

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

« ____ » _____ 2012 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»,
спецгруппа НПМиП
НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020201 «ХИМИЯ»**

**Специальность
«Фундаментальная и прикладная химия»**

Квалификация (степень) выпускника
специалист

Форма обучения очная

Москва
2012

Программа дисциплины «Физическая химия» составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ специалитета по профессиональному циклу по направлению подготовки «Фундаментальная и прикладная химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова по реализации Программы развития МГУ.

Лекторы.

2.1. д.х.н., профессор, Успенская Ирина Александровна, кафедра физической химии химического факультета МГУ, ira@td.chem.msu.ru, 22-80.

2.2. к.х.н., доцент, Семинихин Олег Александрович, кафедра электрохимии химического факультета МГУ.

Курс предназначен для студентов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, специализирующихся в области материаловедения, физики, химии и механики материалов. В отличие от общего курса, данный курс ориентирован на студентов с углубленной физико-математической подготовкой. В курсе более подробно рассмотрены вопросы, касающиеся теоретических основ расчета фазовых и химических равновесий, термодинамики поверхностных явлений и роста кристаллов, кинетики твердофазных процессов. Предусмотрен расчётный практикум по построению фазовых диаграмм методом выпуклых оболочек, расчета химических равновесий и скоростей реакций с использованием современных баз данных.

1. Цели и задачи освоения дисциплины:

Цель: показать роль физической химии как теоретического фундамента современной химии, научить основам химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, элементам статистической термодинамики, 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

2. Место дисциплины в структуре ООП ВПО

Дисциплина относится к Б-ХД Химических дисциплин

Структурный элемент ООП ВПО – МС (специалист МГУ), фундаментальная и прикладная химия

Дисциплины и практики (навыки), для которых освоение данной дисциплины необходимо как предшествующее: «Математический анализ», «Линейная алгебра», «Уравнения математической физики», «Теория вероятностей», «Теоретическая механика», «Механика. Электричество», «Колебания и волны. Оптика», «Элементы прикладной математической статистики», «Дифференциальные уравнения», «Реальная структура твердого тела», «Квантовая химия»; дисциплина относится к базовой части учебного цикла БЗ

3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины:

3.1. Компетенции, необходимые для освоения дисциплины:

ОНК-1, ОНК-5, ОНК-6, ИК-3, ИК-9

3.2. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины:

3.3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент 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

4. Содержание и структура дисциплины

4.1. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 20 зачетных единиц (720 часов), из них 12 – «физическая химия» (432 часа), 8 - «лабораторные работы по физической химии» (288 часов), самостоятельная работа по физической химии – 6.33 (228 часов), по подготовке и оформлению лабораторных работ – 4.22 (152 часа)

Вид работы	Семестр 7	Семестр 8	Всего
Общая трудоемкость	10 (360)	10 (360)	20 (720)
Аудиторная работа:	2.83 (102)	2.83 (102)	5.66 (204)
Лекции (Л)	1.89 (68)	1.89 (68)	3.78 (136)
Практические занятия (ПЗ)	0.94 (34)	0.94 (34)	1.89 (68)
Лабораторные работы (ЛР)	1.89 (68)	1.89 (68)	3.78 (136)
Самостоятельная работа	5.28 (190)	5.28 (190)	10.56 (380)
Вид итогового контроля	Зачет, экзамен	Зачет, экзамен	

4.2. Содержание разделов дисциплины (К – коллоквиум, Т – проверочная самостоятельная работа (тест), РК - рубежная контрольная работа, ДЗ – домашнее задание, РГЗ – расчетно-графическое задание)

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов					Форма контроля
		Всего	Аудиторная работа			Внеаудиторная работа	
			Л	ПЗ	ЛР		
1	Основы химической термодинамики	50	16	10	24	50	К, ДЗ, РК
2	Растворы, фазовые равновесия	54	20	10	24	66	К, ДЗ, РК
3	Химические и адсорбционные равновесия	36	10	6	20	32	К, ДЗ, РК
4	Элементы статистической термодинамики	28	20	8	-	42	К, ДЗ, РК
5	Элементы линейной	2	2	-	-	8	К, ДЗ,

