

Необязательные вопросы.

Попробуйте начать готовиться к экзамену – с этого упражнения !

Прокомментируйте приведенные ниже утверждения. В каждой пятерке одна формулировка – верная, остальные – нет.

Найдите правильные утверждения.

Объясните, что неправильно в остальных.

Ответы и замечания можно прислать по адресу

korobov@phys.chem.msu.ru

1. Химический потенциал компонента (μ) :

- 1) Равен нулю при достижении химического равновесия;
- 2) Постоянен при постоянной температуре;
- 3) Является парциальной мольной энтальпией;
- 4) Равенство химических потенциалов для каждого компонента во всех фазах - достаточное условие фазового равновесия;
- 5) Равенство химических потенциалов для каждого компонента во всех фазах (если компонент присутствует в фазе) - необходимое условие фазового равновесия;

2. Константа равновесия K газовой химической реакции :

- 1) С температурой растёт,
- 2) С температурой падает,
- 3) Является константой только для идеальных газов, а для реальных газов должна быть заменена константой K_f , выраженной через фугитивности;
- 4) Не зависит от общего давления в системе (при постоянной температуре)
- 5) В состоянии равновесия достигает минимального значения.

3. Стандартная энергия Гиббса химической реакции ΔG^0 :

- 1) Равна изменению энергии Гиббса при переходе от реагентов в стандартном состоянии к продуктам в стандартном состоянии;
- 2) Определяется только при стандартных температурах 0 К и 298К;
- 3) Достигает минимума при постоянной температуре и давлении;
- 4) Меньше нуля для большинства реакций;
- 5) Равна изменению энергии Гиббса в реакции, когда равновесие достигнуто;

4. Термодинамическая активность компонента в двухкомпонентной системе:

- 1) Стремится к 0,5 при мольной доле компонента, стремящейся к 0,5;
- 2) Зависит от температуры при неизменном составе системы;
- 3) Является производной энергии Гиббса системы по числу молей;

- 4) Для неидеальных растворов - всегда меньше мольной доли компонента;
- 5) Если две фазы находятся в равновесии - активность компонента в обеих фазах одинакова;

5. Энтальпия химической реакции:

- 1) Стремится к нулю при температуре, стремящейся к нулю;
- 2) Растет с увеличением температуры;
- 3) Если реакция проходит при постоянном давлении - равна теплоте реакции;
- 4) Минимальна, если реакция проходит при постоянном давлении и энтропии;
- 5) Равна $\Delta U + nRT$.

6. Уравнение $\delta Q + \delta A = dU$:

- 1) Это - второй закон термодинамики,
- 2) Это первый закон термодинамики в наиболее общем виде,
- 3) δQ , δA , dU - полные дифференциалы,
- 4) Сумма $\delta Q + \delta A$ - полный дифференциал,
- 5) В закрытой системе U есть функция только двух (любых двух из трех) переменных: температуры, давления, объема.

7. Уравнения состояния.

- 1) Уравнение в-д-В предсказывает линейную зависимость давления от температуры при $V=\text{const}$,
- 2) Любое уравнение состояния для газа можно перевести в приведенную форму,
- 3) Для твердых тел объем не зависит от давления при $T=\text{const}$,
- 4) Выше критической изотермы фаза жидкости не существует,
- 5) У жидкостей и газов $(dp/dV)_T > 0$

8. Теплоемкость.

- 1) Равна теплоте, которую необходимо ввести в систему для увеличения температуры на градус,
- 2) Теплоемкость системы больше нуля,
- 3) Теплоемкость c_p системы больше нуля,
- 4) Теплоемкость c_v зависит от температуры, но не зависит от объема,
- 5) Теплоемкости твердых тел не зависят от температуры.

9. Энтальпия образования.

- 1) С ростом температуры энтальпии образования растут по абсолютной величине,
- 2) Зависимость энтальпии образования A от температуры определяется теплоемкостью c_p вещества A .
- 3) Энтальпия образования меньше нуля;
- 4) Энтальпия образования P (белый, тв.) равна нулю при всех температурах,
- 5) Энтальпии образования зависят от давления.

10. Уравнение $d \ln p / dT = \Delta H / RT^2$

- 1) Называется уравнением Менделеева-Клапейрона;
- 2) Есть частный случай уравнения Гиббса-Дюгема;
- 3) Справедливо только для идеальных газов;
- 4) ΔH - стандартная энтальпия испарения или сублимации;
- 5) p обязательно должно быть в барах!

11. Уравнение $\sum n_i d\mu_i = 0$

- 1) Неверно без дополнительных оговорок,
- 2) Есть следствие третьего закона термодинамики,
- 3) Справедливо только при фазовом равновесии;
- 4) Позволяет рассчитывать зависимость химических потенциалов от давления;
- 5) Верно только для жидких растворов.

12. Второй закон термодинамики формулируется так:

1. Энтропия системы возрастает в самопроизвольных процессах;
2. Энтропия системы уменьшается в самопроизвольных процессах ,
3. В системе при постоянных температуре и давлении в самопроизвольных процессах энергия Гиббса уменьшается,
4. Энтропия вселенной постоянна,
5. В закрытой системе при постоянных давлении, энтропии и отсутствии любых других видов работы, кроме механической, энтальпия стремится к минимуму.

13. Условие химического равновесия формулируется так:

- 1) Химические потенциалы продуктов и реагентов равны;
- 2) В системе при постоянном давлении и температуре $\sum v_i d\mu_i = 0$.
- 3) В системе при постоянном объеме, температуре и отсутствии других видов работы, кроме механической $\sum v_i \mu_i = 0$.
- 4) Для реакции, происходящей в одной фазе, $\sum v_i \mu_i = 0$.
- 5) $\sum v_i \mu_i = 0$.

