

## ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Основные понятия химической термодинамики. Термодинамическая система, состояние равновесия и термодинамический процесс. Экстенсивные и интенсивные параметры состояния и свойства системы. 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 (*вариант*: «в обратимых изобарном 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. Первое начало термодинамики применительно к адиабатическому процессу с идеальным газом. Уравнение адиабаты идеального газа, показатель адиабаты. Теплота и работа адиабатического процесса с идеальным газом. Графическое изображение пути процесса (адиабаты) в координатах  $P = f(V)$ .
5. Изобразите схематически на одном графике в координатах параметров состояния  $P = f(V)$  процессы обратимого изотермического расширения 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.
6. Изохорная и изобарная молярные теплоемкости. Уравнение их связи для чистого идеального газа. Зависимость изобарной теплоемкости от температуры для вещества в кристаллическом, жидком и газообразном состоянии. Атомная теплоемкость металлов, правило Дюлонга и Пти.
7. Изохорная и изобарная молярные теплоемкости чистого вещества. Связь между ними для идеального газа. Расчет теплоемкостей одноатомного и двухатомного идеальных газов по числу степеней свободы молекул, возможные причины погрешности такого расчета в случае двухатомного газа.
8. Внутренняя энергия и энтальпия чистого вещества, их взаимосвязь. Зависимость энтальпии вещества от температуры при  $P=const$  с учётом фазовых переходов. Интегрирование соответствующего уравнения, графическое представление полученной функции.
9. Термохимия. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Связь тепловых эффектов химической реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме. Следствия закона Гесса – поясните на примере.
10. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные теплоты образования и сгорания вещества. Закон Гесса и его следствия.
11. 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? Поясните на примере.

12. 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  $\sum \nu_i C_{P,i}^\circ = \varphi(T)$  для исходных веществ и продуктов реакции.
13. 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  $T \neq 298 \text{ K}$ .
14. 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.
15. Для некоторой реакции сумма изобарных теплоемкостей исходных веществ меньше (*вариант*: «больше») суммы теплоемкостей продуктов. Причем при повышении температуры изменение теплоемкости в реакции увеличивается (*вариант*: «уменьшается»). Изобразите схематически графики температурной зависимости  $\sum \nu_i C_{P,i}^\circ = \varphi(T)$  для исходных веществ и продуктов реакции и соответствующий график зависимости теплового эффекта реакции от температуры. Приведите краткое теоретическое обоснование ответа и соответствующие математические выражения.
16. Классификация термодинамических процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные процессы; обратимые равновесные процессы (определения). Второе начало термодинамики, его основные формулировки. Математическое выражение второго начала для обратимых и необратимых (самопроизвольных) процессов. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного протекания процессов.
17. Термодинамически обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Формулировки второго начала термодинамики и его математическое выражение (общий вид и частный случай изолированных систем).
18. Второе начало термодинамики. Энтропия, свойства энтропии. Изменение энтропии в термодинамических процессах с участием чистого идеального газа при  $P = \text{const}$  или при  $T = \text{const}$ .
19. Второе начало термодинамики. Энтропия индивидуального вещества, её зависимость от температуры (при  $P = \text{const}$ ) и от давления (при  $T = \text{const}$ ). Изменение энтропии в процессах с участием идеального газа.
20. Второе начало термодинамики. Энтропия, её основные свойства. Изменение энтропии в процессе смешения идеальных газов при  $T = \text{const}$ .
21. Второе начало термодинамики. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Энтропия и энергия Гиббса как критерии равновесия и направления самопроизвольных процессов при определенных условиях.
22. Объединенное выражение I и II начал термодинамики. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии состояния равновесия и направления самопроиз-

вольных процессов при определенных условиях.

