

Факультет химический  
Кафедра физической химии

**УТВЕРЖДЕН**

на заседании кафедры « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.  
протокол № \_\_\_\_\_

изменения и дополнения внесены в список литературы  
в 2011-2013 гг.

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ /  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ  
КОМПЛЕКС**

**ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И КИНЕТИКА»**

Направление подготовки  
020100 «Химия»

Квалификация (степень) выпускника  
Бакалавр

Форма обучения  
очная

УМКд соответствует учебному плану подготовки 2011 г.

УМК составлен:  
Доц. Успенской И.А.

## 1. СОДЕРЖАНИЕ УМК

№	Элемент УМК	Место нахождения документов
1	Содержание УМК	Кафедра физической химии
2	Выписка из ОС МГУ (или ФГОС)	Кафедра физической химии
3	Рабочая программа дисциплины	Сайт <a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html</a>
4	Учебно-методические материалы: 4.1. Планы лекций 4.2. Темы семинарских занятий 4.3. Перечень лабораторных работ	Кафедра физической химии Сайт <a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html</a>
5	Учебники и учебные пособия	Кафедра физической химии
6	Методические рекомендации для преподавателя	Сайт <a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html</a>
7	Методические указания для студента	<a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html</a>
8	Фонд оценочных средств (контрольный блок)	Сайт <a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html</a> Кафедра физической химии

## 2. ВЫПИСКА ИЗ ФГОС ВПО

Код УЦ ОПП	Специальность 011000 - Химия Квалификация — химик	Число часов по ФГОС ВПО
Б.3. Профессиональный цикл	<b>Физическая химия:</b> Понимать роль физической химии как теоретического фундамента современной химии, владеть основами химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, элементами статистической термодинамики, знать основы химической кинетики и катализа, основы механизма химических реакций, электрохимии.	

### 3. РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Программа дисциплины «Химическая термодинамика и кинетика» составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ бакалавриата по направлению подготовки «Химия».

Курс предназначен для студентов 3 курса Факультета наук о Материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. В курсе лекций обсуждаются основные теоретические положения, закономерности протекания химических и фазовых превращений. Семинары посвящены расчетам, необходимым для решения различных химических задач с привлечением физического и математического аппарата, способам обработки результатов измерений. Практические занятия представлены в виде расчетного практикума, цель которого - знакомство с современными расчетными методами химической термодинамики и кинетики.

**Цели:** показать роль физической химии как теоретического фундамента современной химии, научить основам химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, основам химической кинетики и катализа, электрохимии, дать представления о механизмах химических реакций.

**Задачи:** привить учащимся навыки систематического подхода к решению химических задач фундаментального и прикладного характера.

**Ожидаемые результаты изучения дисциплины:** В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

**Знать:** основные законы и закономерности, определяющие направление и результат протекания процессов в гомогенных и гетерогенных системах, способы аналитического представления этих закономерностей.

**Уметь:** формулировать конкретные химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе физической химии; получать физико-химические данные, проводить их математическую обработку, обобщать полученные результаты.

**Владеть:** простейшими расчетными методами решения физико-химических задач, навыками поиска физико-химических данных в открытых источниках (в том числе, в информационных базах данных) и применения их при решении практических химических задач

**Приобрести опыт деятельности:** в анализе, формулировке и решении конкретных химических задач, интересующих фундаментальную науку и практику

#### 3.1. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 156 часов, из них 92 ч. – аудиторные занятия, 48 ч. – лекции и 44 ч. – семинары, самостоятельная работа – 64 часа

Вид работы	Семестр 5	Всего
<b>Общая трудоемкость</b>	<b>156</b>	<b>156</b>
<b>Аудиторная работа:</b>	<b>92</b>	<b>92</b>
Лекции (Л)	48	48
Практические занятия (ПЗ)	34	34
Расчетный практикум (ЛР)	10	10
<b>Самостоятельная работа</b>	<b>64</b>	<b>64</b>
<b>Вид итогового контроля</b>	Зачет, экзамен	

