

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ – ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

1. Понятие «изоморфизм» («неограниченный изоморфизм»), условия неограниченного изоморфизма. $T\text{-}x$ -диаграмма плавкости изоморфной бинарной системы – фазовые поля, линии и особые точки, применение правила фаз Гиббса и правила рычага (проиллюстрируйте на примере).
2. $T\text{-}x$ -диаграммы плавкости бинарных систем: возможные фазовые равновесия и их выражение на диаграмме, применение правила фаз Гиббса. Шесть основных классов трёхфазных равновесий с участием твёрдых и жидких фаз (наименования, схемы).
3. Эвтектическое равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите эвтектическое равновесие на диаграммах, приведённых в справочнике (2 – 3 примера), дайте необходимые пояснения.
4. Перитектическое равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите перитектическое равновесие на диаграммах, приведённых в справочнике (2 – 3 примера), дайте необходимые пояснения.
5. Монотектическое равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите монотектическое равновесие на диаграммах, приведённых в справочнике, дайте необходимые пояснения.
6. Синтетическое равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите пример синтетического равновесия на диаграмме, дайте необходимые пояснения.
7. Эвтектоидное равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите пример эвтектоидного равновесия на диаграмме, дайте необходимые пояснения.
8. Перитектоидное равновесие в бинарной системе: определение, схема порядка фаз, фазовая реакция, протекающая при нагревании или охлаждении, число степеней свободы. Покажите пример перитектоидного равновесия на диаграмме, дайте необходимые пояснения.
9. $T\text{-}x$ -диаграмма плавкости бинарной системы с устойчивым химическим соединением, плавящимся конгруэнтно. Понятие конгруэнтного фазового превращения. Дистектическая точка (дистектика), её положение на диаграмме. Определение химической формулы устойчивого соединения (покажите на примере из справочника).
10. $T\text{-}x$ -диаграмма плавкости бинарной системы с неустойчивым химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно. Определение химической

формулы соединения. Дайте необходимые пояснения на примере подходящей диаграммы из справочника.

11. Правило рычага – формулировка, вывод, применение. Проиллюстрируйте применение правила рычага на примере диаграммы плавкости бинарной системы (диаграмму выберите в справочнике).
12. Уравнение Шредера (в интегральной форме), условия его применимости. Кривые свободного (спонтанного) охлаждения, их ход в случаях, когда из двухкомпонентного расплава кристаллизуется одна твёрдая фаза или две твёрдые фазы одновременно. Треугольник Таммана.
13. Описание равновесной кристаллизации при изобарном охлаждении бинарной закрытой системы: поля первичной кристаллизации, путь процесса на T - x -диаграмме, кривые охлаждения, правило рычага. Дайте необходимые пояснения на примере диаграммы плавкости бинарной системы (диаграмму выберите в справочнике).
14. T - x -диаграмма плавкости бинарной системы «А–В» характеризуется следующими особенностями:
 - неограниченная взаимная растворимость компонентов в расплавленном состоянии;
 - очень малая взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии;
 - температура плавления компонента А меньше температуры плавления, компонента В;
 - образуется твердая фаза устойчивого химического соединения стехиометрического состава AB_2 (*возможны другие варианты формулы*), участвующая в эвтектических равновесиях с фазой твердого А и с фазой твердого В;
 - температура конгруэнтного плавления соединения AB_2 находится в интервале между температурами плавления А и В.Изобразите схематически описанную выше T - x -диаграмму плавкости системы «А–В», подпишите все фазовые поля, назовите линии и особые точки. Рассчитайте число степеней свободы для всех вариантов фазового равновесия, показанных на диаграмме.
15. T - x -диаграмма плавкости бинарной системы «А–В» характеризуется следующими особенностями:
 - неограниченная взаимная растворимость компонентов в расплавленном состоянии;
 - очень малая взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии;
 - температура плавления компонента А больше температуры плавления компонента В;
 - в системе образуется неустойчивое химическое соединение состава A_3B (*возможны другие варианты формулы*), разлагающееся по перитектической реакции на твёрдую фазу А и расплав;
 - твердая фаза химического соединения состава A_3B участвует в эвтектическом равновесии с фазой твердого В.Изобразите схематически описанную выше T - x -диаграмму плавкости

системы «А–В», подпишите все фазовые поля, назовите линии и особые точки. Рассчитайте число степеней свободы для всех вариантов фазового равновесия, показанных на диаграмме.

16. T - x -диаграмма плавкости бинарной системы «А–В» характеризуется следующими особенностями:
- ограниченная взаимная растворимость компонентов в расплавленном состоянии;
 - очень малая взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии;
 - температура плавления компонента А больше температуры плавления компонента В;
 - в системе образуется неустойчивое химическое соединение состава A_2B (*возможны другие варианты формулы*), разлагающееся по синтетической реакции;
 - твердая фаза химического соединения состава A_2B участвует в эвтектических равновесиях с фазой твердого А и с фазой твёрдого В.
- Изобразите схематически описанную выше T - x -диаграмму плавкости системы «А–В», подпишите все фазовые поля, назовите линии и особые точки. Рассчитайте число степеней свободы для всех вариантов фазового равновесия, показанных на диаграмме.
17. Приведите пример бинарной системы, имеющей диаграмму плавкости с одной эвтектикой (систему выберите в справочнике). Изобразите схематически эту диаграмму, запишите обозначения фазовых областей, и наименования линий. Покажите на диаграмме путь равновесной кристаллизации (изменение составов фаз) для расплава с содержанием одного из компонентов 30%. Укажите точки начала и окончания фазовых превращений и состояние системы на каждом участке процесса, изобразите схематически соответствующую кривую свободного охлаждения, объясните её вид. Треугольник Таммана, условия его получения.
18. Как по диаграмме плавкости системы с одной эвтектикой можно оценить значения теплоты плавления компонентов системы? Приведите пример соответствующей системы, запишите и назовите используемое уравнение, получите выражение для теплоты плавления. Назовите все используемые допущения.
19. По приведённой в справочнике диаграмме плавкости системы Al – Si (рис. 28.14, стр.40) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Изобразите на диаграмме путь равновесной кристаллизации (изменение составов фаз) расплава с концентрацией 20 масс.% алюминия. Укажите температуры начала и окончания фазовых превращений, а также фазовый состав системы на каждом участке. Изобразите схематически соответствующую кривую охлаждения.
20. По приведённой в справочнике диаграмме плавкости системы $H_2O - HNO_3$ (рис.28.21, стр.41) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Если в системе образуются

химические соединения, укажите их формулы и дайте их краткую характеристику.