23. Постулат Планка. Аналитический и графический варианты метода определения стандартной энтропии вещества на основе постулата Планка по данным о температурной зависимости теплоёмкости и о параметрах фазовых переходов. Используемые допущения.
24. Постулат Планка. Уравнение Больцмана–Планка. Тепловая теорема Нернста, третье начало термодинамики. Особенности температурной зависимости термодинамических функций  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $A$  индивидуального вещества вблизи абсолютного нуля температуры.
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 индивидуального вещества, её определительное выражение и свойства. Зависимости энергии Гиббса от температуры (при  $P = const$ ) и от давления (при  $T = const$ ). Графическое представление и анализ указанных зависимостей. Расчет изменения энергии Гиббса в процессах изотермического расширения и изобарного нагревания идеального газа.
27. Энергия Гельмгольца индивидуального вещества, её определительное выражение и свойства. Зависимости энергии Гельмгольца от объёма (при  $T = const$ ) и от температуры (при  $V = const$ ). Графическое представление и анализ указанных зависимостей.
28. Энергия Гиббса индивидуального вещества, её определительное выражение и основные свойства. Изменение энергии Гиббса в процессе смешения идеальных газов при  $P, T = const$ .
29. Энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии состояния равновесия и направления самопроизвольных процессов при определенных условиях.
30. Изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при обратимых изотермических фазовых переходах, взаимосвязь указанных величин. Род фазового перехода, примеры фазовых переходов.
31. Применение таблиц стандартных термодинамических величин для расчета  $\Delta S_T^0$ ,  $\Delta G_T^0$  и  $\Delta A_T^0$  химических реакций. Перечислите известные вам методы расчёта, для одного из них приведите подробное описание.
32. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса в химической реакции от температуры. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Связь  $\Delta G_T^0$  и  $\Delta A_T^0$  химической реакции с участием идеальных газов.
33. Системы переменного состава. Химический потенциал компонента системы, свойства химического потенциала. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Условия равновесия и самопроизвольного протекания химического процесса в системах переменного состава.
34. 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.

35. Сравните теплоту процессов обратимого изобарного и изохорного нагревания идеального одноатомного газа в количестве 1 моль от 298 К до 700 К. Изобразите схематически путь каждого процесса на графике в координатах параметров состояния  $P - V$ . Исходное состояние в рассматриваемых процессах одно и то же.
36. Сравните работу процессов обратимого изотермического и изобарного расширения 1 моль 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.
37. Идеальный одноатомный газ проведён через 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 числовые значения изменения внутренней энергии и изменения энтальпии системы для кругового процесса в целом.
38. Дайте определение истинной теплоемкости индивидуального вещества. Молярные изобарная и изохорная теплоёмкости – определительные выражения, их связь для идеального газа. Приведите оценочные значения изобарной теплоемкости для двухатомных газов CO и Br<sub>2</sub>, 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  $T = 298$  К. Укажите причину расхождений, если они наблюдаются.
39. Приведённая энергия Гиббса индивидуального вещества – определительное выражение, основные свойства. Расчёт приращения стандартной энергии Гиббса вещества в интервале температур по данным о приведённой энергии Гиббса (поясните на примере с использованием справочных данных).
40. Изобразите схематически график температурной зависимости молярной изобарной теплоемкости индивидуального вещества в интервале температур от 0 К 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?
41. Энтальпия какого из газов – (даны два вещества) – возрастёт на большую величину, если одинаковые количества (1 моль) этих газов нагреть от температуры 298К до 500К при постоянном давлении 1 атм? **Ответ обоснуйте расчётом с использованием справочных данных.**
42. Получите уравнение температурной зависимости энтальпии (вариант: «теплого эффекта») химической реакции, для которой изменение изобарной теплоемкости при температурах  $T > 298$ К положительно и приблизительно постоянно. 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  $T > 298\text{K}$  положительно (*вариант: «отрицательно»*) и линейно возрастает (*вариант: «убывает»*) с ростом температуры. Изобразите схематически соответствующий график температурной зависимости энтальпии реакции, назовите все используемые величины.
44. Тепловой эффект некоторой химической реакции линейно возрастает (*вариант: «убывает»*) 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. Стандартное изменение энтальпии 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 теплоемкость индивидуальных веществ в интервале  $298\text{ K} - T$  (определяющее уравнение, справочные данные). Применение средней теплоемкости для расчета изменений энтальпии и энтропии индивидуального вещества при изобарном нагревании или охлаждении.
47. Средняя изобарная теплоемкость индивидуальных веществ в интервале  $298\text{ K} - T$  (определяющее уравнение, справочные данные). Использование данных о средней теплоемкости для расчета **стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса химической реакции**.
48. Химический потенциал чистого идеального газа и компонента идеальной газовой смеси. Вывод выражения зависимости химического потенциала идеального газа от давления при  $T = \text{const}$ .
49. **Внутренняя энергия чистого вещества, её основные свойства. Постулат о существовании внутренней энергии. Связь приращения внутренней энергии одного моля идеального газа с молекулярной суммой по состояниям.**
50. Квантово-статистический расчёт термодинамических функций идеального газа. Выражение распределения Больцмана. Молекулярная сумма по состояниям. Вывод выражения связи приращения внутренней энергии 1 моль идеального газа с молекулярной суммой по состояниям.
51. Квантово-статистический расчёт термодинамических функций идеального газа. Выражение распределения Больцмана. Термодинамическая вероятность состояния. Вывод выражения связи мольной энтропии совокупности различных частиц (*вариант: «...совокупности неразличимых частиц»*) с суммой по состояниям.
52. Квантово-статистический расчёт термодинамических функций идеального газа. Молекулярная сумма по состояниям. Вывод выражений связи приращения энергии Гиббса и приведенной энергии Гиббса 1 моль идеального газа с суммой по состояниям.
53. Молекулярная сумма по состояниям и её свойства. Компоненты суммы по

