Запишите уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления в случае неидеальных растворов полипептидов.

5. При исследовании газовой реакции



обнаружили, что если смешать 1.00 моль **A**, 2.00 моль **B** и 1.00 моль **D**, то в равновесной смеси при 250 К и общем давлении 1 бар будет находиться 0.70 моль **C**. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

6. Запишите схему топливного элемента, в котором происходит окисление метанола. Как рассчитать ЭДС этого топливного элемента из термодимических данных?

Вариант 7

1. Изобразите схематически на графике температурную зависимость теплоемкости твердого вещества. Какими аналитическими зависимостями можно аппроксимировать различные участки этой кривой? Зависит ли теплоемкость от давления?

2. Мощность тепловыделения маленькой рептилии составляет 0.45 Вт. Как рассчитать увеличение энтропия окружения за счет жизнедеятельности рептилии в течение месяца ($T = 290$ К).

3. Изобразите схематично диаграмму состояния воды. Объясните с ее помощью, какие изменения будет претерпевать система при движении выбранной фигуративной точки.

4. Объясните, как рассчитать максимальную и максимальную полезную работу, которую можно получить при превращении глюкозы в молочную кислоту $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ и при окислении до CO_2 . Какие справочные данные необходимы для расчета?

5. При 50°C количество нативной формы рибофлавина в n раз превышает количество денатурированной, а при 100°C – в m раз. Как с помощью этих данных рассчитать: а) энтальпию реакции денатурации рибофлавина; б) равновесный состав смеси при 75°C?

6. Известны стандартные электродные потенциалы полуэлементов НАД^+ , H^+ , $\text{НАДН} / \text{Pt}$ и H^+ / O_2 , Pt при стандартных условиях, принятых в физической химии. Предложите гальванический элемент, в котором можно исследовать окисление НАДН в НАД^+ , и покажите, как рассчитать ЭДС такого элемента при стандартных условиях, принятых в физической химии и биохимии.

Вариант 8

1. Две кристаллические модификации биологически активного вещества (X_1 и X_2) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов одинаковой концентрации равны, а энтальпия растворения $\Delta H_1 < \Delta H_2$. Какая из модификаций этого вещества имеет большую энтальпию образования?

2. При кристаллизации переохлажденной воды ниже температуры плавления энтропия системы уменьшается, хотя процесс идет самопроизвольно. Объясните, не находится ли этот факт в противоречии со вторым законом термодинамики.

3. Сформулируйте критерии самопроизвольности процесса при а) $p = \text{const}$, б) $V = \text{const}$. Запишите условия фазового равновесия для случаев а) и б).

4. Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах ниже их температур кипения. В этом случае перегонку таких веществ проводят в вакууме. Дайте физико-химическое обоснование этого метода.

5. При некоторой температуре T_1 количество нативной формы белка в равновесной смеси в k раз превышает количество денатурированной формы. Какие термодинамические функции необходимо знать, чтобы рассчитать температуру, при которой количества обеих форм станут одинаковыми?

6. Объясните, как будут (если будут) изменяться электродные потенциалы записанных ниже полуреакций при а) уменьшении давления кислорода в 10 раз; б) увеличении рН на одну единицу:

- 1) $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2 H_2O$;
- 2) Аденодоксин (Fe^{3+}) + e \rightarrow Аденодоксин (Fe^{2+});
- 3) Ацетоацетил-СоА + $2H^+$ + $2e \rightarrow \beta$ -Оксибутирил-СоА.