

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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? При утвердительном ответе приведите примеры.
2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Теплота и работа как формы передачи энергии. Выражения для расчета теплоты и работы в обратимых изохорном и изотермическом процессах с идеальным газом.
3. Первый закон термодинамики, его основные формулировки. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа как формы передачи энергии. Первое начало термодинамики применительно к обратимым изотермическому и изохорному процессам (*вариант*: «применительно к обратимым изобарному и изохорному процессам»).
4. Изобразите схематически на одном графике в координатах параметров состояния $P=f(V)$ процессы обратимого изотермического и обратимого изобарного расширения 1 моль идеального двухатомного газа от одного и того же начального состояния до двукратного увеличения объёма. Поясните, для какого из указанных выше процессов работа расширения больше. Ответ обоснуйте анализом соответствующих математических выражений.
5. Isochorная и isobarная молярные теплоемкости. Связь между ними для идеального газа. Зависимость isobarной теплоемкости от температуры для веществ в кристаллическом, жидком и газообразном состоянии. Атомная теплоемкость металлов, правило Дюлонга и Пти.
6. Isochorная и isobarная молярные теплоемкости. Связь между ними для идеального газа. Расчет теплоемкостей одноатомного и двухатомного идеальных газов по числу степеней свободы молекул, причины погрешности такого расчета.
7. Внутренняя энергия и энтальпия системы, их взаимосвязь. Зависимость энтальпии вещества от температуры. Интегрирование соответствующего уравнения, графическое представление полученной функции.
8. Термохимия. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Связь тепловых эффектов химической реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме. Следствия из закона Гесса.
9. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные теплоты образования и сгорания. Закон Гесса, следствия из закона Гесса.
10. Стандартные теплоты образования и сгорания химических соединений. Их использование для расчета тепловых эффектов химических процессов. Как на основании экспериментальной величины стандартной теплоты сгорания какого-либо вещества рассчитать стандартную теплоту его образования? Какие дополнительные сведения необходимы для этого?
11. Тепловой эффект химической реакции как функция температуры, уравнение Кирхгофа. Вид кривых $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в зависимости от взаимного расположения

- на графике кривых $\sum v_i C_{P,i}^\circ = \varphi(T)$ для исходных веществ и продуктов реакции.
12. Вывод и анализ уравнения Кирхгофа. Использование интегральных форм уравнения для вычисления тепловых эффектов химических процессов, в том числе стандартной теплоты образования вещества, при заданной температуре $T \neq 298\text{K}$.
 13. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры проходит через максимум (*вариант*: «минимум») при $T = \dots\text{K}$. Изобразите схематически график данной функции и соответствующие графики температурных зависимостей сумм теплоемкостей для продуктов реакции и исходных веществ. Приведите необходимые пояснения.
 14. Для некоторой реакции сумма изобарных теплоемкостей исходных веществ меньше суммы теплоемкостей продуктов. Причем при повышении температуры изменение теплоемкости в реакции увеличивается. Изобразите схематически графики температурной зависимости $\sum v_i C_{P,i}^\circ = \varphi(T)$ для исходных веществ и продуктов реакции и соответствующий график зависимости теплового эффекта реакции от температуры. Приведите краткое теоретическое обоснование ответа и соответствующие математические выражения.
 15. Второе начало термодинамики. Энтропия, изменение энтропии в термодинамических процессах с участием идеального газа при $P = \text{const}$ или при $T = \text{const}$.
 16. Второе начало термодинамики. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры и давления. Изменение энтропии в процессах с участием идеального газа.
 17. Второе начало термодинамики. Энтропия. Изменение энтропии в процессе смешения идеальных газов при $T = \text{const}$.
 18. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второе начало термодинамики, его основные формулировки и математическое выражение. Изменение энтропии в самопроизвольном процессе, протекающем в изолированной системе.
 19. Термодинамически обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Формулировки и математическое выражение второго начала термодинамики.
 20. Второе начало термодинамики, его математическое выражение для обратимых и необратимых (самопроизвольных) процессов. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе.
 21. Второе начало термодинамики. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Энтропия и энергия Гиббса как критерии равновесия и направления самопроизвольных процессов при определенных условиях.
 22. Объединенное уравнение I и II начал термодинамики. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии состояния равновесия и направления самопроизвольных процессов при определенных условиях.
 23. Постулат Планка. Аналитический и графический варианты метода определения стандартной энтропии, использующего постулат Планка.
 24. Постулат Планка. Расчет стандартной абсолютной энтропии индивидуального

вещества на основании постулата Планка. Как найти энтропию газообразного вещества (идеальный газ) при $T \neq 298 \text{ K}$ и $P \neq 1 \text{ атм}$?