состояниям применительно к различным составляющим энергии молекулы: а) в случае одноатомного газа; б) в случае многоатомного газа. Сумма по состояниям совокупности различимых частиц, совокупности неразличимых частиц.

54. Поступательная сумма по состояниям молекулы. Расчёт термодинамических функций одноатомного идеального газа.
55. Вращательная сумма по состояниям **двухатомной** молекулы. Расчёт вращательной составляющей теплоёмкости **двухатомного** идеального газа.
56. Колебательная сумма по состояниям, колебательная теплоёмкость. Характеристическая температура колебаний (по Эйнштейну), её физический смысл.
57. Квантово-статистический расчёт теплоёмкости идеального газа. Связь молярной теплоёмкости газа с молекулярной суммой по состояниям. Молярная теплоёмкость одноатомного газа.

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

58. Реальные газы. Сжимаемость газа, графики зависимости сжимаемости от давления при  $T=const$ . Критическая точка, особенности изотермы реальных газов в критической точке. Уравнения состояния реальных газов (примеры).
59. Принцип соответственных состояний Ван-дер-Ваальса. Приведённые параметры состояния. Вид уравнения состояния в приведённых параметрах на примере уравнения Ван-дер-Ваальса. Использование принципа соответственных состояний для определения коэффициента фугитивности газа.
60. Фугитивность (летучесть), коэффициент фугитивности. Особенности аналитического расчёта коэффициента фугитивности (исходные данные, основное выражение и его преобразование). Определение коэффициента фугитивности по принципу соответственных состояний.
61. Уравнения состояния реальных газов: Ван-дер-Ваальса, Дитеричи, Редлиха-Квонга, особенности их применения. Вириальное уравнение состояния и его сокращённая форма. Температура Бойля.
- 62. Правило фаз Гиббса – вывод, применение. Определение числа независимых компонентов и количества независимых реакций.**
63. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе,  $P$ - $T$ -диаграмма состояния. Описание фазовых полей, кривых и характерных точек на диаграмме. Применение правила фаз Гиббса.
64. Вывод уравнения Клапейрона (первого уравнения Клапейрона–Клаузиуса). Его анализ для фазовых переходов «твёрдая фаза – жидкость» в случаях, когда плотность жидкости больше или меньше плотности твёрдой фазы, соответствующие варианты линии на  $P$ - $T$ -диаграмме состояния.
65. Фазовые переходы первого рода.  $P$ - $T$ -диаграмма состояния однокомпонентной системы для случая, когда плотность жидкости меньше (**вариант: «больше»**) плотности единственной твёрдой фазы. Применение правила фаз Гиббса. Какое максимальное число фаз может одновременно находиться в равновесии в однокомпонентной системе?
66. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.  $P$ - $T$ -диаграмма состояния. Вывод и анализ уравнения Клапейрона–Клаузиуса (второго) для процессов

испарения и возгонки. Используемые допущения.

67.  $P$ - $T$ -диаграмма состояния однокомпонентной системы с одной тройной точкой. Анализ уравнения Клапейрона–Клаузиуса (второго) для процессов испарения – конденсации, используемые допущения. 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 температурной зависимости энтальпии испарения.
68. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры, её графическое представление. Вывод и анализ уравнения Клапейрона–Клаузиуса (второго) для области невысоких давлений, его приближенное интегрирование ( $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$ ).
69. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (второе) 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.
70. Интегральные формы уравнения Клапейрона–Клаузиуса (второго). Приведите уравнения, выражающие зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры в приближениях: 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.
71. Аналитические и графические методы расчета средней теплоты испарения и средней теплоты возгонки на основании зависимости давления насыщенного пара от температуры. Используемые допущения.
72. Расчет термодинамических функций фазовых превращений из экспериментальных данных о зависимости давления насыщенного пара над жидкой и твердой фазами от температуры.
73. Эмпирические обобщения для оценки термодинамических функций фазовых переходов. Правило Трутона, ограничения его применимости. Уравнения Трутона–Гильдебранда–Эверетта и Кистяковского. Правило Ричардса.
74. 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.
75.  $P$ - $T$ -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.
76. 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  $T_1$ , лежащей внутри исследованного интервала? Приведите обоснование расчета.
77. Плотность жидкого металла больше (*вариант: «меньше»*) 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.
78. 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.
79. Изобразите схематически график  $\ln P = f(1/T)$  для процесса испарения в случае  $\Delta_{\text{исп}}H \approx \text{const}$ . Приведите аналитическое выражение графической зависимости. Как на основании этого графика рассчитать величину средней теплоты испарения в интервале температур?
80. 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. Возможно ли по этим данным определить теплоту плавления вещества в тройной точке, если да, то как?
81. 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? Дайте обоснованный ответ.
82. 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.
83. 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.

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

84. Направление самопроизвольного протекания химического процесса при заданных начальных условиях. Вывод и анализ уравнения изотермы химической реакции. Термодинамическая константа равновесия химической реакции.
85. Термодинамическая константа равновесия и эмпирические константы равновесия

для химической реакции в идеальной газовой смеси. Вывод уравнений связи между ними. Для каких реакций все названные константы равновесия численно совпадают? Приведите обоснование ответа.

86. 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.
87. Степень диссоциации реагента в реакциях термического разложения газообразного вещества. Влияние изменения общего давления или температуры на степень диссоциации. Можно ли изменением этих параметров увеличить степень диссоциации газообразного  $\text{HCl}$  на  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ? (возможны другие варианты реакций).
88. 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.
89. Степень превращения как количественная характеристика химического равновесия. Как повлияют повышение общего давления и температуры на равновесную степень превращения реагента ... в газофазной реакции: (дано уравнение)? Приведите обоснование ответа и соответствующие математические выражения.
90. Равновесный выход продукта 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.
91. 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.
92. Константа химического равновесия. Влияние изменения общего давления ( $T = \text{const}$ ) или появления примеси инертного газа ( $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ ) на равновесный выход продуктов реакции в идеальной газовой смеси (проанализируйте на конкретном примере).
93. Влияние температуры на химическое равновесие. Вывод и анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Сравнение и обоснование различных вариантов графика температурной зависимости термодинамической константы равновесия в координатах  $\ln K_a = f(1/T)$ .
94. Термодинамическая константа химического равновесия, ее зависимость от температуры. Расчет тепловых эффектов химических реакций по данным о химическом равновесии.
95. Влияние изменения общего давления ( $T = \text{const}$ ) и изменения температуры на смещение химического равновесия. Ответ проиллюстрируйте примером произвольно выбранной газофазной реакции.