21. По приведённой в справочнике диаграмме плавкости системы LiCl – NaCl (рис. 28.10, стр. 39) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Изобразите схематически на диаграмме путь процесса (изменение составов фаз) при изобарном (давление 1атм) нагревании от 300°C до 800°C раствора с концентрацией 70 мольн.% NaCl.
22. По приведённой в справочнике Т-х-диаграмме плавкости системы Na – K для давления $P=1$ атм (рис. 28.22, стр.41) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Если в системе образуются химические соединения, укажите их формулы и дайте их краткую характеристику. Изобразите на диаграмме путь равновесной кристаллизации (изменение составов фаз) расплава с концентрацией натрия 20 мольн%. Укажите температуры начала и окончания фазовых превращений, а также фазовый состав системы на каждом участке. Изобразите схематически соответствующую кривую охлаждения.
23. По приведённой в справочнике диаграмме плавкости системы Ag – Sb (рис.28.25, стр.42) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Если в системе образуются химические соединения, укажите их формулы и дайте их краткую характеристику. Изобразите на диаграмме путь равновесной кристаллизации (изменение составов фаз) расплава с концентрацией 30 масс% серебра. Укажите температуры начала и окончания фазовых превращений, а также фазовый состав системы на каждом участке. Изобразите схематически соответствующую кривую охлаждения.
24. По приведённой в справочнике диаграмме плавкости системы KBr–CuBr (рис. 28.23, стр. 41) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Если в системе образуются химические соединения, укажите их формулы и дайте их краткую характеристику. Изобразите на диаграмме путь равновесной кристаллизации (изменение составов фаз) при медленном изобарном (давление 1атм) охлаждении от 700°C до 100°C расплава с концентрацией 20 мольн.% CuBr.
25. По приведённой в справочнике Т-х-диаграмме плавкости системы Co–Bi (рис. 28.15, стр.40) опишите все фазовые поля, указав вид и число равновесных фаз и число степеней свободы. Изобразите на диаграмме путь процесса (изменение составов фаз) при медленном охлаждении расплава с концентрацией 20 масс% Bi от 1500 °C до 200 °C. Укажите температуры начала и окончания фазовых превращений, а также фазовый состав системы на каждом участке.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

26. Сильные и слабые электролиты. Истинные и потенциальные электролиты. Количественные характеристики электролитической диссоциации: степень диссоциации, эмпирическая (концентрационная) константа диссоциации, термодинамическая константа диссоциации. Зависимость степени диссоциации электролита от концентрации, температуры, природы растворителя.
27. Термодинамическая константа диссоциации и степень диссоциации электролита в растворе, зависимость этих характеристик от различных факторов. Изменяется ли (и если да, то как) названные величины для уксусной кислоты в водном растворе, если в раствор добавить ацетат натрия (CH_3COONa) – сильный электролит? Приведите обоснование ответа.
28. Константа диссоциации и степень диссоциации слабого электролита в растворе. Изменяется ли (и если да, то как) термодинамическая константа диссоциации и степень диссоциации бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в водном растворе, если в раствор ввести сильную кислоту? Дайте обоснованный ответ.
29. Вывод и анализ выражения закона разведения Оствальда для электролита валентного типа «1-1». Влияние концентрации и температуры на константу диссоциации и степень диссоциации слабых электролитов.
30. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Константа диссоциации, степень диссоциации. Назовите основные причины, вызывающие диссоциацию растворенных веществ на ионы в растворе. От каких факторов зависит степень диссоциации?
31. Особенности выбора стандартного состояния электролита в растворе. Активность и коэффициент активности электролита. Связь между активностью электролита и средними ионными: моляльностью, активностью и коэффициентом активности для электролита валентного типа «(дан тип)».
32. Запишите определительные уравнения для средних ионных величин: коэффициента активности, активности, моляльности. Как связана средняя ионная активность с моляльной концентрацией раствора и активностью электролита. Поясните соответствующие выражения на примере электролита валентного типа «(дан тип)».
33. Растворы сильных электролитов. Основные положения теории Дебая–Хюкеля. Зависимость логарифма среднего ионного коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора в разбавленных и концентрированных растворах сильных электролитов (сравнение экспериментальных данных и результатов расчёта по теории Дебая–Хюкеля).
34. Основные положения теории Дебая–Хюкеля. Зависимость логарифма

коэффициента активности иона от корня квадратного из ионной силы раствора. Уравнения для логарифма среднего ионного коэффициента активности согласно трём приближениям теории Дебая–Хюккеля. Предельный закон Дебая–Хюккеля, уравнение Гюнтерберга, Пределы их применимости для водных растворов при температуре 25°С.