25. Зависимость энтропии индивидуального вещества от температуры при постоянном давлении. Приведите соответствующее дифференциальное уравнение и его интегральную форму. Схематически изобразите график этой зависимости в широком температурном интервале, включающем температуры плавления и кипения вещества.
26. Энергия Гиббса, зависимость энергии Гиббса от температуры и давления. Графическое представление и анализ указанных зависимостей.
27. Энергия Гельмгольца. Зависимость энергии Гельмгольца от её естественных переменных – объёма и температуры. Графическое представление указанных зависимостей. Расчет изменения энергии Гельмгольца в процессах изотермического расширения и изохорного нагревания идеального газа.
28. Энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии состояния равновесия и направления процессов при определенных условиях.
29. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Применение этих термодинамических функций для определения состояния равновесия и направления химического процесса при определенных условиях.
30. Применение таблиц стандартных термодинамических величин для расчета ΔS_T° , ΔG_T° и ΔA_T° химических реакций.
31. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса в химической реакции от температуры. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Связь ΔG_T° и ΔA_T° химической реакции.
32. Системы переменного состава. Химический потенциал компонента системы. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Условия равновесия и самопроизвольного протекания химического процесса в системах переменного состава.
33. Приведите выражения для теплоты и работы процесса обратимого изобарного нагревания 1 моль идеального одноатомного газа от температуры T_1 до температуры T_2 . Назовите все используемые величины. Дайте обоснование этих выражений, используя первое начало термодинамики.
34. Сравните теплоту процессов обратимого изобарного и изохорного нагревания идеального одноатомного газа от 298К до 500К. Изобразите схематически путь каждого процесса на графике в координатах параметров состояния ($P - V$). Исходное состояние в рассматриваемых процессах одно и то же.
35. Сравните работу процессов обратимого изотермического и изобарного расширения идеального двухатомного газа до двукратного увеличения объёма. Изобразите схематически путь каждого процесса на графике в координатах параметров состояния ($P - V$). Исходное состояние в рассматриваемых процессах одно и то же.
36. Идеальный одноатомный газ провели через замкнутый обратимый трёхстадийный цикл, состоящий из изобарного, изохорного и изотермического

процессов. Приведите схематическое изображение цикла в координатах P - V . Укажите знаки теплоты и работы процесса, а также величины изменения внутренней энергии и изменения энтальпии системы для кругового процесса в целом.

37. Дайте определение молярной изобарной теплоемкости индивидуального вещества. Запишите уравнение температурной зависимости энтальпии вещества в дифференциальной форме. Приведите оценочные значения изобарной теплоемкости для газообразных CO и Br_2 , полученные в соответствии с принципом в среднем равного распределения энергии по степеням свободы поступательного и вращательного движения молекул. Сравните эти значения с приведенными в справочнике для $T = 298 \text{ K}$. Укажите причину расхождений, если они наблюдаются.
38. Дайте определение молярной изохорной теплоемкости индивидуального вещества. Запишите уравнение температурной зависимости внутренней энергии вещества в дифференциальной форме. Приведите оценочное значение изохорной теплоемкости для газообразного аргона, полученное в соответствии с принципом в среднем равного распределения энергии по степеням свободы. Связь молярных изобарной и изохорной теплоемкостей идеального газа.
39. Изобразите схематически график температурной зависимости молярной изобарной теплоемкости индивидуального вещества в интервале температур от 0 K до T , включающем температуры плавления и кипения. Приведите эмпирические уравнения, описывающие температурную зависимость изобарной теплоемкости индивидуальных веществ для органических и неорганических веществ, сделайте оговорки о температурной области их применения. Можно ли экстраполировать эти уравнения к абсолютному нулю температуры?
40. Энтальпия какого из газов – (даны два вещества) – возрастёт на большую величину, если одинаковые количества (1 моль) этих газов нагреть от температуры 298 K до 500 K при постоянном давлении 1 атм ? Дайте обоснованный ответ, используя справочные данные.
41. Получите уравнение температурной зависимости энтальпии (вариант: «теплого эффекта») химической реакции, для которой изменение изобарной теплоемкости при температурах $T > 298 \text{ K}$ положительно и приблизительно постоянно. Изобразите схематически соответствующий график температурной зависимости энтальпии реакции, назовите все используемые величины.
42. Получите уравнение температурной зависимости энтальпии химической реакции, для которой изменение изобарной теплоемкости при температурах $T > 298 \text{ K}$ положительно и линейно возрастает с ростом температуры. Изобразите схематически соответствующий график температурной зависимости энтальпии реакции, назовите все используемые величины.
43. Получите уравнение температурной зависимости энтальпии химической реакции, для которой изменение изобарной теплоемкости при температурах $T > 298 \text{ K}$ отрицательно и линейно убывает с ростом температуры. Изобразите схематически соответствующий график температурной зависимости энтальпии реакции, назовите все используемые величины.

44. Тепловой эффект некоторой химической реакции линейно возрастает с повышением температуры. Изобразите схематически график температурной зависимости теплового эффекта и соответствующие графики температурных зависимостей сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Приведите необходимые пояснения.
45. Тепловой эффект некоторой эндотермической химической реакции убывает с ростом температуры, график его температурной зависимости имеет вид кривой, вогнутой к оси температур. Изобразите схематически график этой функции и соответствующие графики температурных зависимостей сумм теплоемкостей продуктов и исходных веществ. Приведите необходимые пояснения.
46. Средняя изобарная теплоёмкость индивидуальных веществ в интервале 298 К – Т (определяющее уравнение, справочные данные). Применение средней теплоёмкости для расчета изменений энтальпии и энтропии индивидуального вещества при изобарном нагревании или охлаждении.
47. Средняя изобарная теплоёмкость индивидуальных веществ в интервале 298 К – Т (определяющее уравнение, справочные данные). Использование данных о средней теплоёмкости для расчета изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в химической реакции ($P = \text{const}$).

