Вопросы к экзамену по курсу «Физическая химия»

Химическая термодинамика

1.1. *Основные понятия, определения и постулаты химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия.*

Предмет, задачи, методы и разделы физической. Физическая химия как теоретическая основа современной химии. Предмет и методы исследования термодинамики. Термодинамическая система и окружающая среда. Типы термодинамических систем: изолированные, закрытые, адиабатически изолированные, открытые.

Параметры состояния системы: внешние и внутренние, интенсивные и экстенсивные. Функции состояния и функции процесса. Термодинамические процессы: равновесные, неравновесные, обратимые, необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные.

Внутренняя энергия системы, теплота, работа, их определение, единицы измерения. Правила выбора знаков теплоты и работы.

Первый закон термодинамики, его формулировки. Аналитическое выражение первого закона термодинамики. Виды работы. Работа расширения идеальных и реальных газов в различных обратимых и необратимых процессах. Энтальпия. Средняя и истинная теплоемкость, их связь. Соотношения между C_P и C_V.

Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса и следствия из него. Стандартное состояние и стандартные условия. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Стандартные теплоты сгорания. Стандартные энтальпии химических реакций.

1.2. *Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики.*

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Направление самопроизвольных процессов и диссипация энергии. Энтропия как мера необратимого рассеяния энергии. Формулировки второго закона термодинамики. Вечный двигатель второго рода. Энтропия. Второй закон термодинамики как закон о неубывании энтропии в изолированной системе. Статистический характер второго закона термодинамики, формула Больцмана. Математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Абсолютная температура. Вычисление изменения энтропии в различных обратимых и необратимых процессах. Энтропия идеального газа. Третий закон термодинамики, постулат Планка. Абсолютные энтропии веществ. Значения энтропии веществ в стандартных условиях, их вычисления. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях.

Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса). Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Функции состояния энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Характеристические функции и их свойства. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал. Вычисление изменения энтальпии как функции температуры. Энтальпии фазовых переходов. Энтальпия как характеристическая функция и термодинамический потенциал. Энергия Гельмгольца и направление самопроизвольного процесса. Связь энергии Гельмгольца с внутренней энергией, другими термодинамическими функциями и максимальной работой. Энергия Гиббса как термодинамический потенциал и характеристическая функция. Связь энергии Гиббса с максимальной полезной работой. Характеристические функции идеального газа. Общие условия равновесия изолированных и закрытых систем и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

1.3. *Термодинамика растворов и гетерогенных систем.*

Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем. Внутренняя энергия и другие термодинамические потенциалы открытых систем. Химический потенциал. Химический потенциал и энергия Гиббса индивидуальных веществ. Химический потенциал идеального газа. Парциальные молярные величины и их определение. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов. Закон Дальтона для смеси идеальных газов. Функции смешения идеальных газов.

Растворы. Определение понятия «раствор». Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Термодинамические условия образования растворов. Закон Рауля, идеальные растворы и их определение. Закон Генри. Растворимость газов в жидкостях. Состав насыщенного пара над идеальным раствором. Общее давление насыщенного пара идеального раствора как функция состава раствора и состава насыщенного пара. Диаграммы равновесия «жидкость – пар», правило рычага. Температура кипения идеальных растворов, физико-химические основы перегонки растворов. Неидеальные растворы, виды отклонений от закона Рауля. Различные виды диаграмм равновесия. Законы Гиббса-Коновалова, азеотропные растворы. Ограниченная растворимость жидкостей. Равновесие «пар − жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью и полной взаимной нерастворимостью жидкостей. Химический потенциал компонента в идеальном, предельно разбавленном и реальном растворах. Активность, методы определения активностей и коэффициентов активностей. Растворимость в идеальных и предельно разбавленных растворах. Уравнение растворимости Шредера. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия, криоскопическая константа растворителей, изотонический коэффициент Вант-Гоффа, практическое использование криоскопии. Эбулиоскопия. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.

Гетерогенные фазовые равновесия. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы I рода: плавление, испарение, сублимация. Зависимость температуры плавления от внешнего давления. Энтропия плавления. Зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры. Правила Трутона и Гильдебрандта.

Диаграммы состояния воды и CO_2. Энантиотропные и монотропные превращения. Двухкомпонентные системы и их анализ на основе правила фаз.

1.4. *Химическое равновесие***.**

Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Термодинамическая константа равновесия, другие виды констант равновесия и связь между ними. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Стандартная энергия Гиббса химической реакции и ее связь с термодинамической константой равновесия. Химические равновесия в гетерогенных системах и растворах. Принцип смещения равновесия ле Шателье − Брауна. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции. Влияние давление на химические равновесия. Фугитивность (летучесть).

