

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Осенний семестр.

- Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент. Термодинамические переменные. Экстенсивные и интенсивные переменные. Постулат равновесия. Нулевой закон термодинамики. Температура. Газовый термометр. Абсолютная температура.
- Уравнения состояния системы. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа. Критическая изотерма. Критическая точка. Свойства воды в сверхкритическом состоянии. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Вириальные уравнения. Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.
- Первый закон термодинамики. Его формулировка и следствия. Функции состояния и функции пути. Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе. Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.
- Закон Гесса. Теплоты реакций Q_V и Q_P . Стандартные энтальпии химических реакций. Энтальпии образования химических соединений. Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.
- Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии, энтальпии и энтропии.
- Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.
- Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, производство энтропии.
- Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии и энтропии. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
- Термодинамические потенциалы (характеристические функции) и их свойства. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса.
- Химический потенциал. Его различные определения. Способы вычисления изменений химического потенциала в термодинамике и статистической термодинамике.
- Химический потенциал и стандартный химический потенциал идеального газа. Химический потенциал реальных газов и его расчеты по методу летучести (фугитивности) Льюиса.
- Химические равновесия в закрытых системах. Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Химические равновесия в газовой фазе. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.
- Условия фазового равновесия. Условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса.
- Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных

системах (на примере H_2O). Диаграммы состояния серы и фосфора. Энантиотропия и монотропия. Диаграмма состояния углерода. Зависимость термодинамических свойств фазы от её размера. Углеродные наноматериалы. Фазовые переходы первого рода. Пластические фазовые переходы. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

- Основные понятия термодинамики растворов. Функции смешения, избыточные функции смешения. Мольная энергия Гиббса смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно-разбавленный раствор".
- Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора. Термодинамическая классификация растворов.
- Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: зависимость растворимости вещества от температуры, криоскопия, эбулиоскопия. Экстракционное равновесие. Осмос, уравнение Вант-Гоффа.
- Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Обобщенное уравнение Гиббса Дюгема. Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов. Зависимость парциальных мольных объемов от состава в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- Расслаивание в двухкомпонентных системах.
- Правило фаз Гиббса и его применение к различным диаграммам состояния бинарных систем (простая эвтектика, диаграмма с конгруентно и инконгруентно плавящимся соединением).
- Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния в координатах: $P(x_i, y_i) - T(x_i, y_i) - x_i(y_i)$. Азеотропные смеси. Законы Гиббса Коновалова..
- Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.
- Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов
- Зависимость констант равновесия от температуры. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.
- Третий закон термодинамики. Формулировка Нернста и формулировка Планка. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.
- Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования NH_3 , гидрирования этилена).

- Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между средством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления и их описание в линейной термодинамике необратимых процессов. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри. Теорема Пригожина.
- Адсорбция и ее определения. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма Лэнгмюра, ее анализ и области применимости.
- Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.
- Основные понятия статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые пространства, плотность вероятности в фазовом пространстве. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.
- Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).
- Статистические суммы по состояниям Z и Q . Расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, химического потенциал и теплоемкости c_V .
- Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции. Формула Закура-Тетроде для энтропии идеального газа.
- μ - пространство. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.
- Теорема равномерного распределения и область ее применимости. Характеристические температуры. Применение к теории теплоемкостей.
- Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).
- Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения в термодинамические функции для модели жесткого ротатора. Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород. Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.
- Статистический расчет константы химического равновесия для многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.
- Статистическая теория реальных газов. Метод Урселла Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.
- Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора.