

**Вопросы для подготовки к коллоквиумам и экзамену по физической химии**  
**(факультет Почвоведения).**

1. Законы идеальных газов. Уравнение Менделеева-Клапейрона. Универсальная газовая постоянная. Уравнения изотермы и адиабаты. Их графическое изображение. Закон Дальтона. Реальные газы. Уравнения Ван-дер-Ваальса и с вириальными коэффициентами.
2. Основные термодинамические понятия и определения: система, функции состояния системы, типы систем. Термические и калорические уравнения состояния системы. Термодинамические параметры. Интенсивные и экстенсивные величины. Процесс, типы процессов, равновесные и неравновесные процессы, квази-статические процессы. Обратимые процессы. Основные постулаты термодинамики: постулат о равновесии и постулат о температуре (нулевой закон термодинамики).
3. Первый закон термодинамики. Основные формулировки и аналитическое выражение. Связь с законом сохранения энергии. Закон эквивалентности теплоты и работы.
4. Внутренняя энергия. Определение, свойства. Зависимость от температуры и объема (для реальных систем). Аналитическое выражение зависимости внутренней энергии от температуры в интервале от 0 К до температуры Т при наличии фазовых переходов. Графическое изображение этой зависимости. Экспериментальное определение и расчет изменения внутренней энергии.
5. Энтальпия, как функция состояния системы. Связь с внутренней энергией системы. Свойства энтальпии. Зависимость от температуры и давления (реальные системы). Аналитическое выражение зависимости энтальпии от температуры в широком интервале температур при наличии фазовых переходов. Экспериментальное определение и расчет.
6. Работа расширения при различных процессах. Максимальная работа. Вывод уравнений и графическое изображение работы.
7. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса, как следствие 1 закона термодинамики. Методы экспериментального определения (калориметрия) и расчета тепловых эффектов. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения.
8. Энтальпия образования и энтальпия (теплота) сгорания. Определения. Примеры. Символика. Стандартные величины. Расчет тепловых эффектов химических реакций с использованием стандартных энтальпий образования и энтальпий сгорания. Метод комбинирования. Связь тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме для газов и конденсированных систем.

9. Теплоёмкость. Определение. Истинная, средняя, удельная теплоемкость. Теплоемкость одно- и двухатомных идеальных газов. Теплоёмкость твёрдых тел. Правила Дюлонга и Пти и Неймана-Коппа. Эмпирические зависимости теплоёмкости от температуры. Связь  $C_p$  и  $C_v$  для идеальных газов.

10. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Вывод закона Кирхгофа (дифференциальная и интегральные формы, различные приближения.). Расчёт теплоты процесса при наличии фазовых переходов. Графическое изображение зависимости теплоты процесса от температуры как функции теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

11. Второй закон термодинамики. Основные формулировки и аналитические выражения. Фундаментальное уравнение Гиббса. Статистический характер второго закона термодинамики.

12. Цикл Карно. Теплота и работа цикла. КПД тепловой машины Карно. Абсолютная температура. Термодинамическая шкала температур. Понятие о приведенной теплоте процесса и введение энтропии. Обоснование распространения полученных результатов на любые другие тепловые циклы (Теорема Карно).

13. Постулат о существовании энтропии. Её определение и свойства. Изменение энтропии при различных обратимых процессах (изменение температуры, фазовые переходы, процессы смешения, растворения, химические реакции). Расчёт изменения энтропии для необратимых процессов. Аналитическая и графическая (в координатах:  $C_p/T$  от  $T$ ) зависимости энтропии от температуры в интервале 0 К до температуры  $T$  при наличии фазовых переходов.

14. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Расчёт абсолютной энтропии. Стандартные энтропии. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции при табличной температуре 298,15 К и любой произвольной температуре.

15. Энтропия, как термодинамический критерий самопроизвольности процессов в изолированной системе. Возникновение энтропии при протекании необратимых процессов. Неравенство Клаузиуса. Уравнение баланса энтропии.

16. Статистический характер энтропии. Выражение энтропии через термодинамическую вероятность системы. Формула Больцмана.

17. Характеристические функции ( $U, H, F, G$ ). Определение, свойства. Характеристика условий самопроизвольного протекания процессов и условий равновесия. Понятие о термодинамических потенциалах. Таблицы стандартных величин и их использование для термодинамических расчётов.

18. Энергия Гельмгольца. Определение, связь с максимальной работой. Энергия Гельмгольца, как характеристическая функция системы. Зависимость от температуры и объёма системы (дифференциальная и интегральная формы уравнений).
19. Энергия Гиббса. Определение. Связь с максимально-полезной работой. Энергия Гиббса как характеристическая функция. Условия устойчивого равновесия и самопроизвольного протекания процесса. Зависимость от температуры и давления. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Расчет изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции при давлении 1 атм. и произвольной температуре (по табличным данным).
20. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Связь между максимальной работой и теплотой процесса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для электрохимических цепей.
21. Соотношения Максвелла. Вывод зависимостей:  $S=f(V)$ ,  $S=f(P)$ ,  $U=f(V)$ ,  $H=f(P)$  для идеальных и реальных систем при постоянной температуре.
22. Многокомпонентные системы и системы с переменным составом. Понятие о химическом потенциале. Связь с парциальной мольной энергией Гиббса. Зависимость от концентрации. Стандартное состояние и стандартный химический потенциал компонентов раствора. Химический потенциал, как критерий равновесия в многокомпонентных системах.
23. Химический потенциал в идеальных и реальных системах. Зависимость от концентрации. Понятие о летучести и активности (метод Льюиса). Стандартное состояние компонентов реального раствора. Уравнения Гиббса-Дюгема и их использование для расчёта коэффициентов активности растворённого вещества.
24. Химическое равновесие. Различные выражения для констант равновесия. Связь между различными константами. Зависимость от температуры и состава. Термодинамический вывод закона действующих масс. Связь термодинамической константы равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса. Экспериментальные и расчётные методы определения констант равновесия. Понятия о «фосфатном», «калиевом» и «известковом» потенциалах.
25. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа. Определение условий равновесия и направления самопроизвольного протекания реакции. Расчёт константы равновесия по термодинамическим данным.
26. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изохоры и изобары реакции. Определение теплового эффекта реакции (ограничения метода).
27. Термодинамический расчет константы равновесия и определение направления самопроизвольного протекания процесса для гетерогенных химических реакций.