	термодинамики необратимых процессов						РК
6	Формальная химическая кинетика	64	22	12	30	64	К, ДЗ, РК
7	Теории кинетики	26	14	8	4	30	К, ДЗ, РК
8	Катализ	18	8	4	6	24	К, ДЗ
9	Электрохимия	62	24	10	28	64	К, ДЗ, РК
	Итого:	720	136	68	136	380	

4.2.1. Лекции

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Кол-во часов
1	Основы химической термодинамики	Место физической химии в решении химических задач. Основные понятия и структура термодинамики	2
		Уравнение состояния идеального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса. Понятия бинодали и спинодали. Закон соответственных состояний. Уравнения состояния для твердых тел и жидкостей. Термические коэффициенты	2
		Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, тепло, работа, теплоемкость. Калорические коэффициенты	2
		Энтальпии реакций, энтальпии образования. Закон Гесса и закон Кирхгоффа. Экспериментальные методы определения термохимических свойств	2
		Второй закон термодинамики. Энтропия. Формулировки второго закона термодинамики. Вывод частных условий фазового и химического равновесия	2
		Тепловая теорема Нернста, третий закон. Уравнения Гиббса-Дюгема, соотношения Максвелла. Изменение энтропии в различных процессах	2
		Преобразования Лежандра, термодинамические потенциалы. Энергии Гиббса и Гельмгольца как характеристические функции и как критерии направленности процесса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Изменение F и G в различных процессах. Приведенный термодинамический потенциал	4
2	Растворы, фазовые равновесия	Растворы, разные типы градаций растворов. Парциальные мольные свойства, методы их определения. Уравнение Гиббса-Дюгема	2
		Химический потенциал как представитель класса парциальных мольных свойств. Запись химического потенциала для идеальных и реальных газов. Стандартные химические потенциалы для газов. Фугитивность, способы ее определения	2
		Интегральные свойства растворов, функции смешения и функции образования. Способы выбора стандартного состояния растворов, симметричная и асимметричная системы сравнения. Избыточная энергия Гиббса раство-	4

		ров	
		Представления о термодинамических моделях растворов. Регулярные и атермальные растворы. Способы определения активности и коэффициентов активности. Термодинамические условия устойчивости. Функция Даркена	4
		Принципы расчета фазовых равновесий. Правило фаз. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона	2
		Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Расчет кривых ликвидус в системах с эвтектикой (уравнения Шредера, Ван-Лаара) и конгруэнтно плавящимся соединением	4
		Фазовые и мембранные равновесия в двухкомпонентных системах (криоскопия, эбулиоскопия, осмос). Равновесия жидкость – пар. Законы Коновалова	2
3	Химические и адсорбционные равновесия	Условия химического равновесия. Химическое сродство. Константа равновесия реакций с участием газов. Изотерма химической реакции. Константы равновесия для реакций в растворах при разном выборе стандартных состояниях. Изобара химической реакции	4
		Термодинамика адсорбции. Уравнение Гиббса. Изотермы Ленгмюра и БЭТ	2
		Методы оценок термодинамических свойств соединений	2
		Термодинамические расчеты с использованием справочников и современных баз данных	2
4	Элементы статистической термодинамики	Основные понятия статистической термодинамики. Энтропия и термодинамическая вероятность. Метод ячеек Больцмана. Статистики Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Фазовые Г- и μ -пространства	4
		Плотность вероятности в фазовом пространстве. Эргодная гипотеза. Ансамбли. Микроканонический и канонический ансамбль. Связь между энтропией и плотностью вероятности. Суммы по состояниям Z и Q, связь с термодинамическими функциями	4
		Расчет сумм по состояниям для различных видов движения. Поступательная сумма по состояниям. Формула Закура - Тетраде. Электронная сумма по состояниям. Характеристические температуры	4
		Колебательная и сумма по состояниям. Вращательная сумма по состояниям. Ядерная сумма по состояниям. Заторможенное внутреннее вращение	2
		Расчет константы равновесия химической реакции методом статистической термодинамики. Равновесие парорто (1:3) водород. Теорема равномерного распределения Теории теплоемкости кристаллов	2
		Конфигурационный интеграл. Расчет конфигурационного интеграла для реальных газов. Статистическое рассмотрение вириального уравнения и закона соответственных состояний	4
5	Элементы линейной	Термодинамика необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Связь между сродством и	2