96. Влияние изменения общего давления ( $T = const$ ) и примеси инертного газа ( $P, T = const$ ) на смещение химического равновесия на примере газофазной реакции: (дано уравнение).
97. Константа равновесия химической реакции. Выражение константы равновесия через равновесные степень диссоциации и давление в системе. Рассмотрите на произвольном примере (в другом варианте этого вопроса дано уравнение).
98. Влияние температуры на химическое сродство и константу равновесия газофазных реакций. Проиллюстрируйте на примере реакции гидрирования этилена. (возможны другие варианты реакций)
99. Влияние температуры на химическое равновесие. Вывод и анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Приведите пример химической реакции, для которой термодинамическая константа равновесия возрастает (вариант: «убывает») с увеличением температуры.
100. Влияние температуры на химическое равновесие, анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Приближенное и уточненное интегрирование уравнения.
101. 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.
102. Уравнение изотермы химической реакции (изотерма Вант-Гоффа), его применение. Запишите уравнение изотермы Вант-Гоффа для произвольной газофазной химической реакции, в которой газовая фаза представляет собой 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.
103. Проанализируйте влияние температуры на равновесие химической реакции (дано уравнение). Изобразите схематически соответствующий 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.
104. Представьте график зависимости термодинамической 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.
105. Определение теплового эффекта реакции по зависимости константы химического равновесия от температуры. Аналитический и графический варианты метода.
106. Методы расчета констант химического равновесия на основании справочных данных о термодинамических величинах (исходные данные и основные уравнения).
107. 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).

108. Приведите пример газофазной химической реакции, равновесие в которой при увеличении давления ( $T = const$ ) (вариант: «при разбавлении смеси инертным газом ( $P, T = const$ )») смещается в сторону продуктов реакции (вариант: «в сторону исходных веществ»). Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
109. 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  $T_1$ . Какие другие термодинамические характеристики реакции и как можно определить с использованием уравнения  $\ln K_a = f(1/T)$ ?
110. 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.
111. Приведите пример химической реакции, равновесие в которой при увеличении температуры смещается в сторону продуктов (вариант: «в сторону исходных веществ»). Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
112. Запишите выражения, обосновывающие метод расчета термодинамической константы равновесия химической реакции по таблице справочных данных о стандартной приведенной энергии Гиббса веществ и о стандартной энтальпии образования веществ при  $T \rightarrow 0$  К. Укажите ограничения применимости данного метода.
113. 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.
114. Для некоторой эндотермической химической реакции температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса приближенно выражается уравнением:  $\Delta G_T^0 = A + B \cdot T$ , где  $A$  и  $B$  – эмпирические постоянные (возможны другие варианты уравнения). Выведите выражения 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  $1/T$ .

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

115. Парциальные молярные свойства (величины) компонентов раствора: определение и математическое выражение. Аналитические и графические методы определения парциальных молярных величин (краткий обзор).
116. Уравнение аддитивности для расчета свойств раствора. Связь экстенсивных свойств раствора с парциальными молярными свойствами компонентов. Уравнения Гиббса-Дюгема и Дюгема-Маргулеса.
117. 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.
118. Метод касательных для экспериментального определения парциальных молярных величин. Особенности графического и аналитического вариантов данного метода. Исходные данные, математическое обоснование, основные этапы процедуры расчёта. Проиллюстрируйте в общем виде на примере обработки данных об объеме растворов или о теплоте растворения.
119. Метод отрезков (пересечений) для экспериментального определения парциальных молярных величин. Особенности графического и аналитического вариантов данного метода. Исходные данные и основные этапы процедуры расчёта. Проиллюстрируйте в общем виде на примере обработки данных об объеме растворов или о теплоте растворения.
120. Метод отрезков (пересечений) для экспериментального определения парциальных молярных величин: возможности и ограничения. Вывод уравнений метода для случая бинарного раствора. Графическая иллюстрация применения данного метода.
121. Термодинамические функции смешения при образовании растворов из чистых компонентов. Вывод уравнения, устанавливающего связь термодинамических функций смешения с относительными парциальными молярными свойствами компонентов раствора. Рассмотрите общий вид данного уравнения и его частные случаи применительно к энтропии смешения и энергии Гиббса смешения для идеальных растворов.
122. Получена графическая зависимость объема водного раствора от количества молей растворенной мочевины в 1000г воды. Поясните, как определить парциальные молярные объемы компонентов раствора (воды и мочевины) при концентрации раствора  $m_2$ .
123. Получена зависимость плотности водных растворов метанола от мольной доли метанола во всём интервале концентраций. Опишите поэтапно процедуру нахождения парциальных молярных объемов компонентов раствора (воды и метанола), а также относительных парциальных молярных объемов компонентов и объема смешения. Изобразите схематически график, соответствующий выбранному методу расчета.
124. 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 молярных теплот растворения

компонентов в растворе, концентрация которого лежит внутри соответствующего интервала составов. Назовите метод расчёта и все используемые величины.