Выражения для констант равновесия на примере диссоциации карбонатов и кристаллогидратов.

28. Принципы расчёта константы равновесия и определения состава равновесной смеси в реальных системах.

29. Принципы расчёта константы равновесия и определения состава равновесной смеси при одновременном протекании нескольких реакций.

30. Равновесие в двухфазных системах: пар, жидкость, твердое вещество. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Дифференциальная и интегральная формы уравнения (допущения при выводе). Определение теплоты фазового перехода.

31. Равновесие в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса. Определение понятий: фаза, компонент, степень свободы. Диаграммы состояния. Уравнение Гиббса - Дюгема для описания состояния фазы. Диаграммы состояния, используемые в почвоведении: диаграммы устойчивости, диаграммы преобладания, логарифм активности как функция РН или температуры и др.

32. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Критическое состояние. Равновесие фаз и степени свободы. Моно и энантиотропные превращения. Диаграмма состояния серы.

33. Двухкомпонентные системы. Диаграмма плавкости. Построение по кривым охлаждения. Понятие о конгруэнтном и инконгруэнтном плавлении. Диаграмма растворимости соли в воде. Правило рычага.

34. Трёхкомпонентные системы. Метод треугольника. Вид диаграммы для системы из двух солей с одноимённым ионом и воды.

35. Растворы. Понятие, классификация. Идеальные растворы. Термодинамические свойства идеальных растворов. Функции смешения. Закон Рауля.

36. Реальные растворы. Термодинамические свойства. Понятие об избыточных функциях.

37. Диаграммы: давление пара-состав раствора, состав пара; температура кипения - состав раствора, состав пара. Простая и фракционированная перегонка. Азеотропные смеси.

38. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Растворимость твёрдых веществ. Уравнение Шредера.

39. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов (без вывода): понижение давления пара над раствором, понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения, осмотическое давление. Использование этих свойств для определения коэффициента активности растворителя. Иллюстрация на примере диаграммы воды и ее растворов в координатах давление-температура.

40. Активность электролитов. Средняя ионная активность, средний ионный коэффициент активности и методы его определения. Термодинамические свойства растворов электролитов.
41. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Основные положения. Степень и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
42. Теория межионного взаимодействия Дебая-Гюккеля (модель и принятые допущения). Уравнения для расчёта среднего ионного коэффициента активности (различные приближения).
43. Электропроводность растворов электролитов. Метод измерения электропроводности. Удельная электропроводность и её зависимость от концентрации раствора и подвижности ионов. Понятия абсолютной скорости, подвижности и чисел переноса.
44. Эквивалентная электропроводность. Экспериментальное определение и зависимость от концентрации раствора. эмпирические формулы Аррениуса и Кольрауша. Уравнение Онзагера. Закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты и способы их устранения.
45. Применение кондуктометрического метода: определение констант диссоциации слабых электролитов, кондуктометрическое титрование сильных и слабых электролитов, определение произведения растворимости соли.
46. Электрохимический потенциал и равновесие на границе металл-раствор. Гальванический элемент. Понятие и метод измерения ЭДС. Схема записи гальванического элемента. Электродные реакции и расчёт ЭДС цепи. Зависимость ЭДС от активности ионов в растворе (уравнение Нернста).
47. Типы скачков потенциалов в гальваническом элементе. Гальвани-потенциал и потенциал Вольта. Проблема абсолютного скачка потенциала. Диффузионный потенциал. Двойной электрический слой. Уравнение Нернста для электродного потенциала.
48. Метод определения электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод. Электроды сравнения (каломельный и хлорсеребряный). Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные, газовые, мембранный электрод (примеры).
49. Классификация электрохимических цепей. Химические цепи. Уравнение ЭДС для этих цепей. Элементы Якоби-Даниэля, Вестона. Кислотный аккумулятор.
50. Концентрационные цепи (пример). Диффузионный потенциал, причины его возникновения и устранение. Уравнение ЭДС для концентрационной цепи.
51. Применение потенциометрического метода: определение термодинамических величин, среднего молярного коэффициента активности, потенциометрическое титрование,

определение рН растворов с помощью хингидронного, водородного, стеклянного электродов.

52.Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Основной постулат химической кинетики. Кинетические уравнения. Константа скорости. Порядок реакции. Простые и сложные реакции. Моно-, би-, тримолекулярные реакции. Методы определения порядка реакции.

53.Определение константы скорости реакции. Дифференциальные и интегральные кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков. Время полупревращения. Размерности констант скоростей 1 и 2-го порядков.

54.Понятие об обратимых, параллельных и последовательных реакциях. Постулат о независимости реакций при протекании сложных процессов.

55.Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её определения.

56.Катализ. Представление о механизме действия катализаторов. Ферменты, как биокатализаторы.