Электрохимия

1.1. *Предмет и задачи электрохимии. Теория растворов электролитов*.

Предмет и основные разделы электрохимии. Проводники с электронной и ионной проводимостью. Электролиты. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Законы Фарадея.

Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Ионные равновесия в растворах электролитов: диссоциация сильных и слабых электролитов, гидролиз солей, буферные растворы. Достоинства и недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Причины электролитической диссоциации и механизм образования растворов. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов как основное условие устойчивости раствора электролита. Энергия кристаллической решетки и энергия сольватации. Особенности гидратации протонов.

Ион-ионные взаимодействия в растворах сильных электролитов. Термодинамика реальных растворов. Понятия активности. Основные положения теории сильных электролитов Дебая−Гюккеля. Уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности в первом приближении теории Дебая–Гюккеля.

1.2. *Неравновесные явления в растворах электролитов*.

Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов электролитов. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов.

Закон Кольрауша. Экспериментальное определение предельной подвижности ионов. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксид-ионов.

Применение метода измерения электропроводности для экспериментального определения предельной подвижности ионов, степени и константы диссоциации слабых электролитов, произведения растворимости труднорастворимых соединений.

1.3. *Электрохимические равновесия. Электроды и электрохимические цепи.*

Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз. Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Электрохимический потенциал. Уравнение Нернста. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Понятие электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал. Экспериментальное измерение потенциала отдельного электрода.

Классификация электродов. Электроды первого рода, обратимые по катиону и аниону. Электроды второго рода, насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды. Окислительно-восстановительные и газовые электроды. Стандартный водородный электрод. Стеклянный электрод.

Классификация электрохимических цепей. Физические, химические и концентрационные цепи. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. Механизм возникновения диффузионного потенциала, методы его учета и устранения. Термодинамика гальванического элемента.

Практическое применение метода измерения ЭДС гальванических элементов для определения термодинамических характеристик потенциалобразующих реакций, pH, произведения растворимости труднорастворимых солей, ионной активности, констант равновесия ионных реакций.

Химическая кинетика и катализ

1.1. *Основные понятия и постулаты химической кинетики*

Основные понятия химической кинетики. Истинная и средняя скорость химической реакции, скорость по отдельному реагенту. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Кинетические кривые и кинетические уравнения. Порядок химической реакции. Общий и частный порядок. Молекулярность элементарной химической реакции. Простые и сложные химические реакции. Механизм химической реакции и несоответствие механизмов реакций стехиометрическим уравнениям.

Закон действующих масс − основной постулат химической кинетики. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков. Основные принципы химической кинетики: принцип независимости химических реакций, принцип лимитирующей стадии.

1.2. *Кинетика химических реакций в статических условиях*

Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций – вывод кинетических уравнений, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени, время полупревращения: реакции нулевого, первого, второго порядков.

Методы определения порядка реакции и константы скорости по экспериментальным данным: метод избытка (метод Оствальда), метод подбора уравнений в графическом и аналитическом вариантах, метод определения порядка реакции по времени полупревращения (метод Оствальда−Нойеса), дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Сложные необратимые реакции: последовательные, параллельные. Обратимые реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа и область его применения. Температурный коэффициент скорости реакции. Уравнение Аррениуса.

Понятие об энергии активации химической реакции. Нахождение энергии активации химической реакции по экспериментальным данным.

1.3. *Теории химической кинетики*

Теории химической кинетики: теория активных соударений (ТАС) и теория активированного комплекса (ТАК). Достоинства и недостатки ТАС и ТАК.

Основы кинетики гетерогенных процессов. Роль диффузии при протекании гетерогенной химической реакции. Диффузионная и кинетическая области протекания гетерогенной реакции. Роль адсорбции при протекании поверхностной реакции.

1.5. *Катализ.*

Основные понятия и определения теории катализа. Роль катализаторов в химии. Активность катализатора. Активаторы и ингибиторы. Специфичность и селективность катализатора. Промоторы. Основные механизмы катализа. Общая характеристика и классификация каталитических реакций.

Механизм и энергетический профиль каталитической реакции. Скорость каталитической реакции. Автокатализ. Ферментативный катализ.

Гетерогенные каталитические реакции. Общие принципы гетерогенного катализа. Роль адсорбции в протекании гетерогенной каталитической реакции. Энергетический профиль гетерогенной каталитической реакции. Теория активных центров. Отравление катализатора. Мультиплетная теория Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Теория активных ансамблей Кобозева. Важнейшие классы промышленных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.