	термодинамики необратимых процессов	скоростью химической реакции. Перекрестные явления. Принцип Кюри, соотношения Онсагера. Теорема Пригожина	
6	Формальная химическая кинетика	Основные понятия. Закон действующих масс. Прямая и обратная задача	2
		Кинетика реакций целого порядка. Определение порядка реакции	4
		Сложные реакции	2
		Сложные реакции. Квазистационарное и квазиравновесное приближение	4
		Влияние температуры на скорость простых и сложных реакций. Энергия активации, способы ее определения	2
		Неразветвленные цепные реакции	2
		Разветвленные цепные реакции	2
		Фотохимия	4
7	Теории кинетики	Основные положения ТАС. Формула Траутца-Льюиса	2
		Мономолекулярные реакции, схемы Линдемана и Хиншельвуда	2
		Основные положения ТАК. Статистический аспект	2
		Термодинамический аспект ТАК	2
		Реакции в конденсированной фазе, особенности описания, основные понятия и уравнения	2
		Реакции в растворах	2
		Топохимические реакции	2
8	Катализ	Катализ. Основные определения. Кислотно-основной катализ	4
		Гетерогенный катализ	4
9	Электрохимия	Современная электрохимия, ее разделы и связь с наукой о материалах, другими разделами физической химии.	2
		Механизмы электропроводности твердых тел и растворов электролитов. Ионная и электронная проводимость, диффузия и миграция. Электропроводность растворов электролитов. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Уравнение Дебая - Гюккеля - Онсагера; электрофоретический и релаксационный эффекты.	4
		Заряженные межфазные границы. Электрохимические потенциалы, их связь с работами выхода и энергиями Ферми. Внутренний и внешний потенциалы. Контактные разности потенциалов и природа эдс электрохимической цепи. Особенности строения различных межфазных границ. Двойной электрический слой. Потенциалы нулевого заряда. Классификация электродов и электрохимических цепей	4
		Кинетика электрохимических процессов. Стадии электродного процесса. Кинетика электрохимических процессов в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Понятие предельного диффузионного тока. Конвек-	8

		тивная диффузия и метод вращающегося дискового электрода. Нестационарная диффузия в условиях изменяющегося по времени потенциала электрода. Сферическая диффузия, ультрамикроразряды.	
		Теория замедленного разряда, ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя. Введение в теорию элементарного акта переноса заряда через границу раздела. Энергия реорганизации.	4
		Практические аспекты электрохимии и электрохимического материаловедения. Коррозия. Химические источники тока; их виды и основные характеристики. Фотоэлектрохимия полупроводников и преобразование солнечной энергии	2

4.2.2. Семинары (практические занятия)

№ раз-дела	№ занятия	Тема	Кол-во часов
1	1	Уравнения состояния	2
	2	Первый закон термодинамики	2
	3	Термохимия	2
	4	Второй и третий законы термодинамики. Энтропия	2
	5	Термодинамические потенциалы	2
2	6	Термодинамические свойства растворов неэлектролитов.	2
	7	Коллигативные свойства	2
	8	Термодинамические свойства растворов электролитов	2
	9	Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	2
	10	Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	2
3	11	Химические равновесия, расчет равновесных составов	2
	12	Химические равновесия, влияние условий на протекание процессов. Сложные равновесия	2
	13	Адсорбция	2
4	14	Статистические суммы	2
	15	Расчет молекулярных сумм по состояниям идеального газа	2
	16	Расчет термодинамических свойств идеального газа	2
	17	Расчет термодинамических свойств неидеальных систем	2

4.2.3. Лабораторные работы

№ раз-дела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов
1	1	Определение энергии сгорания органического вещества. Расчет энтальпии образования	6
	2	Определение энтальпии растворения соли в воде в открытом калориметре	8
	3	Адиабатическая калориметрия	8

2	4	Определение энтальпии испарения и нормальной температуры кипения индивидуальных жидкостей	8
	5	Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах	8
	6	Равновесие конденсированных фаз в двухкомпонентных системах	8
3	7	Определение констант равновесия и других термодинамических характеристик реакций по спектральным данным	6
	8	Определение изотермы адсорбции по хроматографическим данным	8
	9	Определение теплоты адсорбции по хроматографическим данным	8
6	10	Гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира	8
	11	Математическое моделирование кинетики сложных реакций	8
7	12	Определение термодинамических и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантово-механических расчетов	8
8	13	Ферментативное окисление иодид-ионов	8
	14	Гомогенно-каталитическое иодирование ацетона	8
	15	Гетерогенно-каталитическое разложение пероксида водорода	8
9	16	Электропроводность растворов электролитов	6
	17	Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС	6
	18	Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии	8