35. Правило ионной силы раствора. Предельный закон Дебая–Хюккеля как теоретическое обоснование этого правила. В какой области концентраций им можно пользоваться? Изобразите схематически график зависимости, соответствующей предельному закону в сравнении с реальными данными для произвольного электролита.
36. Приведите уравнения, описывающие зависимость среднего ионного коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора согласно трем приближениям теории Дебая–Хюккеля. Приведите схематически соответствующие графики для каждого из приближений и сопоставьте их с реальной зависимостью, построенной на основании экспериментальных данных.
37. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых соединений. Изменяется ли (и если да, то как) произведение растворимости и растворимость малорастворимой соли, если в водный раствор этого соединения ввести посторонний сильный электролит, не имеющий общих ионов с малорастворимой солью? Приведите пример и обоснование ответа.
38. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых соединений. Изменяется ли (и если да, то как) произведение растворимости и растворимость малорастворимой соли, если в водный раствор этого соединения ввести сильный электролит, имеющий общий катион (*вариант: «анион»*) с малорастворимой солью? Приведите пример и обоснование ответа.
39. Растворимость малорастворимых электролитов. Приведите выражение для произведения растворимости соединения АВ (*дан конкретный электролит*). Каким образом изменяется растворимость этой малорастворимой соли при добавлении в раствор индифферентного электролита (*т.е. электролита не имеющего общих ионов с малорастворимой солью*)? Дайте обоснованный ответ.
40. Ионная сила раствора. Влияние посторонних электролитов на средний ионный коэффициент активности данного сильного электролита. Правило ионной силы Льюиса–Рендала, область его применимости. Расчёт коэффициента активности данного сильного электролита в разбавленном растворе нескольких сильных электролитов.
41. Проводники электрического тока I и II рода. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости, связь между ними. Зависимость удельной и эквивалентной электрических проводимостей раствора от концентрации.
42. Вывод закона разведения Оствальда для слабого электролита, молекулы которого диссоциируют на два иона в разбавленном растворе. Константа

электролитической диссоциации, степень диссоциации. Запишите полученное уравнение с использованием величины эквивалентной электропроводности.

43. Измерение электрической проводимости как метод исследования термодинамических свойств растворов электролитов и ионных равновесий. Определение степени диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов в растворах.
44. Измерение электрической проводимости как метод определения термодинамических свойств растворов слабых электролитов: ΔG° , ΔH° , ΔS° диссоциации.
45. Что означает термин «удельная электрическая проводимость»? Какова размерность этой величины? Нарисуйте схематически (с приблизительным соблюдением соотношения величин) график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации (в широком диапазоне концентраций) для водных растворов (*даны конкретные электролиты*). Объясните вид представленной зависимости в области малых, средних и высоких концентраций.
46. Молярная и эквивалентная электропроводности растворов электролитов. Связь эквивалентной электрической проводимости со скоростями движения и подвижностями ионов. Коэффициент электрической проводимости.
47. Молярная и эквивалентная электропроводности растворов электролитов, их зависимость от концентрации (при $T=const$) для сильных и слабых электролитов. Предельная электропроводность раствора электролита, уравнение квадратного корня Кольрауша. Расчёт степени диссоциации слабого электролита по данным об электропроводности раствора.
48. Как на основании экспериментальных данных об электрической проводимости раствора слабого электролита рассчитать эффективную теплоту его диссоциации? Укажите основные этапы этого расчета, приведите соответствующие расчетные формулы.
49. Имеются данные о зависимости электропроводности раствора от концентрации электролита. Какие графические зависимости необходимо построить, чтобы получить ответ на вопрос – является данный электролит сильным или слабым? Какие характеристики растворов электролитов при этом могут быть определены?
50. Приведите аналитические выражения двух законов Кольрауша: уравнения квадратного корня и закона независимого движения ионов. Для каких электролитов (слабых и/или сильных) и при каких условиях справедливы эти выражения?
51. Предельная электрическая проводимость растворов электролитов при бесконечном разведении. Закон независимости движения ионов. Расположите перечисленные системы в порядке возрастания эквивалентной электрической проводимости водных растворов при бесконечном разведении и температуре 25°C: (*дан ряд водных растворов*

электролитов). Приведите обоснование ответа.

52. Методы определения эквивалентной электрической проводимости растворов слабых и сильных электролитов при бесконечном разведении.
53. Расчёт степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита по данным об электрической проводимости растворов. Метод Крауса–Брея.
54. Скорость движения и подвижность иона. Влияние природы иона и природы растворителя на подвижность иона во внешнем электрическом поле. Уравнение Стокса. Связь предельной эквивалентной электрической проводимости иона с его подвижностью.
55. Зависимость скорости движения и подвижности иона от его заряда и размеров (радиуса). Кристаллографический радиус иона Li^+ меньше, чем иона K^+ . Какой из ионов дает больший вклад в электропроводность водных растворов хлоридов солей этих металлов при бесконечном разведении при одной и той же температуре? Для обоснования ответа приведите уравнения, связывающие между собой названные величины. (возможно указание и других ионов)
56. Числа переноса и подвижности ионов в растворе электролита, их связь с электрической проводимостью ионов. Сравните предельные числа переноса катиона и аниона в водном растворе ... (дан конкретный бинарный электролит). Эстафетный механизм переноса электрического тока ионами гидроксония и гидроксила.
57. Как по данным об электрической проводимости растворов сильных электролитов определить эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении для раствора слабого электролита в том же растворителе? Какой закон лежит в основе метода определения? Проиллюстрируйте процедуру расчета каким-либо произвольным примером.
58. Толкование эффектов ион-ионного взаимодействия (торможения) в растворе в терминах ионной атмосферы. Опыты (эффекты) Вина и Дебая–Фалькенхагена.
59. Зависимость предельной электропроводности растворов электролитов от температуры. Правило Вальдена–Писсаржевского, особенности его применения, обоснование соответствующего выражения в терминах теории Стокса.

ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

60. Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Обратимые электроды и обратимые гальванические элементы. Классификация гальванических элементов. Условная запись правильно разомкнутого гальванического элемента. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

61. Принципиальная схема, иллюстрирующая возникновение ЭДС гальванического элемента. Поверхностный потенциал фазы и внутренний потенциал фазы. Вольта-потенциал и Гальвани-потенциал. Диффузионный скачок потенциала, причина его возникновения, способ его существенного уменьшения, применяемый на практике.
62. Водородный электрод. Условный электродный потенциал по водородной шкале (определение). Связь ЭДС гальванического элемента с условными электродными потенциалами. Термины «катод» и «анод» в применении к электродам гальванического элемента (определения).
63. Классификация электродов, примеры электродов с уравнениями электродных полуреакций. Стандартные электродные потенциалы по водородной шкале. Уравнение Нернста для электродного потенциала (общий вид и конкретное выражение на примере одного из электродов).
64. Газовые электроды, водородный электрод. Вывод и анализ уравнения, выражающего зависимость потенциала водородного электрода от активности ионов H^+ и давления молекулярного водорода. Стандартный потенциал водородного электрода.
65. Водородный электрод. Условная шкала электродных потенциалов. Уравнение Нернста для потенциала водородного электрода. Зависимость потенциала электрода от pH раствора и давления молекулярного водорода.
66. Химические гальванические элементы, понятие и примеры. Зависимость ЭДС от активностей участников электрохимической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Вывод и анализ уравнения Нернста (общий вид уравнения и его анализ на конкретном примере).
67. Элемент Даниэля–Якоби. Приведите уравнение реакции, протекающей в данном элементе. Уравнение Нернста, связь ЭДС с концентрациями потенциал-определяющих ионов.
68. Классификация электродов. Окислительно-восстановительные электроды, потенциал которых не зависит от концентрации ионов водорода. Приведите пример, электродную реакцию и уравнение Нернста для расчёта потенциала электрода указанного типа.
69. Электроды первого рода. Примеры. Вывод и анализ уравнения, связывающего потенциал электрода с активностями потенциал-определяющих ионов.
70. Электроды первого рода, обратимые по катиону: определение, примеры, уравнение, связывающее потенциал электрода с активностями веществ, участников электродной полуреакции (уравнение Нернста). Амальгамные электроды.
71. Приведите пример электрода второго рода. Запишите электродную реакцию и уравнение Нернста для выбранного электрода. Влияние концентрации потенциалопределяющих ионов на потенциал электрода.
72. Хлоридсеребряный электрод. Вид уравнения Нернста для расчёта его потенциала. Область применения хлоридсеребряного электрода.
73. Каломельный электрод, его конструктивные особенности. Вид уравнения

Нернста для расчёта его потенциала. Область применения каломельного электрода.

74. Газовые электроды, примеры, конструктивные особенности. Вид уравнения Нернста для электродного потенциала. Зависимость потенциала газового электрода от давления соответствующего газа (рассмотрите на примерах двух газовых электродов).
75. Окислительно-восстановительные электроды: определение, примеры, электродные полуреакции. Вид и анализ уравнения Нернста для электродов данного типа (покажите на примерах).
76. Окислительно-восстановительные («Ox-Red») электроды. Приведите пример Ox-Red-электрода, потенциал которого зависит от pH раствора. Запишите электродную реакцию и уравнение Нернста, назовите все используемые величины.
77. Химические гальванические элементы. Приведите пример гальванического элемента, составленного из электродов первого и второго рода, электрохимическая цепь без жидкостных соединений – «без переноса». (вариант: с жидкостным соединением – «с переносом».) Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей при включении данного гальванического элемента во внешнюю цепь.
78. Химические гальванические элементы. Приведите пример элемента, составленного из газового электрода и электрода первого рода, электрохимическая цепь с жидкостным соединением – «с переносом». Запишите уравнения электродных полуреакций, уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей в элементе, и уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента. Как зависит ЭДС данного элемента от давления газа, участвующего в реакции?
79. Химические цепи с переносом. Приведите пример гальванического элемента, составленного из газового и окислительно-восстановительного электродов. Запишите уравнение Нернста для ЭДС этого гальванического элемента. Проанализируйте влияние pH раствора на ЭДС элемента.
80. Приведите пример химического гальванического элемента, составленного из газового электрода и электрода второго рода, электрохимическая цепь без жидкостных соединений – «без переноса». Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение химической реакции, протекающей в этом элементе.
81. Химические цепи без переноса (приведите пример). Зависимость ЭДС химических цепей без переноса от активностей потенциалопределяющих ионов и электролита в растворе.
82. Концентрационные гальванические элементы, составленные из двух электродов первого рода, электрохимическая цепь с переносом. Уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента. Дайте обоснование приведенного уравнения.
83. Концентрационные гальванические элементы. Приведите пример

концентрационного гальванического элемента, составленного из двух электродов второго рода. Как определить полярность электродов данного элемента? Запишите уравнение Нернста для представленного элемента и дайте необходимые пояснения.

84. Концентрационные цепи без переноса (приведите пример). Для произвольно выбранного концентрационного элемента названного типа приведите условную запись и уравнения процессов, протекающих на электродах. Вид уравнения Нернста для ЭДС этого элемента.
85. Классификация гальванических элементов. Примеры концентрационных цепей (с переносом, без переноса). Уравнение Нернста для гальванического элемента, составленного из двух амальгамных электродов. Определение полярности электродов.
86. Химические гальванические элементы, основные типы, примеры. Применение измерений ЭДС для определения тепловых эффектов и энтропий химических реакций, самопроизвольно протекающих в гальванических элементах.
87. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры. Определение изменения термодинамических функций окислительно-восстановительных реакций потенциометрическим методом. Проиллюстрируйте процедуру расчета на произвольном примере.
88. Электрохимическая форма уравнения Гиббса-Гельмгольца, вывод и анализ уравнения. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры. Температурный коэффициент ЭДС и его связь с энтропией химической реакции в гальваническом элементе.
89. Предложите гальванический элемент, с помощью которого возможно определить средний ионный коэффициент активности соли АВ (*дан конкретный сильный электролит*) в водном растворе. Получите выражение для расчета коэффициента активности.
90. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно определить pH исследуемого раствора. Запишите уравнение Нернста для каждого из электродов электрохимической цепи. Получите уравнение для расчета pH раствора.
91. Составьте гальванический элемент, по измеренной ЭДС которого возможно определить парциальное давление азота в азот-водородной газовой смеси, находящейся под общим давлением P (идеальная газовая смесь). Запишите уравнение Нернста для используемого гальванического элемента, назовите все входящие в него величины.
92. Применение измерений ЭДС гальванических элементов для определения констант равновесия окислительно-восстановительных химических реакций. Поясните на конкретном примере.
93. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно определить ионное произведение воды. Запишите выражения, позволяющие рассчитать ионное произведение воды по данным предложенного гальванического элемента.

94. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно определить произведение растворимости малорастворимой соли АВ (дан конкретный электролит) в воде. Запишите выражения, позволяющие рассчитать произведение растворимости названной соли по данным предложенного гальванического элемента.
95. Нормальный (насыщенный) элемент Вестона. Схема устройства данного элемента. Электродные полуреакции, уравнение самопроизвольной реакции, уравнение Нернста. Применение данного элемента.
96. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно определить ΔG° , ΔH° , ΔS° для реакции (*дано уравнение*). Какие данные необходимо получить для расчета указанных термодинамических функций?
97. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно экспериментально определить термодинамическую константу равновесия реакции: (*дано уравнение*). Запишите выражение для расчета константы равновесия и назовите все входящие в него величины.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

98. Дайте определение скорости гомогенной химической реакции. От каких факторов зависит эта величина? Константа скорости реакции, ее размерность. Каким образом скорость реакции (*дано уравнение реакции*), выраженная по (*дан реагент*), связана со скоростями этой реакции, определенными по другим реагентам? Инвариантная скорость химической реакции.
99. Скорость гомогенной химической реакции, закон действующих масс. Константа скорости гомогенной реакции, размерность константы скорости. Зависит ли константа скорости от концентрации реагентов и температуры и если да, то каким образом? Приведите соответствующие математические выражения.
100. Основные постулаты и принципы химической кинетики. Их использование при составлении кинетических уравнений (покажите на примерах).
101. Кинетика односторонней гомогенной реакции второго порядка $A + B \rightarrow P$ (концентрации А и В в момент начала реакции одинаковы). Изобразите кинетическую кривую для исходного вещества. Чему равен тангенс угла наклона касательной к кривой по отношению к оси абсцисс? Укажите координаты, в которых зависимость, соответствующая кинетической кривой, линеаризуется.
102. 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?

103. Приведите на одном графике кинетические кривые односторонних гомогенных реакций нулевого, первого и второго порядков при численно совпадающих константах скорости и одинаковых начальных концентрациях c_0 реагентов ($c_0 < 1$ моль/л). Для какой из этих реакций снижение концентрации до величины в четыре раза меньшей первоначальной произойдет быстрее (за меньший промежуток времени)?
104. Дайте определение термина "время полупревращения". Выведите уравнение для расчёта времени половинного превращения $t_{1/2}$ для односторонних гомогенных реакций первого и второго порядков, считая, что концентрации исходных веществ одинаковы. Сравните времена полупревращения названных реакций при численно совпадающих константах скорости.
105. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетического уравнения односторонней гомогенной реакции первого порядка, протекающей при постоянных температуре и объеме. Назовите величины, входящие в эти уравнения. Выведите выражение для времени полупревращения исходного вещества в данной реакции.
106. Вывод кинетического уравнения необратимой гомогенной реакции первого порядка, протекающей при постоянных температуре и объеме. Изобразите схематически кинетические кривые для исходного вещества и продукта реакции, а также приведите математические выражения, описывающие ход этих кривых. Запишите выражение для времени полупревращения реагента.
107. Дифференциальная и интегральная формы кинетического уравнения необратимой гомогенной реакции первого порядка. Изобразите схематически кинетические кривые для исходного вещества и продукта реакции. Период полупревращения реагента в реакции первого порядка.
108. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетического уравнения односторонней гомогенной реакции второго порядка « $A + B \rightarrow$ продукты», протекающей при постоянных температуре и объеме. Концентрации реагирующих веществ А и В в момент начала реакции одинаковы. Назовите величины, входящие в эти уравнения. Как зависит время полупревращения реагента в этой реакции от его начальной концентрации? Получите выражение для времени полупревращения.
109. Необратимые гомогенные реакции второго порядка « $A + B \rightarrow$ продукты» с равными начальными концентрациями реагентов. Вывод интегральной формы кинетического уравнения. Кинетическая кривая концентрации реагента, её уравнение и координаты линеаризации. Определение константы скорости реакции из экспериментальных данных (аналитический и графический методы).
110. Односторонние реакции второго порядка вида « $A + B \rightarrow$ продукты». Кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах при неодинаковых начальных концентрациях реагентов А и В. Времена полупревращения реагентов.