Разделы дисциплины по семестрам

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов				
		Всего	Аудиторная работа			Внеаудиторная работа
			Л	ПЗ	ЛР	
1	Основы химической термодинамики	31	12	10	3	6
2	Растворы, фазовые равновесия	55	24	14	5	12
	Химические равновесия	10	4		2	4
3	Формальная химическая кинетика	16	6	6	0	4
	Катализ	8	2	4	0	2
	Подготовка к экзамену	36				36
	Итого:	156	48	34	10	64

### Разделы лекционного курса

1. Основы химической термодинамики
2. Растворы, фазовые равновесия
3. Химические равновесия
6. Формальная химическая кинетика
8. Катализ

### Рубежный контроль знаний (коллоквиумы)

- I коллоквиум. Основные понятия, законы термодинамики.
- II коллоквиум. Приложения химической термодинамики
- III коллоквиум. Кинетика и катализ

## 4. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 4.1. Планы лекций

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Форма текущего контроля
1	Основы химической термодинамики	Основные понятия. Постулаты термодинамики. Термические и калорические уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Теплота, работа, внутренняя энергия, первый закон термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Выбор стандартного состояния. Зависимость внутренней энергии, энтальпии и теплоемкости от термодинамических переменных.	К, ДЗ
		Второй закон термодинамики. Энтропия. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Общие и частные условия равновесия в гомогенных и гетероген-	К, ДЗ, РК

		<p>ных системах. Химическая переменная, сродство. Соотношения Максвелла. Изменение энтропии при различных процессах. Преобразования Лежандра. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Фундаментальные уравнения Гиббса. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при различных процессах. Приведенный потенциал. Расчет стандартных термодинамических функций химических реакций с использованием справочников и современных баз данных. Связь между термодинамическими потенциалами и химическим потенциалом.</p>	
2	Растворы	<p>Классификация растворов. Химический потенциал компонента раствора, выбор стандартного состояния. Летучесть и активность. Парциальные мольные величины, методы их определения. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.</p> <p>Термодинамические свойства растворов: уровни отсчета (симметричная и асимметричная системы сравнения), функции смешения, конфигурационная энтропия, избыточная энергия Гиббса. Модели растворов. Описание растворов с помощью уравнений состояния.</p> <p>Термодинамика растворов электролитов. Средне ионная активность и коэффициент активности. Теория Дебая - Гюккеля. Экспериментальные методы определения коэффициентов активности.</p> <p>Условия термодинамической устойчивости фазы. Расслаивание раствора.</p>	К, ДЗ
	Фазовые равновесия	<p>Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Общие принципы расчета равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Фазовые диаграммы. Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего и частных условий равновесия. Уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.</p> <p>Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Равновесие жидкость – пар: законы Гиббса-Коновалова. Равновесие конденсированных фаз: уравнения Шредера и Планка-ван Лаара. Коллигативные свойства растворов. Осмос</p>	К, ДЗ, РГЗ, РК
3	Химические равновесия	<p>Изменение энергии Гиббса при химической реакции. Изотерма Вант-Гоффа. Термодинамическая и концентрационные константы равновесия. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции. Особенности расчета химических равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Современные методы расчета составов равновесных смесей.</p> <p>Общее условие равновесия при наличии нескольких видов работ.</p>	К, ДЗ, РК

6	Формальная химическая кинетика	Основные понятия, постулаты и принципы химической кинетики. Прямая и обратная задачи. Дифференциальная и интегральная форма кинетических уравнений. Методы определения параметров кинетических уравнений. Зависимость константы скорости от температуры. "Эффективная" энергия активации. Сложные реакции: параллельные, обратимые последовательные. Кинетические кривые, их аналитическое описание и экспериментальное определение констант скоростей. Энергия активации сложных реакций. Метод квазистационарности Боденштейна и область его применимости.	К, ДЗ, РК
8	Катализ	Определение катализа. Общие принципы. Гомогенный катализ. Гетерогенный катализ. Основные характеристики процесса. Кинетические закономерности ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса - Ментен. Определение кинетических параметров из опытных данных. Ингибирование.	К, ДЗ