4.2.4. Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раздела	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	1	Вопросы для подготовки к коллоквиуму VII-1.	22
	2	Вопросы для подготовки к коллоквиуму VII-2.	22
	3	Дополнительно: Обоснования второго закона термодинамики. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Лемма Карно. Цикл Карно в P - V и T - S диаграммах. Теорема Карно–Клаузиуса и ее следствия. Определение энтропии по Клаузиусу.	6
2	4	Вопросы к коллоквиуму VII-3. Дополнительно:	30
	5	Описание растворов с помощью уравнений состояния.	6
	6	Вопросы к коллоквиуму VII-4.	30
3	7	Вопросы к коллоквиуму VII-5.	32
4	8	Вопросы к коллоквиуму VII-6.	42
5	9	Описание необратимых процессов в термодинамике. Уравнение баланса энтропии. Потoki. Силы. Феноменологические соотношения для скоростей процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Связь между средством и скоро-	8

		стью химической реакции. Перекрестные явления. Принцип Кюри, соотношения Онсагера. Стационарные состояния системы и теорема Гленсдорфа–Пригожина о минимуме производства энтропии	
6	10	Вопросы к коллоквиуму VIII-1.	28
	11	Вопросы к коллоквиуму VIII-2.	30
	12	Дополнительно Скорости реакций в открытых системах. Уравнение для стационарной скорости реакции в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения. Скорость необратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения. Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции. Сравнение эффективности реакторов разного типа	6
7	13	Вопросы к коллоквиуму VIII-3.	30
8	14	Вопросы к коллоквиуму VIII-4.	22
	15	Дополнительно: Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического соответствия. Принцип энергетического соответствия. Современные представления о механизмах гетерогенных реакций гидрирования. Нанесенные катализаторы и понятие о теории ансамблей Кобозева.	2
9	16	Вопросы к коллоквиуму VIII-5.	20
	17	Вопросы к коллоквиуму VIII-6.	20
	18	Вопросы к коллоквиуму VIII-7	24

4.2.5. Курсовая работа (*перечислить несколько возможных тем*)

1. Давление насыщенного пара в системе оксид алюминия – оксид натрия - вода
2. Термодинамические свойства водных растворов аммата
3. Низкотемпературная теплоемкость карбонатсодержащих канкринитов
4. Расчет и экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - H_2SO_4$
5. Построение фазовой диаграммы системы сульфат аммония – аммат методом ДСК
6. Фазовые равновесия в системе нитрат аммония – сульфат аммония – мочевины: эксперимент и расчет
7. Квантовохимическое моделирование фазовых переходов в обычном и дейтерированном гидросульфате рубидия

5. Образовательные технологии:

применение компьютерных симуляторов,
использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса,
преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным

на основе результатов исследований научных школ МГУ,

Интерактивные образовательные технологии, используемые в аудиторных занятиях

Семестр	Вид занятия	Интерактивные образовательные технологии	Кол-во часов
	Лекции	мультимедийный проектор, презентация, интерактивная доска	136
	Расчетный практикум	вычислительные комплексы со специализированным программным обеспечением	32
Итого			168

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Вопросы к коллоквиумам (семестр 7)

Раздел 1, коллоквиум VII-1 «Первый закон термодинамики, термохимия». Предмет и метод термодинамики. Основные понятия химической термодинамики: система и окружение, термодинамические свойства, градация термодинамических свойств (интенсивные и экстенсивные, внутренние и внешние, независимые переменные и функции), типы состояний системы и процессов. Функции состояния, функции процесса. Фаза, составляющие, компоненты. Постулаты термодинамики. Термические и calorические уравнения состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Двухпараметрические кубические уравнения состояния: уравнения Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона. Критическая точка и критические параметры. Понятие «бинодаль» и «спинодаль». Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния. Уравнения состояния для конденсированных фаз. Термические коэффициенты.