125. 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. Изменение вида данного уравнения применительно к неидеальным (реальным) растворам.
126. Термодинамические функции смешения при образовании растворов из чистых компонентов. Вывод уравнения, устанавливающего связь термодинамических функций смешения с относительными парциальными молярными свойствами компонентов раствора. Выражения энтальпии смешения, а также энтропии, энергии Гиббса и объема смешения для идеальных растворов.
127. Свойства идеальных (совершенных) растворов. Изменение термодинамических функций энтальпии, энтропии, энергии Гиббса при образовании идеальных растворов из чистых компонентов.
128. Идеальные (совершенные) растворы. Связь энтропии смешения с концентрациями компонентов идеального раствора. Вывод уравнения.
129. 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.
130. Дайте определение идеального раствора. Приведите уравнения для расчета энергии Гиббса смешения и энтальпии смешения при образовании идеальных растворов из чистых компонентов. Приведите примеры систем, представляющих практически идеальный раствор в жидкой фазе.
131. Равновесие «идеальный раствор – пар». Закон Рауля, его графическая интерпретация и термодинамическое обоснование. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля (от идеальности раствора), проиллюстрируйте на графике в сравнении с линиями закона Рауля.
132. Неидеальные растворы. Активность и коэффициент активности компонента раствора. Относительные парциальные молярные величины и термодинамические функции смешения при образовании неидеальных растворов из чистых компонентов.
133. 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 жидкого раствора от концентрации при положительных (*вариант*: «при отрицательных») отклонениях от идеальности раствора.
134. Отклонения от идеальности раствора (от закона Рауля). Признаки неидеальности растворов. Активность, коэффициент активности и относительный химический потенциал компонента раствора. Экспериментальное определение активности и коэффициента активности компонента жидкого раствора по

равновесному давлению пара.

135. Отклонения от идеальности раствора. Избыточные термодинамические свойства (энтальпия, объём, энтропия, энергия Гиббса) компонентов и раствора в целом, их связь с коэффициентами активности компонентов.
136. Регулярные растворы, атермальные растворы – особенности термодинамических свойств данных типов растворов. В каком случае по знаку энтальпии смешения компонентов можно определить характер отклонений от идеальности раствора? Дайте обоснованный ответ.
137. Зависимость активности компонента раствора от температуры и от давления. Вывод и анализ соответствующих уравнений.
138. Зависимость рационального коэффициента активности компонента раствора от температуры и от давления. Вывод и анализ соответствующих уравнений.
139. 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.
140. Предельно разбавленные растворы летучих компонентов. Законы Рауля и Генри, их применимость для описания зависимости давления пара от состава раствора. Аналитические выражения **названных законов** и их графическое представление **применительно к бинарной системе**.
141. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучем растворителе. Закон Рауля. Понижение температуры замерзания (начала 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  $\text{H}_2\text{O}$ .
142. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучем растворителе. Приведите выражения зависимости коллигативных свойств от концентрации раствора. Использование коллигативных свойств для определения молярной массы растворенного вещества (на примере одного из этих свойств).
143. 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 можно определить кажущуюся молярную массу растворенного вещества. В силу каких причин она может не совпадать с истинной (формульной) молярной массой?
144. Эбулиоскопический метод исследования разбавленных растворов. Вывод и анализ основного уравнения. Эбулиоскопическая постоянная. Варианты основного уравнения в случаях диссоциации или ассоциации растворённого вещества.
145. Температура начала кипения растворов нелетучих веществ в летучих

растворителях. Проиллюстрируйте с помощью  $P$ - $T$ -диаграммы фазового равновесия. Эбулиоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества.