#### 4.2. Семинары (практические занятия)

№ раздела	№ занятия	Тема	Кол-во часов
1	1	Уравнения состояния	2
	2	Первый закон термодинамики, термохимия	2
	3	Второй и третий законы термодинамики. Энтропия	2
	4	Термодинамические потенциалы	2
	5	Контрольная работа	
2	6	Термодинамические свойства растворов неэлектролитов.	2
	7	Термодинамические свойства растворов электролитов	2
	8	Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	2
	9	Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	2
	10	Химические равновесия, расчет равновесных составов	2
	11	Химические равновесия, влияние условий на протекание процессов. Сложные равновесия	2
	12	Контрольная работа	2
3	13	Кинетика простых реакций	2
	14	Кинетика сложных реакций	2
	15	Приближенные методы	2
	16	Катализ	2
	17	Контрольная работа	2

#### 4.3. Лабораторные работы

№ раздела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов
-----------	------	---------------------------------	--------------

1	1	Расчет термодинамических свойств по результатам аппроксимации результатов измерений теплоемкости	3
2	2	Расчет гетерогенных равновесий	5
	3	Расчет гомогенных равновесий	2

## 5. УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

### 5.1. Основная литература (базовые учебники выделены курсивом)

*Еремин В.В., Каргов С.А., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория. Т.1., М.: Бином, 2013*

Пригожин И., Дефей Р., Химическая термодинамика. 2-е издание. М.: БИНОМ, 2010.

Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007

*Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006*

### 5.2. Дополнительная литература.

Воронин Г.Ф., Основы термодинамики. М: МГУ, 1987

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М: Мир, 1971

Периодические издания

Интернет-ресурсы

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/>.

NIST <http://www.nist.gov>

SGTE [www.sgte.org](http://www.sgte.org)

FACTSAGE <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>

THERMOCALC <http://www.thermocalc.com>

MTDATA <http://www.npl.co.uk/mtdata/>

MALT [www.kagaku.com/malt](http://www.kagaku.com/malt)

PANDAT [www.computherm.com](http://www.computherm.com)

HSC [www.outotec.com/](http://www.outotec.com/)

OLI Systems [www.olisystems.com/](http://www.olisystems.com/)

PIRIKA <http://www.pirika.com/>

MEDUSA <http://www.kemi.kth.se/medusa/>

Ссылка, по которой можно скачать некоторые учебные пособия по физической химии <http://review3d.ru/klassicheskij-universitetskij-uchebnik-eremin-v-v-kargov-s-i-uspenskaya-i-a-kuzmenko-n-e-lunin-v-v-osnovy-fizicheskoy-ximii-teoriya-i-zadachi>

## 6. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ

В учебном процессе можно использовать пассивные, активные и интерактивные формы проведения занятий.

Компьютерная симуляция: в компьютерной среде с помощью имеющихся программных средств моделируется та или иная профессиональная ситуация, проблема или задача, модель. При этом требуются самостоятельный поиск и проработка информации по отдельным вопросам теоретического курса, консультации преподавателя, взаимодействие с сокурсниками, создание творческих групп с распределением функций и пр.

При проведении семинарских занятий необходимо особое внимание следует уделить решению практических задач, симулирующих реальные ситуации, с которыми учащийся может столкнуться в последующей деятельности. Тема семинара должна соответствовать теме предшествующих лекции.

Рекомендуемый порядок проведения семинарского занятия

- проверить присутствие студентов на занятии, отметив отсутствующих в журнале посещаемости,
- объявить тему текущего семинарского занятия,
- предложить студентам и при необходимости обсудить с ними вопросы, вызвавшие затруднения при выполнении домашнего задания,
- провести опрос студентов по основным вопросам текущего семинарского занятия,
- особое внимание уделить решению практических задач по всем разделам изучаемой темы,
- по окончании занятия подвести итог, выделить главное из изученной темы, проинформировать студентов о теме следующего семинара.