Теплота и работы как функции процесса. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Calorические коэффициенты. Энтальпия. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Оператор химической реакции. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций: энтальпии образования, сгорания, растворения, их использование для расчета тепловых эффектов химических реакций. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости и энтальпии от давления и температуры (формула Кирхгоффа) для индивидуального вещества и для реакции. Представления о фракталах, использование фрактальной размерности при описании теплоемкости. Экспериментальные методы определения термохимических свойств веществ. Теплоемкость. Зависимость от температуры и давления. Теплоемкость газов и конденсированных фаз.

Раздел 1, коллоквиум VII-2 «Второй закон термодинамики, термодинамические потенциалы». Второй закон термодинамики, его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Энтропия как характеристическая функция. Вывод частных условий равновесия гетерогенной и гомогенной систем с помощью обобщенного уравнения 1-го и 2-го законов. Химическая переменная. Изменение энтропии при различных процессах. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Свойства фаз вблизи абсолютного нуля.

Преобразования Лежандра. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Фундаментальные уравнения Гиббса. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Функции G и F как характеристические функции и критерии самопроизвольного протекания процессов. Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при различных процессах. Приведенный потенциал. Расчет стандартных термодинамических функций химических реакций с использованием справочников и современных баз данных. Соотношения Максвелла. Определение разности изобар-

ной и изохорной теплоемкости (уравнение Майера). Уравнение Гиббса-Дюгема. Общие и частные условия равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Химическая переменная, сродство.

Раздел 2, коллоквиум VII-3 «Растворы и фазовые равновесия». Классификация растворов. Способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Закон Рауля и закон Генри. Термодинамические свойства газовых смесей.

Химический потенциал компонента идеального и реального газового и конденсированного раствора. Стандартное состояние для химического потенциала. Летучесть и ее вычисление для реальных газов. Метод активностей Льюиса. Расчет коэффициентов активности из экспериментальных данных. Парциальные мольные величины, методы их определения. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Функции смешения. Термодинамические модели растворов. Уровни отсчета свойств растворов, конфигурационная энтропия, избыточная энергия Гиббса раствора. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства. Использование модели подрешеток при описании твердых растворов. Современные модели растворов неэлектролитов (общие представления).

Основные положения теории Аррениуса. Закон разведения Оствальда. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна - Бьеррума. Термодинамика растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности электролита в первом, втором и третьем приближении теории Дебая – Гюккеля. Экспериментальные методы определения коэффициентов активности.

Условия термодинамической устойчивости раствора. Функция стабильности Даркена. Расслаивание раствора.

Раздел 2, коллоквиум VII-4 «Фазовые равновесия». 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: а) из общего условия равновесия ($\min G_{p,T}$), б) из частных условий равновесия в дифференциальной и интегральной формах. Уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода. Монотропия и энантиотропия.

Расчеты фазовых равновесий в бинарных системах а) из общего условия равновесия ($\min G_{p,T}$), б) из частных условий равновесия в дифференциальной и интегральной формах. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Равновесие жидкость – пар: вывод законов Коновалова. Равновесие конденсированных фаз: вывод уравнений Шредера и Планка-ван Лаара. Коллигативные свойства растворов. Осмос

Расчеты фазовых равновесий из общих и частных условий равновесия в двухкомпонентных системах с простой эвтектикой, взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединений. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Азеотропные смеси и их свойства. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Законы Гиббса-Коновалова. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Раздел 2, коллоквиум VII-5 «Химические и адсорбционные равновесия». Изменение энергии Гиббса при химической реакции. Изотерма Вант-Гоффа. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Константа равновесия. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя. Гетерогенные химические рав-

новесия с образованием и без образования твердых растворов. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции. Сложные равновесия. Реальные системы.

Расчеты констант химических равновесий с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенный потенциал и его использование при расчетах химических равновесий. Нетермохимическое определение теплот реакций. Принцип Ле Шателье–Брауна. Современные методы расчета составов равновесных смесей.

Общее условие равновесия при наличии нескольких видов работ. Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе. Электрохимические равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. ЭДС. Связь ЭДС с энергией Гиббса потенциалообразующей реакции. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Потенциометрия как метод определения термодинамических свойств конденсированных фаз. Явления адсорбции.

Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Метод «избытков Гиббса» и метод «полного содержания». Уравнения изотермы и изобары адсорбции. Изостерическая теплота адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Уравнения Генри и Фрейндлиха. Константа адсорбционного равновесия. Поверхностные явления в твердых телах, теоремы Гиббса-Кюри и Вульфа. Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ). Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

Раздел 3, коллоквиум VII-6 «Статистическая термодинамика». Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Ансамбли Гиббса: микроканонический и канонический ансамбли. Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Связь между статистической суммой и основными термодинамическими функциями - внутренней энергией, энтропией, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура–Тетроде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Орто- и пара-водород и их термодинамические свойства. Внутреннее вращение и заторможенное вращение.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» степени свободы. Электронные суммы по состояниям. Электронная составляющая теплоемкости (на примере атома хлора).

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения. Теорема о соответственных состояниях и ее анализ в статистической термодинамике.

Вопросы к коллоквиумам (семестр 8)

Раздел 6, коллоквиум VIII-1 «Феноменологическая кинетика». Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции. Определение скорости реакции. Соотношение между средством и скоростью химической реакции. Кинетические кривые. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Основные постулаты.

Принцип независимости элементарных стадий. Принцип детального равновесия. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Порядок реакции и константа скорости. Методы их экспериментального определения. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции (на примере реакции образования HBr). Молекулярность элементарных реакций. Формально-кинетические уравнения реакций n -го порядка. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Время полупревращения, среднее время жизни.

Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" энергия активации. Неизотермическая кинетика, определение кинетических параметров. Сложные реакции. Обратимые реакции первого порядка. Связь констант скоростей прямой и обратной реакции с константой равновесия. Параллельные реакции. Кинетические кривые, их аналитическое описание и экспериментальное определение констант скоростей. Энергия активации сложных реакций.

Последовательные реакции. Вывод кинетического уравнения и его анализ для необратимой реакции: $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$. Кинетические кривые и экспериментальное определение констант скоростей. Лимитирующая и скорость определяющая стадии реакции.

Метод квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Теорема Тихонова, анализ точного и приближенного решения кинетического уравнения для реакции $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$. Кинетические кривые и определение констант скоростей реакции.

Раздел 6, коллоквиум VIII-2 «Кинетика реакций различных типов». Цепные реакции. Элементарные стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Неразветвленные цепные реакции в газовой фазе на примерах $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = \text{HCl}$ (фотохимическое инициирование) и $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ (термическое инициирование). Схема реакций и вывод кинетических уравнений в условиях стационарности. Уравнение Боденштейна - Линда.

Разветвленные цепные реакции на примере горения водорода $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. Стационарный и нестационарный режимы протекания. Полуостров воспламенения. Реакции зарождения, продолжения, разветвления и обрыва. Применение метода квазистационарных концентраций Семенова для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения. Критические условия для нижнего и верхнего пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Фактор Тиле и фактор диффузионного торможения. Энергия активации в кинетической, внешней и внутренней диффузионной области.

Кинетика топохимических реакций. Уравнение Ерофеева.

Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии: закон Гершеля и Дрепера, закон Буге - Ламберта - Беера, закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна, закон Вант-Гоффа. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. «Двухквантовые процессы». Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна - Фольмера.

Раздел 7, коллоквиум VIII-3 «Теории химической кинетики». Теория активных соударений в химической кинетике (ТАС). Допущения, принятые при выводе основного кинетического уравнения для бимолекулярных реакций. Упругие и неупругие столкновения. Сечение столкновения. Формула Траутца - Льюиса. Температурная зависимость предэк-

понижения энергии активации. Стерический множитель. Энергия активации в ТАС, связь с опытной энергией активации. Расчет константы скорости.

Мономолекулярные реакции. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана, вывод кинетического уравнения. Сопоставление с опытными данными, причины неточности схемы Линдемана. Теория Хиншельвуда и ее развитие в работах Слейтера, Райса-Рамспергера - Касселя –Маркуса (РРКМ).

Теория переходного состояния (активированного комплекса, ТАК). Поверхность потенциальной энергии. Полуэмпирические методы расчета. Путь реакции, энергия активации в ТАК. Свойства активированного комплекса. Основные допущения теории активированного комплекса, вывод уравнения ТАК и область применимости теории. Статистический расчет константы скорости. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Расчет стерического фактора. Трансмиссионный коэффициент. Туннельный эффект. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Вывод уравнения для константы скорости. Энтропия и энтальпия активации. Соотношения между опытной и энергией активации ТАК. Связь энтропии активации со стерическим фактором.