111. Графическая и аналитическая формы кинетической кривой для реакции второго порядка « $A + B \rightarrow$ продукты» с равными начальными концентрациями реагентов. Каков смысл тангенса угла наклона касательной, проведенной к кинетической кривой в заданный момент времени. Как должны быть изменены координаты графика, чтобы зависимость, отвечающая кинетической кривой, приняла вид прямой линии?
112. Вывод и анализ кинетического уравнения для необратимой гомогенной реакции 3-го порядка « $A + B + C \rightarrow$ продукты», протекающей при постоянных температуре и объёме, для случая, когда концентрации исходных веществ одинаковы. Изобразите схематически кинетические кривые для исходного вещества и продукта реакции.
113. Реакции 3-го порядка вида « $A + B + C \rightarrow$ продукты» с равными начальными концентрациями реагентов. Кинетическое уравнение в дифференциальной и интегральной формах. Линеаризация кинетической кривой, определение величины константы скорости реакции.
114. Односторонние реакции нулевого порядка. Вывод уравнения для расчета константы скорости реакции. Определение константы скорости из экспериментальных данных (графический метод).
115. Необратимые реакции нулевого порядка. Зависимость скорости и концентрации исходного реагента от продолжительности реакции. Период полупревращения.
116. Интегральные методы нахождения порядка реакции. Для одного из методов укажите необходимые исходные данные и основные этапы определения порядка реакции. Какой порядок определяется этим методом – «концентрационный» или «временной»?
117. Метод Оствальда–Нойеса: исходные данные, вывод основного уравнения, получаемый результат.
118. Для определения порядка реакции её кинетическое уравнение должно быть предварительно формально приведено к виду $-\frac{dc}{dt} = kc^n$. Какие практические приемы (условия проведения опыта) позволяют сделать это применительно к односторонней гомогенной реакции для определения частного порядка или полного (общего) порядка? Приведите обоснование названных приёмов.
119. Метод избытка (изоляции) Оствальда и его применение для определения частных порядков реакции. Дифференциальный метод определения порядка реакции.
120. Дифференциальный метод определения порядка реакции: исходные данные и основные этапы нахождения порядка реакции. Какой порядок определяется этим методом – «концентрационный» или «временной»?
121. Методы определения порядка химической реакции. Рассмотрите дифференциальный метод определения порядка реакции. Временной и концентрационный порядки реакции, методы их определения. На какие

процессы, протекающие в реакционной системе, указывает несовпадение временного и концентрационного порядков?

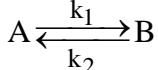
122. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа, соответствующее уравнение и ограничения его применимости. Температурный коэффициент константы скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа).
123. Влияние температуры на скорость химической реакции, уравнение Аррениуса. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя из экспериментальных данных.
124. Влияние температуры на скорость химических реакций, уравнение Аррениуса. Энергетическая диаграмма акта химического взаимодействия. Физический смысл энергии активации реакции.
125. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Какой минимум экспериментальных данных необходим для расчета энергии активации реакции? Как можно получить эти данные? Назовите основные этапы расчета энергии активации из этих данных.
126. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Приведите дифференциальную форму и интегральные формы соответствующего уравнения. Расчет энергии активации реакции на основе экспериментальных данных.
127. Влияние температуры на скорость химической реакции. Эмпирическое правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент константы скорости реакции. Укажите ограничения в применимости этого уравнения. Получите выражение, устанавливающее связь коэффициента Вант-Гоффа с эффективной энергией активации химической реакции в интервале температур $T_1 - T_2$.
128. Дайте определение понятия «энергия активации». Энергетическая диаграмма химической реакции. Представьте схематически в Аррениусовых координатах температурные зависимости констант скорости для двух реакций, если энергия активации первой реакции меньше, чем энергия активации второй реакции, а при некоторой температуре T_1 константы скорости обеих реакций совпадают.
129. Энергия активации химической реакции. Графические и аналитические методы расчета энергии активации на основании данных о зависимости константы скорости реакции от температуры.
130. При некоторой температуре T_1 константы скорости двух необратимых реакций практически одинаковы. Будут ли различаться (и если да, то как?) константы скорости этих реакций при температуре $T_2 > T_1$, если энергия активации первой реакции больше, чем энергия активации второй реакции. Приведите обоснованный ответ и графическую иллюстрацию.
131. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Экспоненциальная форма уравнения Аррениуса. Представьте схематически в Аррениусовых координатах температурные зависимости констант

скорости для двух реакций, энергии активации которых одинаковы, а предэкспоненциальный множитель первой реакции больше чем второй. Приведите обоснование построения.

132. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергетическая диаграмма хода реакции, энергия активации реакции. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах.

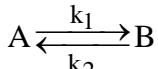
133. Принцип независимости протекания элементарных реакций (стадий). Обратимые реакции первого порядка, система дифференциальных уравнений, описывающих скорости элементарных стадий и процесса в целом. Кинетические кривые для исходного вещества и продукта реакции для случая, когда константа равновесия обратимой реакции $K_c > 1$.

134. Приведите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающую обратимую гомогенную реакцию первого порядка



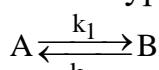
с константами скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 соответственно. Изобразите соответствующие кинетические кривые для случая $k_1 < k_2$ (вариант: $k_1 > k_2$) и запишите выражение для расчета константы равновесия реакции через равновесные концентрации. Дайте необходимые пояснения.

135. Запишите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающих обратимую гомогенную реакцию первого порядка



с константами скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 соответственно. Приведите схематическое изображение соответствующих кинетических кривых для случая $k_1 = k_2$. Какие экспериментальные данные необходимы для определения каждой из констант скорости реакции?

136. Вывод и анализ кинетического уравнения обратимой двусторонней



реакции первого порядка. Вычисление констант скорости прямой и обратной реакции. Кинетические кривые для исходного вещества и продукта реакции при различных соотношениях констант скорости.

137. Параллельные химические реакции. Запишите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающую параллельные гомогенные реакции первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} D$. Вывод и анализ кинетических уравнений. Определение констант скорости k_1 и k_2 . Чем определяется соотношение концентраций продуктов реакции, если в момент ее начала в системе присутствовало только вещество A?

138. Необратимая реакция первого порядка, протекает одновременно по двум направлениям: $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} D$. Изобразите схематически на одном графике кинетические кривые для всех участников процесса для случая, когда $k_1 \approx 2k_2$ (возможно иное соотношение констант скорости).

Поясните, в каком соотношении будут находиться количества продуктов реакции по ее завершении. Приведите соответствующие кинетические уравнения.