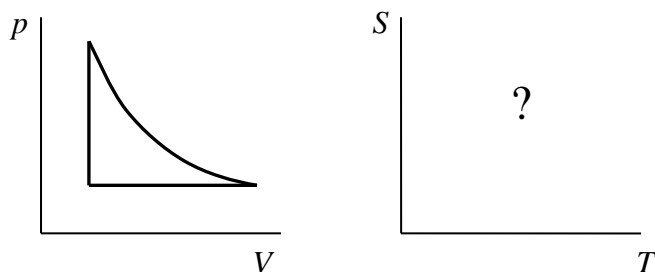
### Варианты контрольных работ.

#### Раздел «Основные понятия, законы термодинамики»

1. Один моль газа расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объёму, при этом температура падает от 298.15 до 248.44. Чему равно значение  $C_p$ ? Считайте газ идеальным.

2 При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой  $\Delta_r H_{298} = -79.91$  кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой  $\Delta_r H_{298} = -76.76$  кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте энтальпию ( $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{O})$ ) и изменение внутренней энергии при образовании оксида натрия, если  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.8$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

3. Схематично изобразите приведенный на рисунке цикл в координатах  $S$ - $T$ :



4. Экспериментальная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HCl}$  дается ур-ем  $\Delta_r G^\circ = -92000 + 1.83 \cdot T \ln T - 20.7 \cdot T$  (Дж). Найдите значение стандартной энтальпии образования и абсолютной энтропии HCl при 298 К.

В-во	$S^\circ_{298}$ Дж/мольК	$C_{p,298}$ Дж/мольК
H <sub>2</sub>	130.52	28.83
Cl <sub>2</sub>	222.98	33.93

#### Раздел «Приложения химической термодинамики»

1. Зависимость температуры плавления нафталина от давления описывается выражением  $t_m(^{\circ}\text{C}) = 80.1 + 0.0371 \cdot 10^{-5} p - 186.99 \cdot 10^{-18} p^2$  (размерность  $p$  [н·м<sup>-2</sup>]). Рассчитайте энтальпию плавления нафталина (в Дж·г<sup>-1</sup>), если при давлении 1 атм изменение объема при плавлении составляет 145.8 см<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>.



2. Рассчитайте активность и коэффициент активности вещества А при 25 °С в растворе состава  $x_B = 0.4$ , если энтальпия смешения этого раствора описывается выражением

$$\Delta_{\text{mix}}H = 1832x^2 - 1832x.$$

3. Константа равновесия реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$  при 400 °С равна  $K_p = 1.60 \cdot 10^{-4}$ . Рассчитайте общее давление, необходимое для получения равновесной смеси, содержащей 10 %  $\text{NH}_3$  по объёму при 400 °С, если  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  взяты в соотношении 3: 1. Газы считайте идеальными

3. Газовая смесь, содержащая 97 мольных %  $\text{H}_2\text{O}$  и 3 мольных %  $\text{H}_2$ , нагрета до 1000 К. Будет ли эта смесь реагировать с Ni, образуя NiO, если для реакции  $\text{Ni}(\text{тв}) + 0.5\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$   $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ К}) = -35400$  кал/моль, а степень диссоциации водяного пара по уравнению  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$  при 1000 К и давлении 1 атм равна  $2.467 \cdot 10^{-7}$ ?

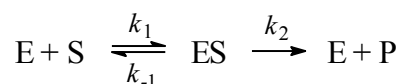
### Раздел «Кинетика и катализ».

1. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна  $[\text{HClO}]^2$ . За какое время реакция окисления при 298 К пройдет на 90%, если исходный раствор содержал  $0.1$  моль·л<sup>-1</sup> HClO и 1 моль·л<sup>-1</sup> спирта? Константа скорости реакции равна  $k = 24$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

2. Реакция первого порядка при температуре 25 °С завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж·моль<sup>-1</sup>?

3. Константа скорости прямой реакции  $\text{NH}_4\text{SCN} = (\text{NH}_4)_2\text{CS}$  при 25 °С равна  $7.66 \cdot 10^{-7}$  мин<sup>-1</sup>. Константа равновесия при этой температуре равна 1.30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40 % исходного вещества.

4. Антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Пусть добавление 3 мкмоль антибиотика вызывает выделение  $2.0 \cdot 10^{-6}$  мкмоль фермента в 1.00 мл бактериальной суспензии. Считая, что данная реакция описывается схемой Михаэлиса-Ментен



с константами  $K_M = 5.0 \cdot 10^{-5}$  М и  $k_2 = 2.0 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>, рассчитайте время, необходимое для инактивации 50% антибиотика.

Интерактивные образовательные технологии, используемые в аудиторных занятиях: мультимедийный проектор, презентация, интерактивная доска (лекции), вычислительные комплексы со специализированным программным обеспечением (расчетный практикум)

Примеры вопросов и задач приведены в Фонде оценочных средств.

## 7. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТА

В процессе самостоятельной работы должны формироваться самостоятельность мышления, способности к саморазвитию и самообразованию, умения по поиску и использованию справочной и специальной литературы, а также других источников информации.

№ раздела	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	1	Вопросы для подготовки к коллоквиуму 1.	6
2	1	Вопросы к коллоквиуму 2	16
3	1	Вопросы к коллоквиуму 3.	6

Программное обеспечение современных информационно-коммуникационных технологий

Учебные программы для:

- (а) обработки результатов измерений теплоемкости Сраррг (лабораторная работа №1),
- (б) для расчета фазовых диаграмм бинарных систем PhDi (лабораторная работа №2),
- (в) расчета термодинамических свойств веществ и состава гомогенных смесей Thermobase и Equicalc (лабораторная работа №3)

расположены на сайтах <http://td.chem.msu.ru/> и

Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций KINET расположена на сайте

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>

### Сетевой ресурс поддержки образовательного процесса

Методические указания к практическим занятиям расположены на сайте

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html>

Лекции сопровождаются показом презентаций. Расчетный практикум выполняется в компьютерном классе, каждый учащийся имеет индивидуальное рабочее место и отдельные задания.

## 8. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

### 8.1. Вопросы и задания текущего и рубежного контроля

#### Коллоквиум 1.

1. Основные понятия химической термодинамики: система, окружающая среда, интенсивные, экстенсивные величины, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент.
2. Термические уравнения состояния для газов, твердых тел и жидкостей. Термические коэффициенты.
3. Идеальный газ, другие термические уравнения состояния для газов. График зависимости  $p = f(V)$  при  $T = \text{const}$  для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
4. Газ Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.
5. Первый закон термодинамики в открытой и закрытой системах. Интегральная и дифференциальная форма.
5. Функции пути и функции состояния. Работа и теплота в различных процессах для идеального газа. Энтальпия .
7. Закон Гесса. Теплоты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме.
8. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Стандартные энтальпии химических реакций.

9. Теплоемкости  $c_p, c_v, c_x$ . Взаимосвязь между ними.
10. Закон Киргоффа . Зависимость энтальпии и энергии химических реакций от температуры. Зависимость теплот химических реакций от давления.
11. Энтропия, как функция состояния. Связь с приведенной теплотой.
12. Второй закон термодинамики, различные его формулировки.
13. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы,  $G, F, H, U$  .
14. Уравнения Максвелла. Расчет изменения  $S=f(p)$  для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
15. Уравнения Максвелла. Расчет изменения  $H=f(p)$  для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
16. Общие условия термодинамического равновесия.