Кинетический изотопный эффект.

Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Выражения для константы скорости при высоких и низких температурах. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса, оценка стерического множителя.

Тримолекулярные реакции. Аномальная зависимость константы скорости от температуры. Отрицательный температурный коэффициент и его трактовка в теориях ТАС и ТАК.

Реакции в растворах. Быстрые реакции в жидкости. "Клеточный эффект". Медленные реакции и их трактовка в ТАС и ТАК. Роль явлений сольватации в химической кинетике. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Раздел 8, коллоквиум VIII-4 «Катализ». Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы: Вакер-процесс, механизм Косси для реакции Циглера – Натта, каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функция кислотности Гаммета и ее использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ. Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства.

Гетерогенный катализ. Каталитическая активность. Оценка активности по Будару – «частота и число оборотов, соответственно»: ТОФ и ТОН. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Нанокатализ. Металлы как катализаторы. Общие представления о теориях активных ансамблей Кобозева и теории мультиплетов Баландина, принцип геометрического и энергетического соответствия.

Механизм и кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Закон действующих масс для гетерогенных каталитических реакций. Механизм Ридила – Или. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия

и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода). Кинетические закономерности ферментативных реакций. Схема и вывод уравнения Михаэлиса - Ментен. Решение в рамках квазистационарного и квазиравновесного приближений. Определение кинетических параметров из опытных данных. Конкурентное ингибирование. Эффективная константа Михаэлиса.

Раздел 9, коллоквиум VIII-5 «Теория растворов электролитов. Явления переноса».

Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Экспериментальные проявления и количественные соотношения. Теория Аррениуса Достоинства, недостатки. Константа диссоциации, степень диссоциации. Зависимость от концентрации раствора. Закон разведения Оствальда. Причины устойчивости ионов в растворах. Модель Борна. Энергия кристаллической решетки. Энергия и теплота сольватации. Теплота растворения. Расчет и экспериментальное определение этих величин. Цикл Борна. Уравнения Борна и Борна-Бьеррума

Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Основные приближения. Зависимость радиуса ионной атмосферы («дебаевской длины») от природы растворителя, температуры и концентрации 1-1 электролита. Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности. Концентрационные пределы применимости, причины отклонений от эксперимента. Зависимость постоянных h , a , B в уравнении Дебая-Хюккеля от диэлектрической постоянной растворителя, температуры, радиуса ионов. Уравнение Д-Х-Гюнтельберга. Современные теории растворов электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов электролитов. Электрическая подвижность. Ионная электропроводность. Числа переноса. Экспериментальное определение. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила. Причины. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности (k - капа и λ) от концентрации раствора (графики), температуры, природы растворителя. Эмпирические формулы Аррениуса, Кольрауша зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации раствора. Эмпирический закон Кольрауша. Теория и уравнение Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Зависимость электропроводности от диэлектрической постоянной, температуры, вязкости растворителя. Эффекты Вина и Дебая - Фолькенгагена. Уравнение Онзагера – Фуосса. Полуэмпирическая формула Шедловского (при концентрациях $> 0,001M$). Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора и температуры. Соотношения, связывающие числа переноса, электрические подвижности, эквивалентные электропроводности и коэффициенты диффузии.

Процессы диффузии и миграции в растворах электролитах. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Связь ионной электропроводности при бесконечном разведении с коэффициентом диффузии иона. Уравнение Стокса: связь ионной электропроводности с радиусом иона и вязкостью растворителя. Уравнение Стокса – Эйнштейна: связь коэффициента диффузии с радиусом иона и вязкостью растворителя (совмещение уравнений Нернста-Эйнштейна и Стокса). Эффективный коэффициент диффузии. Правило Вальдена - Писаржеского. Ограничения.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов. Формула Гендерсона. Упрощенные выражения для одного раствора, но при различных концентрациях, и различных растворов, при одинаковых концентрациях.

Раздел 9, коллоквиум VIII-6 «Двойной электрический слой. Электрохимические цепи»

Возникновение двойного электрического слоя на границе фаз, содержащих заряженные частицы, возникновение скачка потенциала. Причины возникновения скачка потенциала. Поверхностный потенциал, внутренний потенциал, внешний потенциал. Внутренний по-

тенциал, как сумма поверхностного и внутреннего потенциалов. Гальвани – потенциал, как разность внутренних потенциалов. Почему нельзя измерить Гальвани- потенциал?