139. Последовательные реакции первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Кинетические уравнения и кинетические кривые для исходного реагента, промежуточного вещества и продукта реакции. Как связаны между собой время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества, и время, соответствующее точке перегиба на кривой изменения концентрации продукта реакции со временем?
140. Запишите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающую последовательную гомогенную реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ с константами скорости k_1 и k_2 соответственно. Приведите схематическое изображение соответствующих кинетических кривых для случая $k_1 >> k_2$. Зависимость максимальной концентрации промежуточного вещества B от соотношения констант скорости k_1 и k_2 .
141. Последовательные реакции первого порядка. Кинетические уравнения и кинетические кривые для исходного вещества, промежуточного реагента и продукта реакции.
142. Изложите основной принцип метода квазистационарных концентраций. Для каких химических реакций он применяется и с какой целью? Какой режим протекания реакции называется стационарным?

ТЕОРИИ КИНЕТИКИ, ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

143. Приведите уравнения для расчета константы скорости и предэкспоненциального множителя для бимолекулярной реакции « $A+A \rightarrow$ продукты» по теории активных соударений (ТАС). Какими данными необходимо располагать для этого расчета? Какой поправочный коэффициент вводится в теоретическое уравнение для согласования опытных и рассчитанных в рамках ТАС величин константы скорости реакции?
144. Изложите основные положения и этапы вывода кинетического уравнения для скорости реакции по теории активных соударений (ТАС). Приведите уравнения теории для случая взаимодействия двух одинаковых молекул (« $2A \rightarrow$ продукты») и назовите входящие в него величины. Предэкспоненциальный множитель в рамках ТАС.
145. Перечислите основные положения теории активных соударений (ТАС). Запишите уравнения, описывающие скорость и константу скорости реакции между двумя разнородными частицами (« $A+B \rightarrow$ продукты») в рамках данной теории. Назовите все используемые величины. С какой целью в уравнение ТАС вводится поправочный множитель и каково его толкование?

146. Основные этапы вывода уравнения теории активных соударений. Константа скорости бимолекулярной реакции, предэкспоненциальный множитель, энергия активации. Стерический фактор, необходимость его введения в кинетическое уравнение теории.
147. Особенности протекания мономолекулярных реакций в газовой фазе. Механизм активации. Влияние давления (концентрации) на порядок мономолекулярной реакции. Схема Линдемана.
148. Схема Линдемана. Поясните, при каких условиях реакция разложения в газовой фазе при термическом механизме активации протекает по первому порядку.
149. Механизм мономолекулярных реакций в газовой фазе. Причина изменения порядка реакции с первого на второй при переходе от высоких давлений к низким давлениям реагента. Схема Линдемана.
150. Для реакции разложения органического вещества в газовой фазе, происходящей по схеме « $A \rightarrow$ продукты», была исследована зависимость периода половинного превращения от начального парциального давления (*вариант*: «от начальной концентрации») реагента при постоянной температуре. Оказалось, что при достаточно высоких давлениях время полупревращения не зависит от начального парциального давления (*вариант*: «от начальной концентрации») реагента, тогда как при малых давлениях изменяется обратно пропорционально давлению (*вариант*: «начальной концентрации»). Объясните механизм наблюдаемых явлений с помощью схемы Линдемана.
151. Реакции термического разложения некоторых органических веществ в газовой фазе являются мономолекулярными. Однако они протекают по первому порядку лишь при средних или высоких парциальных давлениях реагента, тогда как при малых парциальных давлениях реагента подчиняются кинетическим закономерностям, характерным для реакций второго порядка. Как объясняются эти экспериментальные данные с использованием схемы Линдемана?
152. Основные положения теории переходного состояния (активированного комплекса). Основные стадии механизма химической реакции (кинетическая схема). Активированный комплекс. Термодинамическая форма основного уравнения теории.
153. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Кинетическая схема протекания химического процесса согласно теории переходного состояния. Активированный комплекс.
154. Основные положения теории переходного состояния, кинетическая схема химической реакции, активированный комплекс. Термодинамическая форма кинетического уравнения теории.
155. Поясните понятия энталпия активации и энтропия активации химической реакции. В какой теории кинетики используются эти величины? Как и на основе каких экспериментальных данных могут быть рассчитаны эти величины? Приведите соответствующие расчётные формулы для случая

мономолекулярной (*вариант: «бимолекулярной»*) химической реакции в идеальной газовой фазе.

156. Особенности кинетики химических реакций в жидкых растворах. Клеточный эффект, уточнённая схема механизма простой реакции в жидком растворе, учитывающая клеточный эффект. Классификация реакций в жидких растворах по лимитирующей стадии, особенности реакций в каждом классе.
157. Особенности кинетики реакций Меншуткина в жидких растворах. Влияние вида радикала или атома галогена на скорость реакции Меншуткина в одном и том же растворителе. Влияние растворителя на скорость реакции данного класса при прочих равных условиях.
158. Особенности кинетики химических реакций в жидких растворах. Первое и второе уравнения Бренстеда–Бъеррума (вывод и анализ, особенности применения).
159. Влияние сольватации на энергию активации медленных реакций в жидких растворах. Приведите анализ влияния сольватации с использованием первого уравнения Бренстеда–Бъеррума. Ответ поясните графиками.
160. Особенности кинетики ионных реакций в разбавленных водных растворах. Уравнение Бренстеда–Бъеррума. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции между ионами. Изобразите схематически график зависимости $\lg k = f(\sqrt{I})$ для случая реакции между ионами разного знака.
161. Влияние ионной силы на константу скорости реакции между ионами в разбавленном жидким растворе. Уравнение Бренстеда–Бъеррума, его графическое представление и пределы применимости.
162. Какие реакции называются цепными? В чем заключается различие механизмов неразветвленной и разветвленной цепных реакций? Назовите основные стадии неразветвленной цепной реакции. Получите кинетическое уравнение для данного типа цепной реакции в случае квадратичного обрыва цепи в объеме смеси.
163. Назовите основные стадии неразветвленной цепной реакции. Дайте определения понятий «звено цепи» и «средняя длина цепи». Укажите основные механизмы обрыва цепи.
164. Неразветвленные цепные реакции, их основные стадии, особенности механизма. Кинетическое уравнение неразветвленной цепной реакции при линейном обрыве цепи (на примере).
165. Существуют два основных механизма обрыва цепи в случае цепной реакции в газовой фазе. Назовите эти механизмы и поясните как изменяется вероятность обрыва цепи в соответствии с каждым из них при увеличении: а) общего давления газовой смеси; б) размеров внутреннего пространства реакционного сосуда.
166. Поясните смысл понятий «линейный обрыв цепи» и «квадратичный обрыв цепи». Изменяется ли (и если да, то как?) вероятность обрыва цепи в каждом из двух названных механизмов с увеличением а) общего давления