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

48. Направление протекания химического процесса при заданных начальных условиях. Вывод и анализ уравнения изотермы химической реакции. Термодинамическая константа равновесия.
49. Термодинамическая константа равновесия и эмпирические константы равновесия для реакции в идеальной газовой смеси. Вывод уравнений связи между ними. Для каких реакций все названные константы равновесия численно совпадают? Приведите обоснование ответа.
50. Основные количественные характеристики химического равновесия: константа химического равновесия, степень превращения, степень диссоциации, равновесный выход продукта. Поясните смысл этих величин на примере конкретной химической реакции, составив её материальный баланс.
51. Степень диссоциации вещества в реакциях термического разложения газообразного вещества. Влияние изменения общего давления или температуры на степень диссоциации. Можно ли изменением этих параметров увеличить степень диссоциации газообразного HCl на H_2 и Cl_2 ? (возможны другие варианты газообразных веществ).
52. Степень превращения исходных веществ и равновесный выход продукта химической реакции. Способы их расчета для реакции при заданной температуре. Какие исходные данные необходимы для этого расчета? Покажите этапы этого расчета на произвольном примере.
53. Степень превращения как количественная характеристика химического равновесия. Как повлияют повышение общего давления и температуры на

- степень превращения реагента ... в газофазной реакции: (дано уравнение)? Приведите обоснование ответа и соответствующие математические выражения.
54. Равновесный выход химической реакции. Выразите в общем виде константу равновесия K_p для реакции (дано уравнение газофазной реакции) через равновесное число молей компонента ..., и общее давление в системе P , если для проведения реакции исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.
55. Выведите уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа) для реакции, протекающей при постоянных давлении и температуре. Проанализируйте данное уравнение, указав условия самопроизвольного протекания прямой или обратной реакций, а также условие равновесия. Назовите все используемые величины.
56. Константа химического равновесия. Влияние общего давления и примеси инертного газа на равновесный выход продуктов реакции в идеальной газовой смеси (проанализируйте на конкретном примере).
57. Влияние температуры на химическое равновесие. Вывод и анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Сравнение и обоснование различных вариантов графика температурной зависимости константы равновесия.
58. Константа химического равновесия, ее зависимость от температуры. Расчет тепловых эффектов химических реакций по данным о химическом равновесии.
59. Влияние изменения общего давления и изменения температуры на смещение химического равновесия. Ответ проиллюстрируйте примером произвольно выбранной газофазной реакции.
60. Влияние изменения общего давления и примеси инертного газа на смещение химического равновесия на примере газофазной реакции: (дано уравнение).
61. Влияние изменения общего давления и температуры на смещение химического равновесия. Можно ли повышением давления добиться увеличения выхода C_3H_8 в реакции гидрирования пропена? Ответ обоснуйте.
62. Константа равновесия химической реакции. Выражение константы равновесия через степень диссоциации и равновесное давление в системе. Рассмотрите на произвольном примере (в другом варианте этого вопроса дано уравнение).
63. Влияние температуры на химическое сродство и константу равновесия газофазных реакций. Проиллюстрируйте на примере реакции гидрирования этилена.
64. Влияние температуры на химическое равновесие. Вывод и анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Приведите пример химической реакции, для которой термодинамическая константа равновесия возрастает с увеличением температуры.
65. Влияние температуры на химическое равновесие, анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Приближенное и уточненное интегрирование уравнения.
66. Особенности химического равновесия в гетерогенных системах. Пример выражения термодинамической константы равновесия для гетерогенной реакции разложения кристаллического вещества с образованием газа при невысоких давлениях. Как изменяется равновесное давление газообразного продукта с ростом температуры? Приведите обоснование ответа.

67. Уравнение изотермы химической реакции (изотерма Вант-Гоффа), его применение. Запишите уравнение изотермы Вант-Гоффа для произвольной газофазной химической реакции, в которой газовая фаза ведет себя как идеальный газ. Приведите варианты уравнения для случаев начала реакции и её завершения (установления состояния равновесия). Запишите выражение связи термодинамической константы равновесия с равновесными парциальными давлениями веществ, участвующих в реакции.
68. Проанализируйте влияние температуры на равновесие химической реакции (*дано уравнение*). Изобразите график температурной зависимости константы равновесия реакции в координатах $\ln K_a = f(1/T)$. Покажите, как на основании этого графика рассчитать средний тепловой эффект реакции в интервале температур.
69. Представьте графическую зависимость константы равновесия экзотермической (*вариант: «эндотермической»*) химической реакции от температуры в координатах $\ln K_a = f(1/T)$. Поясните, как на основе указанной зависимости рассчитать средний тепловой эффект химической реакции в интервале температур.
70. Определение теплового эффекта реакции по зависимости константы химического равновесия от температуры. Аналитический и графический варианты метода.
71. Методы расчета констант химического равновесия на основании справочных данных о термодинамических величинах.
72. Расчет термодинамической константы равновесия на основании справочных данных о логарифмах констант равновесия реакций образования реагентов и продуктов из простых веществ. Приведите обоснование этого метода на примере реакции (*дана реакция*).
73. Приведите пример газофазной химической реакции, равновесие в которой при увеличении давления смещается в сторону продуктов реакции (*вариант: «в сторону исходных веществ»*). Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
74. Приведите пример газофазной химической реакции, равновесие в которой при изобарном разбавлении смеси инертным газом смещается в сторону продуктов реакции (*вариант: «в сторону исходных веществ»*). Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
75. Изобразите схематически график температурной зависимости константы равновесия в координатах $\ln K_a = f(1/T)$ для случая эндотермической (*вариант: «экзотермической»*) реакции, тепловой эффект которой возрастает (*вариант: «убывает»*) с повышением температуры. Ответ обоснуйте уравнениями, описывающими вид показанной линии. Покажите, как с помощью этого графика рассчитать значение теплового эффекта реакции при некоторой температуре T_1 .
76. Выведите выражение для температурной зависимости термодинамической константы равновесия экзотермической реакции, изменение теплоемкости в которой близко к нулю. Изобразите схематически график этой зависимости в