14. Правило фаз:

- 1) При его выводе используется уравнение Клаузиуса-Клапейрона;
- 2) Описывает движение многокомпонентной системы к равновесию;
- 3) Показывает, что в пятикомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии при постоянном давлении - 7;
- 4) Показывает, что в трехкомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии - 4;
- 5) Утверждает, что $s = k + 2 - f$, где s - число степеней свободы, k - число компонентов, f - количество уравнений Гиббса-Дюгема, которые можно записать в системе.

15. Фазовые переходы:

- 1) В точке фазового перехода 1-ого рода нарушаются условия фазового равновесия;
- 2) Фазовый переход первого рода происходит при одной температуре, а второго - в интервале температур;
- 3) При фазовом переходе первого рода происходит скачок энтропии, при переходе второго рода - скачок энтальпии;
- 4) При фазовом переходе первого рода энтропии и теплоемкости сосуществующих фаз - различны;
- 5) При фазовом переходе второго рода энтропии и теплоемкости сосуществующих фаз - одинаковы.

16. Третий закон термодинамики формулируется так:

- 1) Энтропии образования всех химических соединений при абсолютном нуле и атмосферном давлении равны нулю;
- 2) Энтропии всех химических реакций и фазовых превращений при абсолютном нуле равны нулю;
- 3) Энергии Гиббса образования всех химических соединений стремятся к нулю при T , стремящейся к нулю;
- 4) Энтальпии всех простых веществ одинаковы при нулевой температуре по Кельвину;
- 5) Теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме равны друг другу и меньше нуля при нулевой температуре по Кельвину.

17. Растворы.

- 1) Энергия Гиббса образования раствора может быть больше и меньше нуля при различных температурах и составах;
- 2) Энтальпия образования раствора может быть меньше и больше нуля при различных температурах и составах;
- 3) Избыточная энергия Гиббса образования раствора должна быть меньше нуля.
- 4) Парциальная энергия Гиббса раствора всегда больше средне-мольной энергии Гиббса раствора;
- 5) В расщепившейся системе активности компонентов в сосуществующих фазах равны.

18. Осмос

- 1) При осмотическом равновесии химические потенциалы компонентов в различных фазах не равны;
- 2) Осмотическое давление падает с температурой;
- 3) Уравнение Вант-Гоффа применимо только для идеальных растворов;
- 4) Осмотическое давление возникает только при равновесии идеального раствора с чистым растворителем;
- 5) Уравнение Вант-Гоффа является аналогом уравнения Клаузиуса - Клапейрона для осмотического давления.

19. Энергия Гиббса системы:

- 1) Уменьшается в любом самопроизвольном процессе;
- 2) Парциальная мольная энергия Гиббса - это химический потенциал;
- 3) Равна $\sum \mu_i n_i$ при $T, p = \text{const}$;
- 4) Равна $\sum \mu_i n_i$, если в системе отсутствуют любые виды работы, кроме механической;
- 5) Стандартная энергия Гиббса процесса - это изменение энергии Гиббса в процессе, происходящем при постоянном стандартном давлении.

20. Уравнения состояния:

- 1) Связывают изменения p, V, T ;
- 2) Выводятся из первого закона термодинамики;
- 3) Выводятся из первого и второго законов термодинамики;
- 4) Уравнение Клаузиуса-Клапейрона - пример уравнения состояния;
- 5) Уравнение Менделеева-Клапейрона - пример уравнения состояния для газов.

21. Ансамбли

- 1) Минимальная размерность μ -пространства - 3;
- 2) Координаты системы в Γ -пространстве- это геометрические координаты всех ее частиц;
- 3) Плотность вероятности в Γ - пространстве есть функция только энергии системы, а энергия системы зависит от координат системы в Γ -пространстве;
- 4) Микросостояния с одинаковой энтропией равнодоступны;
- 5) Сумма по состояниям системы всегда связана с молекулярной суммой по состояниям формулой $\ln Z = N \ln Q - \ln N!$

22. Микросостояния и макросостояния.

- 1) Микросостояние в статистике Больцмана задается температурой и объемом системы;
- 2) Микросостояние в статистике Больцмана задается количеством частиц на каждом энергетическом уровне;
- 3) Вырожденность уровня определяется его энергией;
- 4) При заданных условиях макросостояние с максимальным числом микросостояний является равновесным
- 5) Распределение Ферми отличается от распределения Больцмана вырожденностью энергетических уровней.

23. Расчет т/д функций.

- 1) При расчете термодинамических функций следует помнить, что колебательная и вращательная температуры всегда больше поступательной и электронной;
- 2) Колебательная сумма по состояниям зависит от температуры, частот колебаний и колебательных квантовых чисел молекулы;
- 3) Стандартная вращательная сумма по состояниям Q не отличается от нестандартной.
- 4) Для расчета константы равновесия химической реакции для реагентов и продуктов реакции достаточно знать массы, вырожденности основного электронного уровня, вращательную и колебательную температуру;
- 5) Энтропия системы не зависит от вырожденности основного электронного уровня, а теплоемкость - зависит.

24. Сумма по состояниям.

- 1) Формальная величина, имеющая размерность энергии,
- 2) Для идеального газа нужно использовать молекулярную сумму по состояниям, а для реального газа – сумму по состояниям системы,
- 3) Абсолютную энтропию системы можно вычислить, зная сумму по состояниям и зависимость суммы по состояниям от объема,
- 4) Сумма по состояниям системы достигает максимума в состоянии равновесия,
- 5) Для расчета сумм по состояниям необходимо знать вырожденности уровней энергии.