### Коллоквиум 2.

1. Теорема Эйлера. Термодинамические потенциалы, как однородные функции первой степени естественных переменных и чисел молей. Уравнение Гиббса-Дюгема , его интегрирование.
2. Основные понятия термодинамики растворов ( на примере двухкомпонентных жидких систем). Функции смешения. Интегральные и парциальные величины. Избыточные величины.
3. Термодинамические модели растворов. Регулярные и атермальные растворы.
4. Идеальные ассоциированные растворы.
5. Законы Рауля и Генри. Стандартное состояние “ бесконечно-разбавленный раствор” и “чистое вещество”.
6. Химический потенциал, различные определения этого понятия. Способы записи химического потенциала для идеального газа, реального газа, компонента в газовой, жидкой и твердой смесей.
7. Стандартные состояния для химического потенциала в различных фазах. Зависимость стандартных значений химических потенциалов от температуры и давления.
8. Фугитивность , коэффициенты фугитивности . Активность, коэффициенты активности.
9. Условия равновесия в гомогенной и гетерогенной системах. Возможный компонент.
10. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона . Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Связь давления насыщенного пара с кривизной поверхности. Уравнение Кельвина.
11. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Криоскопия, эбулиоскопия .
12. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа .
13. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Зависимость растворимости от температуры и давления (уравнение Шредера, уравнение Ван-Лаара )
14. Вывод правила фаз. Расчет диаграммы состояний однокомпонентных систем. Диаграммы температура - давление для воды и серы.
15. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода, уравнение Эренфеста.
16. Связь диаграмм  $G-x$  с диаграммами  $T-x$  (  $p = \text{const}$  ) для двухкомпонентных систем.
17. Условия стабильности гомогенной фазы. Расслаивание, метастабильные фазы в двухкомпонентной системе.
18. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Законы Коновалова. Азеотропы .
19. Общие условия термодинамического равновесия
20. Условия химического равновесия. Химическая переменная. Сродство химической реакции

21. Константы равновесия для газофазных реакций. Изотерма химической реакции.
22. Температурная зависимость констант равновесия. Зависимость констант равновесия химических реакций от давления. Уравнение изобары реакции
23. Константы равновесия реакций в растворах. Симметричная и асимметричная системы сравнения. Константы равновесия одной и той же реакции в разных растворителях  
Константы равновесия гетерогенных химических равновесий

### **Коллоквиум 3**

1. Основные понятия и методы формальной кинетики. Экспериментальное определение скорости химической реакции в закрытой и открытой системах.
2. Молекулярность и порядок реакции. Реакции постоянного и переменного порядков по различным компонентам (привести примеры).
3. Методы определения порядка реакции. Исследование вида кинетического уравнения. Причины непостоянства порядка реакции и несовпадение порядков при их определении различными методами.
4. Постулаты формальной кинетики. Кинетический закон действующих масс и принцип независимости реакций, прямая и обратная кинетические задачи
5. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса, его опытная проверка и теоретическая трактовка. Энергия активации
6. Скорости реакций первого порядка. Необратимая реакция первого порядка в закрытой системе. Методы определения константы скорости. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.
7. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Параллельные реакции первого порядка
8. параллельные реакции: решение прямой и обратной кинетической задачи
9. Необратимые последовательные реакции первого порядка. Кинетическая задача о двухстадийной необратимой последовательной реакции первого порядка и ее решение
10. Метод стационарных, квазистационарных концентраций и область соответствия точного и приближенного решений. Метод квазиравновесных концентраций
11. Основные понятия и применения катализа, определения и классификации. Основные механизмы каталитических реакций: переносный, активационный, координационный
12. Ферментативный катализ. Общие определения и понятия. Активность ферментов. Уравнение Михаэлиса–Ментен и определение кинетических параметров из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием. Эффективная константа Михаэлиса. Определение константы ингибирования из опытных кинетических данных

### **Вопросы для подготовки к экзамену:**

1. Основные понятия химической термодинамики: система, окружающая среда, интенсивные, экстенсивные величины, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент.
2. Химический потенциал, различные определения этого понятия. Способы записи химического потенциала для идеального газа, реального газа, компонента в газовой, жидкой и твердой смесей
3. Кинетика реакций в конденсированной фазе
4. Термические уравнения состояния (общее понятие). Термическое уравнение для твердых тел. Термические коэффициенты
5. Правило фаз, его вывод и значение в термодинамике и материаловедении