координатах $\ln K_a = f(1/T)$ и поясните метод расчета теплового эффекта реакции с использованием данных выражения и графика.

77. Приведите пример химической реакции, равновесие в которой при увеличении температуры смещается в сторону продуктов (*вариант*: «в сторону исходных веществ»). Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
78. Запишите выражения, обосновывающие метод расчета термодинамической константы равновесия по таблице справочных данных о стандартной приведенной энергии Гиббса веществ и о стандартной энтальпии образования веществ при $T \rightarrow 0\text{K}$. Укажите ограничения применимости данного метода.
79. Для реакции в идеальной газовой смеси $2A + B = C$ при некоторой температуре экспериментально определен состав равновесной смеси. Он был охарактеризован значениями парциальных давлений реагентов P_A и P_B и общим давлением газовой смеси P , выраженными в Па. Укажите, какие операции с опытными данными следует выполнить, чтобы рассчитать экспериментальную величину стандартного изменения энергии Гиббса в реакции.
80. Для некоторой эндотермической химической реакции температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса приближенно выражается уравнением: $\Delta G_T^\circ = A + B \cdot T$, где A и B – эмпирические постоянные (*возможны другие варианты правой части уравнения*). Выведите выражения для температурных зависимостей термодинамической константы равновесия, стандартного изменения энтропии, стандартного изменения энтальпии и изменения теплоемкости в ходе реакции. Изобразите схематически соответствующий график температурной зависимости термодинамической константы равновесия в координатах $\ln K_a$ от $1/T$.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

81. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе, P-T-диаграмма состояния. Описание фазовых полей, кривых и характерных точек на диаграмме. Правило фаз Гиббса.
82. Вывод уравнения Клапейрона для фазовых переходов «твердая фаза – жидкость». Анализ данного уравнения для случаев, когда плотность жидкости больше или меньше плотности твердой фазы, соответствующие варианты линии на P-T-диаграмме состояния.
83. Фазовые переходы 1-го рода. P-T-диаграмма состояния однокомпонентной системы для случая, когда плотность жидкости меньше плотности единственной твердой фазы. Применение правила фаз Гиббса. Какое максимальное число фаз может одновременно находиться в равновесии в однокомпонентной системе?
84. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. P-T-диаграмма состояния. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения и возгонки. Используемые допущения.
85. P-T-диаграмма состояния однокомпонентной системы с одной тройной точкой.

Анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения – конденсации. Какими точками начинается и заканчивается кривая, выражающая зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры? Как изменяется энтальпия испарения вдоль этой кривой (приведите схематический график данной функции).

86. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры, её графическое представление. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса для области невысоких давлений, его приближенное интегрирование ($\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$).
87. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его интегральная форма при допущении $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$ для равновесия жидкости и пара. Определение средней теплоты испарения жидкости на основании графической зависимости $\ln P = f(1/T)$. Покажите соответствующий участок линии на P–T-диаграмме состояния.
88. Интегральные формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Приведите уравнения, выражающие зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры при условиях: а) $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$, б) $\Delta_{\text{исп}}H = f(T)$, $\Delta C = \text{const}$. Какому из приведенных выше условий отвечает линейная зависимость в координатах $\ln P = f(1/T)$? Пар считайте идеальным газом.
89. Аналитические и графические методы расчета средней теплоты испарения и средней теплоты возгонки на основании зависимости давления насыщенного пара от температуры.
90. Расчет термодинамических функций фазовых превращений из экспериментальных данных о зависимости давления насыщенного пара над жидкой и твердой фазами от температуры.
91. Диаграмма состояния однокомпонентной системы в координатах P–T с одной тройной точкой, её фазовые поля и линии. Каким уравнением описываются все линии моновариантного равновесия на этой диаграмме? Поясните, почему тангенс угла наклона касательной к кривым возгонки и испарения в координатах P–T всегда положителен, тогда как для линии плавления он может принимать значения как больше, так и меньше нуля.
92. P–T-диаграмма состояния однокомпонентной системы, её фазовые поля, линии, особые точки. Почему ряд веществ при нагревании на воздухе, минуя жидкое состояние, сразу переходят в пар? Проиллюстрируйте ответ анализом схематических диаграмм состояния, приведите примеры.
93. Дайте определение температуры кипения индивидуальной жидкости. Измерены значения температуры кипения жидкости при различных внешних давлениях в интервале 20 – 70 мм рт.ст. Представьте полученные результаты измерений (схематически) в координатах $\ln P = f(T)$. Как на основании построенного графика определить энтальпию испарения вещества при некоторой температуре T_1 ? Приведите обоснование расчета.
94. Плотность жидкого металла больше его плотности в твердом состоянии. Как изменяется температура плавления этого металла при повышении внешнего давления? Изобразите схематически диаграмму состояния однокомпонентной системы (в координатах P – T) для рассматриваемого случая. Приведите

обоснование ответа.

