

Вопросы для подготовки к экзамену по курсу «Физическая химия» (1 семестр)

1. Основные понятия химической термодинамики. Система, равновесное состояние и термодинамический процесс. Экстенсивные и интенсивные свойства. Функции состояния и функции процесса. Может ли термодинамическая величина, являющаяся, в общем случае, функцией процесса, приобретать свойства функции состояния?

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа как формы передачи энергии. Взаимосвязь этих величин в изохорном и изотермическом процессах. 1-ый закон термодинамики применительно к изотермическому и изохорному процессам. Внутренняя энергия и энтальпия системы, их взаимосвязь.

Тепловой эффект химической реакции. Экзотермические и эндотермические реакции. Стандартные теплоты образования и сгорания химических соединений. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование, следствия из закона Гесса. Связь тепловых эффектов химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме. Как на основании экспериментальной величины стандартной теплоты сгорания какого-либо вещества рассчитать его стандартную теплоту образования (примеры реакций)?

Изохорная и изобарная теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры и агрегатного состояния вещества. Теплоемкость идеального газа. Графическая зависимость изобарной теплоемкости от температуры для вещества в кристаллическом, жидком и газообразном состоянии.

Зависимость внутренней энергии и энтальпии вещества от температуры. **Вывод** и анализ уравнения Кирхгофа. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Укажите характер зависимости $\Delta_r H = f(T)$, если: а) $\Delta C_p > 0$, б) $\Delta C_p < 0$, в) $\Delta C_p = 0$, г) $\Delta C_p = \text{const}$. Использование интегральных форм уравнения для вычисления тепловых эффектов химических процессов при заданной температуре. Интегрирование соответствующих уравнений для случаев: а) $C_p = \text{const}$, б) $C_p = f(T)$. Применение уравнения Кирхгофа для расчета стандартной теплоты реакции при $T \neq 298 \text{ K}$.

Графики зависимости $\sum \nu_i C_{p,i} = f(T)$ для исходных веществ и продуктов реакции, изменения теплоемкости $\Delta C_{p,i} = f(T)$ и теплового эффекта реакции от температуры $\Delta H = f(T)$.

Как изменяется энтальпия испарения (парообразования, $\Delta_{\text{исп}}H$) вещества с повышением температуры (привести график)? Значение энтальпии парообразования при критической температуре.

Зависимость энтальпии индивидуального вещества от температуры при постоянном давлении (привести соответствующее дифференциальное уравнение). График этой зависимости в широком температурном интервале, включающем температуры плавления и кипения вещества.

2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второе начало термодинамики, математическое выражение для термодинамически обратимых и необратимых (самопроизвольных), а также равновесных и односторонних процессов в изолированной системе. Энтропия, ее основные свойства. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного протекания химического процесса в изолированной системе. Изменение энтропии как функция координаты реакции в самопроизвольном процессе (привести график). Зависимость энтропии от температуры и давления. **Вывод** уравнений для расчета изменения энтропии в термодинамических процессах с участием идеального газа при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Постулат Планка. Аналитический и графический методы расчета абсолютной стандартной энтропии вещества в стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм}$).

3. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца, основные свойства. Энергия Гиббса и Гельмгольца как критерии состояния равновесия и направления химического процесса. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления. Зависимость энергии Гельмгольца от температуры и объема. Графическое представление и анализ указанных зависимостей. Зависимость энергии Гиббса и энергии Гельмгольца химической реакции от температуры. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Связь ΔG_T^0 и ΔA_T^0 для химической реакции. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в ходе фазовых переходов. Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в процессах нагревания и расширения идеального газа. Применение таблиц стандартных термодинамических величин для расчета ΔS_T^0 , ΔG_T^0 и ΔA_T^0 химических реакций при различных температурах.

4. Закон действующих масс и его термодинамическое обоснование. Основные количественные характеристики химического равновесия: константа химического равновесия, степень превращения, степень диссоциации, равновесный выход (примеры реакций). Термодинамическая и

эмпирическая константы химического равновесия. Способы выражения эмпирической константы химического равновесия (связь K_p , K_c , K_x). Взаимосвязь эмпирической константы химического равновесия газофазной реакции с равновесным числом молей реагентов и общим давлением в реакционной системе. Связь константы равновесия со степенью диссоциации и равновесным давлением. Влияние общего давления и примеси инертного газа на константу химического равновесия и равновесный выход продуктов реакции (примеры реакций). **Вывод** и анализ уравнения изотермы химической реакции. Направление протекания химического процесса при заданных начальных условиях. Химическое сродство. Стандартное химическое сродство. Варианты уравнения для случаев начала и завершения (т.е. установления состояния равновесия) реакции. **Вывод** и анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции. Влияние температуры на константу химического равновесия и смещение химического равновесия (примеры реакций). Графические зависимости константы равновесия экзотермической и эндотермической химической реакции от температуры $K^0 = f(T)$ и $\ln K^0 = f(1/T)$. Определение среднего и истинного теплового эффекта реакции по зависимости константы химического равновесия от температуры. Аналитические и графические методы. Расчет среднего тепловой эффект химической реакции на основе зависимости $\ln K^0 = f(1/T)$. Химическое равновесие в гетерогенных системах (примеры реакций). Примеры выражения константы химического равновесия для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ. Методы расчета константы равновесия химической реакции и стандартного химического сродства при $T \neq 298 \text{ K}$. Методы расчета констант химического равновесия на основании справочных данных о термодинамических величинах.

5. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с тройной точкой. Фазовые переходы 1-го рода. Описание фазовых полей, кривых и характерных точек (тройная точка, критическая точка) на диаграмме. Определения фазы, температуры кипения индивидуальной жидкости. Почему для некоторых веществ при нагревании на воздухе возможен переход твердое-пар? Применение к диаграмме правила фаз Гиббса. Уравнения, описывающие линии испарения, возгонки и плавления. Значения тангенса угла наклона линий испарения, возгонки и плавления. Зависимость температуры плавления вещества от внешнего давления. **Вывод** и анализ уравнения Клапейрона для процесса плавления–кристаллизации. **Вывод** и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения и

возгонки. Неопределенное и определенное интегрирование уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Вид диаграммы состояния для воды и углекислого газа. Изменение вида диаграммы состояния в зависимости от того, в каком состоянии плотность вещества больше – в жидком или твердом; изменение температуры плавления вещества при изменении внешнего давления для обоих случаев. График $p=f(T)$ для определения истинной теплоты испарения вещества при некоторой температуре T^* . График $\lg p = f(1/T)$ и его аналитическое выражение для процесса испарения в случае, когда $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$. Расчет величины средней теплоты испарения. Аналитические и графические методы определения среднего значения теплоты испарения и теплоты возгонки индивидуального вещества. Расчет термодинамических функций фазовых превращений из экспериментальных данных о зависимости давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры. Определение координат тройной точки с помощью графика $\ln p = f(1/T)$ в широком интервале температур. Взаимосвязь энтальпий плавления, испарения и возгонки в тройной точке. Правило Трутона.

6. Идеальные растворы. Парциальные молярные свойства (величины) компонентов раствора, определение и математическое выражение. Связь интегрального свойства раствора с парциальными молярными свойствами компонентов и составом системы. Термодинамическое обоснование, **вывод** и анализ 1-го уравнения Гиббса-Дюгема. Методы определения парциальных молярных величин (свойств) компонентов раствора (аналитические и графические). Графические методы определения парциальных молярных свойств: метод отрезков и метод касательных (указать величины, откладываемые на осях координат; необходимые формулы). Парциальные молярные функции смешения (относительные парциальные молярные свойства) компонентов раствора. **Вывод** уравнения, устанавливающего связь термодинамических функций смешения с относительными парциальными молярными свойствами компонентов раствора. **Вывод** уравнения, связывающего энтропию смешения $S^M (\Delta S_{\text{см}})$ с концентрациями компонентов идеального раствора. **Вывод** уравнения, связывающего изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля идеального раствора $G^M (\Delta G_{\text{см}})$ с парциальными молярными энергиями Гиббса смешения $G_i^M (\Delta \bar{G}_i)$ компонентов для бинарной системы. Свойства идеальных (совершенных) растворов. Изменение термодинамических функций смешения $G^M (\Delta G_{\text{см}})$, $S^M (\Delta S_{\text{см}})$, $H^M (\Delta H_{\text{см}})$ и $V^M (\Delta V_{\text{см}})$ при образовании идеального

раствора из чистых компонентов. Термодинамические функции смешения при образовании неидеальных растворов из чистых компонентов. Примеры систем, представляющих практически идеальный раствор в жидкой фазе.

7. Предельно разбавленные растворы. Закон Рауля, **вывод** и анализ. 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. Области выполнения законов Рауля и Генри. Константа Генри. 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 .

8. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучем растворителе, их особенности. Взаимосвязь коллигативных свойств. Моляльность. 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. 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. Изотонический коэффициент. Определение степени диссоциации и ассоциации растворенного вещества. Криоскопия. Криоскопическая постоянная, ее смысл и зависимость от свойств растворителя и растворенного вещества. Эбуллиоскопия. Эбуллиоскопическая постоянная, ее смысл и зависимость от свойств растворителя и растворенного вещества. Осмос, осмотическое давление. Явление самопроизвольного переноса растворителя через полупроницаемую мембрану (схема процесса). Причины, вызывающие переход растворителя через полупроницаемую перегородку.

9. Диаграммы кипения «давление – состав» ($T = \text{const}$) «температура – состав» ($p = \text{const}$) для двухкомпонентной системы, образующей и не образующей азеотроп. Диаграмма кипения для идеального бинарного раствора. Взаимосвязь составов паровой и жидкой фаз. Законы Рауля и Дальтона. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Изменение вида диаграмм в зависимости от типа отклонений. Понятия высококипящий и низкокипящий азеотроп. Зависимость «состав пара - состав жидкости». Анализ

диаграмм – показать схематически (с помощью системы стрелок) изменение фазового состава системы при переходе из жидкого состояния в парообразное, либо наоборот для случая, если в системе больше того или другого компонента, а также для смеси азеотропного состава; определить температуры начала и конца кипения, составы 1-го пузырька пара и последней капли жидкости. Правило фаз Гиббса. Правило рычага. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение жидких смесей перегонкой. Возможность разделения азеотропных смесей на чистые компоненты. Принцип ректификации, понятия «дистиллят» и «кубовый остаток».