6. Влияние температуры на скорость простых и сложных реакций. Энергия активации, способы ее определения
7. Идеальный газ, газ Ван-дер-Ваальса. Понятие бинодали и спинодали. Закон соответственных состояний
8. Избыточные величины. Термодинамические модели растворов. Регулярные и атермальные растворы
9. Ферментативный катализ. Схема Михаэлиса-Ментен
10. Первый закон термодинамики; интегральная и дифференциальная форма. Функции процесса и функции состояния
11. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода, уравнение Эренфеста
12. Квазистационарное и квазиравновесное приближение
13. Калорическое уравнение состояния идеального газа и газа Ван дер Ваальса.
14. Законы Рауля и Генри. Способы выбора системы отсчета в термодинамике растворов
15. Кинетика реакций целого порядка (на примере  $n = 0, 1$ )
16. Закон Гесса. Теплоты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме
17. Частные условия химического равновесия. Химическая переменная. Средство химической реакции
18. Последовательные односубстратные реакции. Решение обратной задачи
19. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Стандартные энтальпии химических реакций
20. Связь диаграмм  $G-x$  с диаграммами  $T-x$  ( $p = \text{const}$ ) для двухкомпонентных систем
21. Последовательные односубстратные реакции. Решение обратной задачи
22. Изобарная и изохорная теплоемкость, взаимосвязь между ними, способы определения.
23. Частные условия равновесия. Осмос. Вывод уравнения Вант-Гоффа
24. Обратимые реакции. Решение обратной задачи
25. Закон Киргоффа. Зависимость энтальпии и энергии химических реакций от температуры. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от давления
26. Константы равновесия реакций в растворах. Симметричная и асимметричная системы сравнения. Константы равновесия одной и той же реакции в разных растворителях
27. Параллельные односубстратные реакции. Решение обратной задачи
28. Энтропия, как функция состояния. Второй закон термодинамики.
29. Температурная зависимость констант равновесия. Зависимость констант равновесия химических реакций от давления. Уравнение изобары реакции
30. Методы определения порядка реакции
31. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы,  $G, F, H, U$
32. Функции смешения растворов. Интегральные и парциальные величины. Особенности парциальных мольных величин.
33. Кинетика реакций целого порядка (на примере  $n = 2$ )
34. Общие условия термодинамического равновесия. Частные условия фазового равновесия.

35. Константы равновесия для газозных реакций. Изотерма химической реакции
36. Основные понятия кинетики: типы реакций, скорость реакции общая и по веществу, молекулярность и порядок реакции
37. Теорема Эйлера. Термодинамические потенциалы, как однородные функции первой степени естественных переменных и чисел молей. Уравнение Гиббса-Дюгема, его интегрирование
38. Расчет фазовой диаграммы с простой эвтектикой из общего и частного условия равновесия. Зависимость растворимости от температуры и давления
39. Закон действующих масс. Константа скорости истинная и эффективная (кажущаяся). Прямая и обратная задача
40. Расчет р-Т диаграммы однокомпонентной системы из общего и частного условия равновесия. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.
41. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Законы Коновалова. Азеотропы
42. Основные понятия кинетики: типы реакций, скорость реакции общая и по веществу, молекулярность и порядок реакции

## **8.2. Вопросы и задания для контроля уровня остаточных знаний**

### **Контрольные вопросы**

- 1) По каким формальным признакам можно различить функции состояния и функции процесса?
- 2) Что общего и в чем различие (а) устойчивого и метастабильного состояний системы, (б) стационарного и равновесного состояний?
- 3) Для каких типов систем нельзя использовать понятие «термодинамические свойства»?
- 4) Переход термодинамической системы из состояния I в состояние II может быть проведен обратимым и необратимым способом. Как соотносятся при этом значения изменения внутренней энергии, теплоты и работы этих процессов.
- 5) В каких случаях для химической реакции можно пренебречь разницей между  $\Delta_r U$  и  $\Delta_r H$ ?
- 6) Что называется тепловым эффектом химической реакции?
- 7) Какие термодинамические свойства (переменные) системы следует поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было судить о направлении процесса?
- 8) Что является интегрирующим множителем для функции процесса  $Q$ ?
- 9) В чем проявляется характеристичность функции энтропии?
- 10) В каком из следующих обратимых процессов – изотермическом, адиабатическом, изохорном или изобарном – не происходит изменения энтропии?
- 11) По каким признакам можно отличить характеристическую функцию от не характеристической?
- 12) формулируйте критерии направленности процесса, общие и частные условия равновесия и устойчивости термодинамической системы при  $p, T = \text{const}$ .
- 13) С какой целью в термодинамику вводится понятие «парциальное мольное свойство»?
- 14) Какова практическая значимость уравнения Гиббса-Дюгема?
- 15) Что положено в основу экспериментальных методов определения активности и коэффициентов активности? Какая дополнительная информация необходима для расчета значений активностей по калориметрическим данным?
- 16) Какие значения могут принимать активности и коэффициенты активности компонентов раствора?