95. Возрастает, уменьшается или остается неизменной энтальпия испарения вещества с повышением температуры? Представьте эту зависимость в графической форме. Какое значение принимает равновесная энтальпия испарения при критической температуре? Дайте обоснованный ответ.
96. Изобразите схематически график $\ln(P) = f(1/T)$ для процесса испарения в случае, когда $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$. Приведите аналитическое выражение графической зависимости. Как на основании этого графика рассчитать величину средней теплоты испарения?
97. Имеются данные о температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкой и твердой фазами чистого вещества. Поясните, каким образом, представив эти результаты графически в виде зависимостей $\ln(P) = f(1/T)$, можно определить координаты тройной точки. Покажите соответствующие линии на схематической P–T-диаграмме, запишите и назовите уравнение, описывающее тангенс угла наклона касательных к ним.
98. Как связаны теплоты испарения, сублимации и плавления индивидуального вещества в тройной точке? Приведите соответствующее уравнение и обоснуйте его. Существует ли аналогичная связь для изменения энтропии названных фазовых превращений? Запишите выражения для изменения энтропии.
99. Изобразите схематически P-T-диаграмму состояния однокомпонентной системы, в которой могут существовать газовая, твердая и жидкая фазы, причём последняя кристаллизуется с уменьшением (*вариант*: «с увеличением») объёма. Укажите фазовые поля, линии и особые точки диаграммы. Напишите и назовите уравнение, определяющее наклон линии плавления к оси абсцисс.
100. Дайте определения давления насыщенного пара индивидуального вещества и температуры кипения жидкого вещества при заданном внешнем давлении. Изобразите соответствующие линии на P–T-диаграмме состояния. Покажите, как с помощью графика в координатах $\ln(P) = f(1/T)$ можно определить координаты тройной точки на P–T-диаграмме. Приведите график и обоснование.

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

101. Парциальные молярные свойства компонентов системы, определение и математическое выражение. Аналитические и графические методы определения парциальных молярных величин.
102. Графические методы определения парциальных молярных величин (метод касательных и метод пересечений (отрезков)). Для каждого метода укажите необходимые исходные данные, приведите основные этапы, дайте графическую иллюстрацию. Укажите ограничения применимости методов, если они есть.
103. Методы определения парциальных молярных величин (свойств) компонентов раствора. Определение парциальных молярных величин методом касательных (*вариант*: «методом отрезков»). Проиллюстрируйте на примере объёма или энтальпии в системе с положительными (*вариант*: «отрицательными»)

отклонениями от идеальности.

104. Получена графическая зависимость объема водного раствора от количества молей растворенной мочевины в 1000г воды. Поясните, как определить парциальные молярные объемы компонентов воды \bar{V}_1 и мочевины \bar{V}_2 при концентрации раствора m_2 .
105. Получена зависимость плотности водных растворов метанола от мольной доли метанола во всём интервале концентраций. Опишите поэтапно процедуру нахождения парциальных мольных объемов компонентов воды \bar{V}_1 и метанола \bar{V}_2 , а также относительных парциальных мольных объемов и объема смешения. Изобразите схематически график, соответствующий выбранному методу расчета. Система метанол-вода проявляет отрицательные отклонения от идеальности.
106. В эксперименте получен набор данных об энтальпии растворения (Дж) 5, 10, 20, 30, 50 и 100 граммов вещества А в 200 граммах вещества В. Опишите поэтапно процедуру нахождения парциальных мольных теплот растворения компонентов в растворе, концентрация которого лежит внутри соответствующего интервала составов. Назовите метод расчёта и все используемые величины.
107. Относительные парциальные молярные величины (свойства) компонентов раствора. Вывод уравнения, связывающего изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля идеального раствора с относительными парциальными молярными энергиями Гиббса (относительными химическими потенциалами компонентов) для бинарной системы.
108. Термодинамические функции смешения при образовании растворов из чистых компонентов. Вывод уравнения, устанавливающего связь термодинамических функций смешения с относительными парциальными молярными свойствами компонентов раствора. Выражения для этих свойств в случае идеальных растворов.
109. Свойства идеальных (совершенных) растворов. Изменение термодинамических функций энтальпии, энтропии, энергии Гиббса при образовании идеальных растворов из чистых компонентов.
110. Идеальные (совершенные) растворы. Связь энтропии смешения с концентрациями компонентов идеального раствора. Вывод уравнения.
111. Определение идеального раствора. Зависимость равновесных парциальных давлений пара компонентов и общего давления от состава такого раствора. Закон Рауля, его графическая интерпретация. Выражение для химического потенциала компонентов идеального раствора.
112. Равновесие «идеальный раствор – пар». Закон Рауля, его графическая интерпретация. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля (от идеальности раствора).
113. Дайте определение идеального раствора. Уравнения для расчета энергии Гиббса и энтальпии смешения при образовании идеальных растворов из чистых компонентов. Приведите примеры систем, представляющих практически идеальный раствор в жидкой фазе.
114. Неидеальные растворы. Активность и коэффициент активности компонента

раствора. Относительные парциальные молярные величины и термодинамические функции смешения при образовании неидеальных растворов из чистых компонентов.