- газовой смеси, б) размеров реакционного сосуда?
167. В чём заключается метод квазистационарных концентраций Боденштейна? Для каких химических реакций он применяется и с какой целью? При каком условии справедливы выводы, получаемые с его помощью?
168. Основные стадии неразветвленной цепной реакции. Рассмотрите на конкретном примере. Дайте определения понятий «звено цепи» и «длина цепи». Какие данные необходимы для нахождения средней длины цепи при прямом фотохимическом инициировании?
169. Разветвлённые цепные реакции в газовой фазе. Предельные явления при протекании разветвленных цепных реакций. Верхний (первый) и нижний (второй) пределы взрыва (воспламенения), их зависимость от различных факторов.
170. Разветвлённые цепные реакции в газовой фазе, основные стадии. Экспериментальные признаки цепных реакций. Какие внешние признаки позволяют сделать вывод о том, что изучаемая реакция относится к категории разветвленных цепных реакций?
171. Зависимость скорости разветвленной цепной газофазной реакции от давления. Укажите область давлений, в которой разветвленная цепная реакция развивается со скоростью взрыва. Чем объясняется наличие нижнего и верхнего пределов воспламенения для разветвленной цепной реакции. От каких факторов зависят указанные пределы?
172. С чем связано наличие нижнего и верхнего пределов давления, между которыми разветвленная цепная газофазная реакция развивается со скоростью взрыва? От каких факторов зависят пределы воспламенения?
173. Поясните как зависят от температуры верхний и нижний пределы воспламенения разветвленной цепной реакции. Приведите соответствующую графическую зависимость. Что означает термин «полуостров воспламенения»?
174. Что такое «полуостров воспламенения»? Для каких химических реакций используется это понятие? Характер зависимости пределов воспламенения (взрыва) от температуры. Ответ проиллюстрируйте соответствующим графиком и дайте необходимые пояснения. Какие факторы и как влияют на пределы взрыва?
175. Разветвлённые цепные реакции, основные стадии. График зависимости скорости реакции от общего давления. Пределы взрыва, «полуостров воспламенения».
176. Влияние давления на скорость разветвленной цепной реакции, пределы взрыва. Какие из перечисленных ниже факторов (увеличение размера сосуда, заполнение сосуда стеклянными шариками, добавление инертного газа) и как влияют на второй предел взрыва газофазной цепной реакции. Дайте обоснованный ответ.
177. Использование принципа независимости протекания элементарных стадий и метода квазистационарных концентраций для кинетического анализа сложных химических реакций. Рассмотрите применение этих методов для

получения кинетического уравнения неразветвленной цепной реакции, например, реакции синтеза хлористого водорода.

178. Кинетика фотохимических реакций. Назовите условия, при которых не цепная фотохимическая реакция разложения вещества протекает по нулевому порядку, по первому порядку. Приведите обоснование ответа.
179. Кинетика фотохимических реакций. В каких пределах изменяется порядок фотохимической реакции разложения вещества, не являющейся цепной? Приведите и обоснуйте кинетические уравнения для скорости фотохимической реакции при малой и высокой концентрации регента.
180. Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход фотохимической реакции, объяснение его возможных значений.
181. Варианты стадии зарождения цепи в газофазных цепных реакциях. Фотосенсибилизация.
182. Катализ (определение), виды катализа. Активность и селективность катализатора. На какие параметры химической реакции влияет присутствие катализатора? Возможно ли с использованием подходящего катализатора увеличить выход продукта реакции?
183. Особенности слитной схемы механизма каталитического процесса – стадии, кинетическое уравнение, диаграмма энергии.
184. Особенности стадийной схемы механизма каталитического процесса – стадии, кинетическое уравнение, диаграмма энергии (рассмотрите вариант Аррениуса).
185. Особенности стадийной схемы механизма каталитического процесса – стадии, кинетическое уравнение, диаграмма энергии (рассмотрите вариант Вант-Гоффа).
186. Кислотно-основной катализ, каталитические коэффициенты. Варианты кислотно-основного катализа. Вывод кинетического уравнения на примере одного из механизмов каталитической реакции.
187. Ферментативный катализ. Обобщённая схема механизма процесса. Уравнение Михаэлиса–Ментен, его линеаризация. Константа Михаэлиса и число оборотов фермента.
188. Основные принципы, объясняющие каталитическую активность (по А.А. Баландину). Поясните на примерах реакции разложения этанола на твёрдых катализаторах Cu или Al_2O_3 .
189. Основные стадии гетерогенно-кatalитического процесса, возможные области его протекания. Вид графика в Аррениусовых координатах в случае изменения лимитирующей стадии процесса с ростом температуры.
190. Основные стадии гетерогенно-катализитического процесса, возможные области его протекания. Закон действующих поверхностей.