146. Зависимость повышения температуры начала кипения раствора нелетучего вещества в летучем растворителе от концентрации раствора. Эбулиоскопическая постоянная и ее формальный смысл. Связь эбулиоскопической постоянной со свойствами растворителя. Какую поправку необходимо внести в расчетную формулу в случае, когда растворенное вещество присутствует в растворе в диссоциированной или ассоциированной форме?
147. Криоскопический метод исследования разбавленных растворов. Вывод и анализ основного уравнения. Криоскопическая постоянная. Варианты основного уравнения в случаях диссоциации или ассоциации растворённого вещества.
148. Температура замерзания (начала отвердевания) растворов нелетучих веществ в летучих растворителях. Проиллюстрируйте с помощью  $P$ - $T$ -диаграммы фазового равновесия. Определение кажущейся молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.
149. 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. Какую поправку необходимо внести в расчетную формулу в случае, когда растворенное вещество присутствует в растворе в диссоциированной или ассоциированной форме?
150. Криоскопия. Эбулиоскопия. Использование этих методов для определения кажущейся молярной массы, а также степени диссоциации (*вариант*: «степени ассоциации») растворенного вещества.
151. Осмос как явление. Осмометрический метод исследования разбавленных растворов. Вывод и анализ основного уравнения. Варианты основного уравнения в случаях диссоциации или ассоциации растворённого вещества.
152. Осмос, осмотическое давление, обратный осмос. Анализ уравнения, связывающего осмотическое давление с концентрацией разбавленного раствора. Использование измерений осмотического давления для определения молярной массы растворенного вещества.
153. Имеются разбавленные водные растворы сульфата натрия (электролит) и глицерина (неэлектролит) с одинаковыми молярными концентрациями. Какой из этих растворов будет иметь более высокую температуру начала кипения при одинаковом внешнем давлении? Приведите объяснение.
154. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа, его физический смысл. какие значения он может принимать? Определение степени диссоциации электролитов и степени ассоциации веществ, склонных к образованию ассоциатов в растворе на основании измерения коллигативных свойств растворов.

#### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

155. 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. Применение правила фаз Гиббса.

156. 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).
157. Особенности жидких азеотропных смесей в бинарных системах с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Второй закон Гиббса-Коновалова и его следствие. Правило Вревского применительно к системам с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности жидких растворов.
158. Правило рычага: вывод, анализ и особенности применения для бинарных систем.
159. Запишите уравнение, выражающее правило рычага и назовите входящие в него величины. Рассмотрите применение правила рычага на примере диаграммы кипения «температура – состав» ( $P=const$ ) 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).
160. 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.
161. Анализ диаграмм “давление-состав” “температура-состав” и “состав пара-состав жидкости” для **бинарных** систем, образующих азеотроп (*вариант*: «не образующих азеотроп»). Вывод правила рычага. Законы Гиббса-Коновалова.
162. Изобразите схематически диаграммы фазового равновесия  $T-x$  ( $P=const$ ) и  $P-x$  ( $T=const$ ) 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.
163. Изобразите схематически диаграмму кипения «температура – состав» ( $P=const$ ) 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. Сформули-

руйте законы Гиббса-Коновалова и покажите их действие на диаграмме.

164. 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.
165. Равновесие “жидкость – пар” в двухкомпонентных системах с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии,  $P$ - $x$  и  $T$ - $x$ - 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 или с отрицательными отклонениями от идеальности).
166. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Диаграмма взаимной растворимости в координатах «температура – состав» при  $P = const$  для системы с верхней критической точкой растворения. Применение правила рычага. Описание процесса изобарного нагревания двухфазной смеси, температура гомогенизации.
167. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Диаграмма взаимной растворимости в координатах «температура – состав» ( $T$ - $x$ ) при  $P = const$  для системы с верхней критической точкой растворения. Отклонения от идеальности жидких растворов в системах с расслаиванием. Термодинамическое условие расслаивания. Бинодаль и спинодаль на  $T$ - $x$ -диаграмме взаимной растворимости в сочетании с диаграммой зависимости энергии Гиббса смешения от состава бинарной жидкой системы.
168. 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  $P = const$ . Влияние температуры на взаимную растворимость жидкостей. Применение правила рычага.
169. Равновесие “жидкость – пар” в системах двух ограниченно растворимых жидкостей. Диаграммы кипения таких систем в координатах «температура – состав» ( $P=const$ ), представление однофазного, двухфазного и трехфазного равновесий (фазовые поля, линии моновариантного равновесия, конноды). Применение правила фаз Гиббса. Зависимость температуры начала кипения от состава.
170. Равновесие “жидкость – пар” в системе двух ограниченно растворимых жидкостей. Изобразите схематически соответствующую  $T$ - $x$ -диаграмму кипения ( $P=const$ ). 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. Гомогенные и гетерогенные системы. Состояние термодинамического равновесия. Параметры состояния. Функции состояния и функции процесса.
2. Уравнение состояния идеального газа и компонента идеальной газовой смеси. Парциальное давление компонента смеси, закон Дальтона, его математические выражения.
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 его следствия. 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, её свойства. Зависимость энтропии чистого вещества от параметров состояния. Изменение энтропии в процессах с участием идеального газа.
11. Термодинамическая вероятность состояния системы. Уравнение Больцмана-Планка.
12. Третье начало термодинамики. Постулат Планка, тепловая теорема Нернста. Расчет абсолютных значений энтропии (два метода).
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 компонента системы, свойства химического потенциала.
20. Критерии самопроизвольности процессов и равновесия в системах переменного состава.
21. Реальные газы, сжимаемость газа. Особенности критической изотермы реального газа. Уравнения состояния реального газа.
22. Фугитивность (летучесть) газа, коэффициент фугитивности.
23. Принцип соответственных состояний.
24. Фазовые переходы. Род фазового перехода. Расчет равновесных изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при обратимых фазовых переходах первого рода.
25. Правило фаз Гиббса, понятия «фаза», «компонент», «число термодинамических степеней свободы системы».