115. Активность, коэффициент активности компонента раствора. Экспериментальное определение коэффициента активности компонента раствора по данным о равновесном давлении его пара. Графики зависимости активностей и коэффициентов активности компонентов бинарного раствора от концентрации при положительных (*вариант*: «при отрицательных») отклонениях от идеальности.
116. Признаки неидеальности растворов. Активность и коэффициент активности. Стандартные состояния компонентов раствора. Определение активности по равновесному парциальному давлению пара.
117. Отклонения от закона Рауля (от идеальности раствора). Химический потенциал, активность, коэффициент активности. Экспериментальное определение активности и коэффициента активности по равновесному давлению пара.
118. Отклонения от идеальности раствора. Избыточные термодинамические свойства (энтальпия, объём, энтропия, энергия Гиббса) компонентов и раствора в целом, их связь с коэффициентами активности компонентов.
119. Зависимость активности и коэффициента активности компонента раствора заданного состава от температуры и от давления (выражения в дифференциальной форме). Влияние повышения температуры на отклонения от идеальности раствора (ответ обоснуйте анализом выражений).
120. Изобразите схематически график зависимости равновесных парциальных давлений пара компонентов жидкого раствора двух летучих веществ от мольной доли ($T = \text{const}$), если раствор проявляет положительные (*вариант*: «отрицательные») отклонения от идеальности. Укажите области концентраций, в которых давление пара с достаточной точностью описывается законами Рауля и Генри, запишите математические выражения этих законов, покажите соответствующие линии на графике.
121. Предельно разбавленные растворы летучих компонентов. Законы Рауля и Генри, их применимость для описания зависимости давления пара от состава раствора. Аналитические выражения и их графическое представление.
122. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучем растворителе. Закон Рауля. Понижение температуры замерзания (отвердевания) и повышение температуры начала кипения разбавленного раствора нелетучего вещества в летучем растворителе. Связь названных величин с концентрацией раствора. Их графическая иллюстрация на схематической P - T -диаграмме растворителя H_2O .
123. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучем растворителе. Их использование для определения молярной массы растворенного вещества (на примере одного из них).
124. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Использование этих методов для определения молярной массы, степени диссоциации (ассоциации) растворенного вещества.
125. Температура начала кипения растворов нелетучих веществ в летучих растворителях. Проиллюстрируйте с помощью p - T -диаграммы фазового

- равновесия. Эбуллиоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества.
126. Приведите выражение для расчета эбуллиоскопической постоянной. Каков формальный смысл этой величины, какова ее размерность? Зависит ли величина эбуллиоскопической постоянной от концентрации растворенного вещества? Будет ли соответствовать экспериментально измеренное повышение температуры кипения одномоляльного раствора величине эбуллиоскопической постоянной? Дайте обоснованный ответ.
127. Имеются разбавленные водные растворы сульфата натрия (электролит) и глицерина (неэлектролит) с одинаковыми моляльными концентрациями. Какой из этих растворов будет иметь более высокую температуру начала кипения при одинаковом внешнем давлении? Приведите объяснение.
128. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучем растворителе. Понижение и относительное понижение равновесного давления пара растворителя над раствором. Поясните, как с помощью измерений равновесного давления пара над раствором и над чистым растворителем определить молярную массу растворенного вещества.
129. Экспериментально определена величина понижения давления насыщенного пара $\Delta P_1 = P_1^\circ - P_1$ над водным раствором нелетучего растворенного вещества заданной концентрации. Как на основе этих данных найти кажущуюся молярную массу растворенного вещества? В силу каких причин она может не совпадать с истинной (формульной) молярной массой?
130. Зависимость понижения температуры замерзания (начала отвердевания) раствора нелетучего вещества в летучем растворителе от концентрации раствора. Криоскопическая постоянная и ее формальный смысл. Связь криоскопической постоянной со свойствами растворителя.
131. Температура замерзания (начала отвердевания) разбавленных растворов нелетучих веществ. Криоскопическая постоянная. Определение кажущейся молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.
132. Эбуллиоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества. Какую поправку необходимо внести в расчетную формулу в случае, когда растворенное вещество присутствует в растворе в диссоциированной или ассоциированной форме?
133. Запишите выражение, используемое для определения молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом, и назовите входящие в него величины. Почему результат расчета по этому уравнению иногда называют кажущейся молярной массой? В силу каких причин кажущаяся молярная масса может не совпадать с истинной (формульной) молярной массой?
134. Осмос. Осмотическое давление. Анализ уравнения, связывающего осмотическое давление с концентрацией разбавленного раствора. Использование измерений осмотического давления для определения молярной массы растворенного вещества.
135. Осмос, осмотическое давление, обратный осмос. Имеются два разбавленных водных раствора одинаковой моляльной концентрации, в одном растворен

электролит, в другом – неэлектролит. Различаются ли осмотические давления этих двух растворов? Дайте пояснения.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

136. Законы Рауля и Дальтона для бинарной системы с идеальными растворами. Взаимосвязь равновесных составов паровой и жидкой фаз. Диаграммы фазового равновесия “давление-состав”, “температура-состав”, “состав пара-состав жидкости” для бинарной системы с идеальными растворами.
137. Диаграммы фазового равновесия «жидкость-пар» (диаграммы кипения) для двухкомпонентных систем с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии. Законы Гиббса-Коновалова – формулировки и пояснение на примерах. Рассмотрите варианты диаграмм для систем с положительными и с отрицательными отклонениями от идеальности (диаграммы выберите в справочнике).
138. Запишите уравнение, выражающее правило рычага и назовите входящие в него величины. Рассмотрите применение правила рычага на примере диаграммы кипения «температура – состав» ($P=\text{const}$) для двухкомпонентной системы без азеотропа (диаграмму выберите в справочнике). Покажите на диаграмме, до какой температуры следует нагреть жидкую систему состава x_0 , чтобы количества равновесных жидкой и паровой фаз были одинаковы (состав выберите самостоятельно).
139. Анализ диаграмм “давление-состав”, “температура-состав” и “состав пара-состав жидкости” для бинарных систем, не образующих азеотроп. Вывод правила рычага.
140. Равновесие “жидкость-пар” в двухкомпонентных системах. Диаграммы “давление-состав”, “температура-состав”, “состав пара-состав жидкости” для систем с положительными (*вариант*: «с отрицательными») отклонениями от закона Рауля (от идеальности жидких растворов). Правило рычага.
141. Анализ диаграмм кипения “давление-состав” “температура-состав” и “состав пара-состав жидкости” для систем, образующих азеотроп. Вывод правила рычага. Законы Гиббса-Коновалова.
142. Изобразите схематически диаграммы фазового равновесия $T-x$ ($P=\text{const}$) и $P-x$ ($T=\text{const}$) для системы А–В с азеотропом и отрицательными (*вариант*: «с положительными») отклонениями от идеальности жидких растворов. Изобразите схематически (с помощью системы стрелок) изменение фазового состава системы при изобарном переходе из жидкого состояния в парообразное для двух композиций, одна из которых отвечает составу азеотропа, а другая располагается слева от него. Укажите температуры начала и окончания фазовых превращений, составы первого пузырька пара и последней капли жидкости. Запишите выражение, называемое правилом рычага, и дайте пояснения к нему.
143. Изобразите схематически диаграмму кипения «температура – состав» ($P=\text{const}$) двухкомпонентной системы с азеотропом и отрицательными (*вариант*: «положительными») отклонениями от идеальности. Дайте краткую

характеристику диаграммы (назовите фазовые поля, линии, характерные точки). Постройте график зависимости равновесного состава пара от состава жидкости. Сформулируйте законы Гиббса-Коновалова и покажите их действие на диаграмме.

144. Равновесие “жидкость – пар” в двухкомпонентных системах с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропные смеси при положительных или отрицательных отклонениях от идеальности жидких растворов, термодинамическое условие азеотропа в бинарной системе. Проиллюстрируйте на примерах.
145. Равновесие “жидкость – пар” в двухкомпонентных системах с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии, Р-х и Т-х- диаграммы кипения. Разделение жидких смесей в указанных системах методами простой перегонки и ректификации. Составы дистиллята и кубового остатка в случаях зеотропных и азеотропных смесей (покажите на примерах систем с положительными (*вариант: «с отрицательными»*) отклонениями от идеальности).
146. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Диаграмма растворимости в координатах «температура – состав» при $P=\text{const}$ для системы с верхней критической точкой растворения. Применение правила рычага. Описание процесса изобарного нагревания двухфазной смеси, температура гомогенизации.
147. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Диаграмма взаимной растворимости в координатах «температура – состав» при $P=\text{const}$ для системы с верхней критической точкой растворения. Отклонения от идеальности жидких растворов в системах с расслаиванием. Термодинамическое условие расслаивания, бинодаль и спинодаль на диаграмме зависимости энергии Гиббса смешения от состава бинарной жидкой системы.
148. Ограниченная растворимость веществ в жидком состоянии. Варианты бинарных систем в зависимости от наличия верхней и/или нижней критических температур растворения. Диаграммы взаимной растворимости «температура – состав» при $P=\text{const}$. Влияние температуры на взаимную растворимость жидкостей. Применение правила рычага.
149. Равновесие “жидкость – пар” в системах двух ограниченно растворимых жидкостей. Диаграммы кипения таких систем в координатах «температура-состав» при $P=\text{const}$, представление однофазного, двухфазного и трехфазного равновесий (фазовые поля, линии моновариантного равновесия, конноды). Применение правила фаз Гиббса. Зависимость температуры начала кипения от состава.
150. Равновесие “жидкость – пар” в системе двух ограниченно растворимых жидкостей. Изобразите схематически соответствующую Т-х-диаграмму кипения ($P=\text{const}$). Опишите последовательные изменения фазового состава системы при изобарном нагревании смеси двух жидких фаз до ее полного перехода в паровую фазу. Рассмотрите два варианта исходного состава смеси, при которых а) наблюдается гомогенизация жидкой смеси до начала кипения; б) при нагревании начинается кипение двухфазной жидкой смеси. Покажите применение правила рычага (в общем виде) на примере одной или двух коннод.