- 17) Сколько фаз может существовать и равновесно сосуществовать в однокомпонентной системе? Сколько новариантных точек может существовать в однокомпонентной системе? Приведите примеры.
- 18) Какими точками начинается и заканчивается кривая равновесия жидкость – пар?
- 19) Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгоняется.
- 20) Объясните, почему для определения составов равновесно сосуществующих фаз в бинарной системе необходимо строить общую касательную к энергиям Гиббса этих фаз?
- 21) Может ли фаза вещества существовать за пределами области ее термодинамической устойчивости? Если – «нет», то почему, если «да» – то при каких условиях?
- 22) При каких отклонениях от идеального поведения жидкости (положительных или отрицательных) возможно расслаивание раствора?
- 23) Согласно уравнению Шредера растворимость твердых веществ в жидкости должна увеличиваться с ростом температуры, однако, многие вещества демонстрируют ретроградный характер растворимости. Предложите объяснение этому факту.
- 24) Зачем вводится химическая переменная  $\xi$  и каков ее физический смысл?
- 25) От каких термодинамических переменных зависит константа равновесия?
- 26) За счет чего может изменяться степень превращения исходного вещества в одной и той же реакции, протекающей в разных растворителях?
- 27) Объясните, почему по знаку стандартной энергии Гиббса реакции нельзя, вообще говоря, судить о направлении процесса? В каких случаях совпадают значения энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции?
- 28) Какие существуют способы смещения равновесия газофазных реакций (а) без изменения числа молей, (б) с изменением числа молей участников реакции?
- 29) Что такое полный потенциал? Приведите примеры полных потенциалов.
- 30) Дайте определение следующих понятий: интермедиат, элементарная реакция, механизм реакции, переходное состояние, скорость реакции, кинетическое уравнение, кинетическая кривая.
- 31) Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?
- 32) Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения: а) порядок реакции; б) скорость реакции; в) молекулярность реакции?
- 33) Сформулируйте принцип независимости химических реакций. Каким образом конкурирующие реакции влияют на скорость элементарной реакции?
- 34) Сформулируйте прямую и обратную задачи химической кинетики
- 35) Объясните, в чем суть метода понижения порядка реакции.
- 36) Можно ли по одной кинетической кривой определить порядки по нескольким веществам?
- 37) Кинетическая кривая спрямляется в координатах:  $1/\sqrt{c} - t$ . Чему равен общий порядок реакции?
- 38) Можно ли по одной кинетической кривой определить общий порядок реакции? Как это сделать?
- 39) Запишите уравнение Аррениуса для константы скорости в: а) экспоненциальной; б) логарифмической; в) дифференциальной форме.
- 40) Каков физический смысл экспоненциального и предэкспоненциального множителей в уравнении Аррениуса?
- 41) В каких случаях константа скорости имеет аномальную зависимость от температуры?
- 42) Объясните, почему в параллельных реакциях лимитирующей стадией является быстрая реакция.
- 43) Можно ли для случая двух параллельных реакций первого порядка найти обе константы скорости по единственной кинетической кривой? Если да, то как это сделать?

- 44) Какие условия способствуют кинетическому контролю, а какие – термодинамическому в параллельных реакциях?
- 45) Объясните, почему в последовательных реакциях лимитирующей является самая медленная стадия.
- 46) Объясните, в чем состоит квазистационарное и квазиравновесное приближение. Сравните между собой области применимости квазистационарного и квазиравновесного приближений
- 47) В чем состоит общий механизм действия катализаторов? Какими свойствами должны обладать катализаторы?
- 48) Что такое TOF и TON? Объясните различие между ними.
- 49) Предложите количественный критерий для характеристики селективности катализатора.
- 50) Какие характеристики реакций меняются под действием катализаторов, а какие остаются неизменными?