26.  $P$ - $T$ -диаграмма состояния однокомпонентной системы (диаграмма фазового равновесия). Фазовые поля, линии моновариантного равновесия, тройные точки, критическая точка. Применение правила фаз Гиббса.
27. Уравнение Клапейрона (другое название: первое уравнение Клапейрона–Клаузиуса). Анализ его применения на  $P$ - $T$ -диаграмме состояния однокомпонентной системы.
28. Температурная зависимость давления насыщенного пара. Температура кипения жидкости при заданном внешнем давлении. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (второе), ограничения его применения. Зависимость энтальпии испарения от температуры.
29. Степень превращения реагентов в химической реакции, химическая переменная.
30. Уравнение изотермы химической реакции (изотерма Вант-Гоффа), термодинамическая константа химического равновесия. Химическое сродство.
31. Эмпирические константы химического равновесия для реакций в идеальной газовой смеси, их связь с термодинамической константой равновесия.
32. Материальный баланс химической реакции в идеальной газовой смеси. Выражения связи константы равновесия и равновесной степени превращения или равновесной химической переменной.
33. Методы расчета термодинамической константы равновесия по справочным данным.
34. Зависимость термодинамической константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа).
35. Парциальные мольные величины, методы их определения. Функции смешения и относительные парциальные мольные величины.
36. Уравнение Гиббса-Дюгема.
37. Идеальные растворы, их термодинамические свойства.
38. Закон Рауля, его аналитические выражения и графическое представление.
39. Активность и рациональный коэффициент активности компонента относительно стандартного состояния «чистое вещество». Связь активности с равновесным давлением пара над раствором.
40. Отклонения от идеальности растворов. Признаки неидеальности растворов. Связь активности компонента с термодинамическими функциями раствора.
41. Избыточные свойства компонентов и раствора в целом, их связь с коэффициентами активности.
42. Предельно разбавленные растворы. Законы Рауля (для растворителя) и Генри (для растворенного вещества). Аналитические выражения и графическая иллюстрация на диаграмме «давление – состав».
43. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих растворенных веществ в летучих растворителях. Расчет кажущейся молекулярной массы, кажущейся степени диссоциации или ассоциации растворенного вещества. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа, объяснение трёх вариантов его возможных значений.
44.  $P$ - $x$  ( $T = \text{const}$ ) и  $T$ - $x$  ( $p = \text{const}$ ) 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.
45. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы «Состав пара – состав жидкости» (« $x$ - $y$ »-диаграммы). Азеотропные системы. Термодинамическое условие азеотропа в бинарной системе.
46. Правило Вревского в случае систем с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности жидких растворов.

47. Принцип разделения бинарных жидких систем методами простой перегонки и ректификации. Возможные продукты ректификации для эотропных и азеотропных систем.
48. Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей. Диаграмма взаимной растворимости в координатах  $T-x$  ( $p=\text{const}$ ), критические точки растворения. Применение правила рычага.
49. 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.
50. Распределение Больцмана молекул газа по энергиям. Сумма по состояниям. Выражения для расчёта термодинамических функций **идеального** газа с использованием суммы по состояниям.