Список ключевых понятий, уравнений и определений, знание и понимание которых является обязательным

1. Термодинамическая система. Изолированные, закрытые, открытые системы. Состояние равновесия. Параметры состояния. Функции состояния и функции процесса.
2. Уравнение состояния идеального газа и компонента идеальной газовой смеси. Парциальное давление компонента смеси, закон Дальтона.
3. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа термодинамического процесса. Обратимые равновесные процессы.
4. Энтальпия, теплоёмкость (изобарная, изохорная), их свойства, зависимость от температуры. Средняя теплоёмкость вещества в интервале температур.
5. Закон Гесса и следствия из него. Тепловой эффект химической реакции. Стандартная теплота (энтальпия) образования вещества из простых веществ. Стандартная теплота (энтальпия) сгорания вещества.
6. Средняя изобарная теплоёмкость вещества в интервале температур, возможности её использования в термодинамических расчётах.
7. Расчет стандартного теплового эффекта химической реакции при температуре T . Уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.
8. Второе начало термодинамики, его формулировки, и аналитическое выражение – неравенство Клаузиуса.
9. Критерии самопроизвольности процессов и равновесия в изолированных системах.
10. Энтропия, ее свойства. Зависимость энтропии чистого вещества от параметров состояния. Изменение энтропии в процессах с участием идеального газа.
11. Термодинамическая вариантность состояния системы. Уравнение Больцмана-Планка.
12. Третье начало термодинамики. Постулат Планка, тепловая теорема Нернста. Расчет абсолютных значений энтропии.
13. Расчет стандартного изменения энтропии в химической реакции при температуре T .
14. Энергия Гиббса, её свойства, зависимость от температуры и давления.
15. Энергия Гельмгольца, её свойства, зависимость от температуры и объема.
16. Критерии самопроизвольности процессов и равновесия в простых закрытых системах при постоянстве температуры и давления или при постоянстве температуры и объема.
17. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и изменения энергии Гельмгольца в химической реакции при температуре T .
18. Уравнения Гиббса-Гельмгольца.
19. Химический потенциал, свойства химического потенциала.
20. Критерии самопроизвольности процессов и равновесия в системах переменного состава.
21. Степень превращения реагентов в химической реакции, химическая переменная.
22. Уравнение изотермы химической реакции (изотерма Вант-Гоффа), термодинамическая константа химического равновесия. Химическое сродство.
23. Эмпирические константы химического равновесия для реакций в идеальной газовой смеси, их связь с термодинамической константой равновесия.
24. Материальный баланс химической реакции в идеальной газовой смеси. Выражения связи константы равновесия и равновесной степени превращения.
25. Методы расчета термодинамической константы равновесия по справочным данным.
26. Зависимость термодинамической константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа).

27. Фазовые переходы. Расчет равновесных изменений энтальпии и энтропии при фазовых переходах первого рода.
28. Правило фаз Гиббса, число термодинамических степеней свободы системы.
29. Р-Т-диаграмма состояния однокомпонентной системы (диаграмма фазового равновесия). Фазовые поля, линии моновариантного равновесия, тройные точки, критическая точка. Применение правила фаз Гиббса.
30. Уравнение Клапейрона. Анализ его применения на Р-Т-диаграмме состояния однокомпонентной системы.
31. Температурная зависимость давления насыщенного пара. Температура кипения жидкости при заданном внешнем давлении. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, ограничения его применения. Зависимость энтальпии испарения от температуры.
32. Парциальные мольные величины, методы их определения. Функции смешения и относительные парциальные мольные величины.
33. Уравнение Гиббса-Дюгема.
34. Идеальные растворы, их термодинамические свойства.
35. Закон Рауля, его аналитические выражения и графическое представление.
36. Активность и рациональный коэффициент активности компонента относительно стандартного состояния «чистое вещество». Связь активности с равновесным давлением пара над раствором.
37. Отклонения от идеальности растворов. Признаки неидеальности растворов. Связь активности компонента с термодинамическими функциями раствора.
38. Избыточные свойства компонентов и раствора в целом, их связь с коэффициентами активности.
39. Предельно разбавленные растворы. Законы Рауля (для растворителя) и Генри (для растворенного вещества). Аналитические выражения и графическая иллюстрация на диаграмме «давление – состав».
40. Коллигативные (общие) свойства разбавленных растворов нелетучих растворенных веществ в летучих растворителях. Расчет кажущейся молекулярной массы, кажущейся степени диссоциации или ассоциации растворенного вещества. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа.
41. Р-х (Т=const) и Т-х (р=const) диаграммы состояния (фазового равновесия «жидкость-пар») бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Варианты для систем с идеальными жидкими растворами или с отклонениями от идеальности растворов. Правило рычага.
42. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы «Состав пара – состав жидкости» («х-у»-диаграммы). Азеотропные системы. Термодинамическое условие азеотропа в бинарной системе.
43. Принцип разделения бинарных жидких систем методами простой перегонки и ректификации. Возможные продукты ректификации для эотропных и азеотропных систем.
44. Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей. Диаграмма взаимной растворимости в координатах Т-х (р=const), критическая точка растворения. Применение правила рычага.
45. Равновесие «жидкость-пар» в системе двух ограниченно растворимых жидкостей. Диаграмма кипения такой системы, представление однофазного, двухфазного и трехфазного равновесий, применение правила фаз Гиббса. Анализ изменения фазового состава закрытой системы при ее изобарном нагревании или охлаждении.