Модельные представления о строении межфазной границы (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна, Грэма). Особенности строения межфазных границ металл-раствор электролита, металл-полупроводник, полупроводник-раствор электролита, два несмешивающихся раствора электролита. Потенциал нулевого заряда. Электрокапиллярные явления: основные уравнения электрокапиллярности, уравнение Липпмана для идеально поляризуемого электрода.

Модель Гуи-Чапмена для диффузного слоя на границе металла с 1,1-электролитом. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца от заряда электрода, концентрации электролита и природы растворителя. Емкость двойного слоя. Учет адсорбции органических веществ. Емкость на границе полупроводник-раствор. Уравнение Мотта-Шоттки.

Адсорбция ионов на идеально поляризуемых электродах. Потенциалы нулевого заряда идеально поляризуемых электродов в растворах поверхностно активных и поверхностно неактивных электролитов.

Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Гальванический элемент. Устройство. Электролизер. Катодные и анодные реакции.

Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Пример электрохимической цепи (элемент Даниэля, Элемент Вестона и др). Схема записи цепи. “Правильно разомкнутая цепь”. Электродные реакции. ЭДС цепи, как разность электродных потенциалов при условии равновесия в цепи. Уравнение электрохимической реакции. Уравнение Нернста для электродной реакции и для электрохимической цепи. Таблица стандартных электродных потенциалов. Нормальный водородный электрод. Как устанавливали знак электродного потенциала. Электроды сравнения – каломельный, хлорсеребряный. Связь величин электродных потенциалов, измеренных в различных системах сравнения. Расчет ЭДС цепи с помощью таблиц стандартных потенциалов.

Классификация электрохимических цепей. Химические, концентрационные цепи (примеры) с переносом и без переноса ионов. Физические цепи. Учет диффузионного потенциала.

Классификация электродов. Уравнения Нернста для электродов 1-го и 2- рода. Газовые электроды. Редокс - электроды. Водородный, кислородный, хингидронный, каломельный, хлорсеребряный электроды. Схема записи, электродные реакции, уравнения Нернста.

Термодинамика гальванического элемента. Работа электрохимической реакции, связь с изменением энергии Гиббса. Вывод уравнения Нернста. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам. Влияние теплового эффекта реакции на к.п.д электрохимической цепи.

Описание окислительно – восстановительных равновесий диаграммами Пурбэ.

Определение методом ЭДС (потенциометрия) энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции. Правило Лютера. Определение методом ЭДС чисел переноса, pH раствора, коэффициентов активности, произведений растворимости, констант устойчивости комплексных соединений.

Раздел 9, коллоквиум VIII-7 «Кинетика электродных процессов».

Кинетика электродных процессов. Ток как скорость движения электронов. Плотность тока как мера скорости химической реакции на электроде. Ток обмена

Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Зависимость энергии активации стадии переноса электрона от потенциала. Ток обмена.

Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вид поляризационной кривой для реакции типа $O + n\bar{e} = R$.

Вращающийся дисковый электрод и его использование для исследования диффузионной и смешанной кинетики электродных процессов. Зависимость скорости электродного процесса от частоты вращения в условиях стационарной диффузии.

Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Уравнение Батлера - Фольмера. Зависимость скорости электродного процесса от потенциала. Ток обмена.

Уравнение Тафеля, смысл его параметров в терминах уравнения Батлера-Фольмера. Возможные причины отклонения зависимостей ток-потенциал от этих уравнений.

Теория замедленного разряда. Влияние строения заряженной межфазной границы на скорость электродных процессов. Причины возникновения минимумов тока на поляризационных кривых восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности. Поляризационные кривые для режима смешанной кинетики.

Зависимость скорости электродной реакции от потенциала при сопоставимых скоростях стадий диффузии реагента и переноса электрона (для стационарной диффузии к плоскому электроду).

Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

Первичные и вторичные источники тока. Зависимость напряжения на источнике от природы электродов и электролита. Причины саморазряда.

Электрохимические процессы, протекающие при коррозии металлов: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.

Особенности кинетики электродных процессов на полупроводниковых электродах. Фотоэлектрохимия и преобразование солнечной энергии.

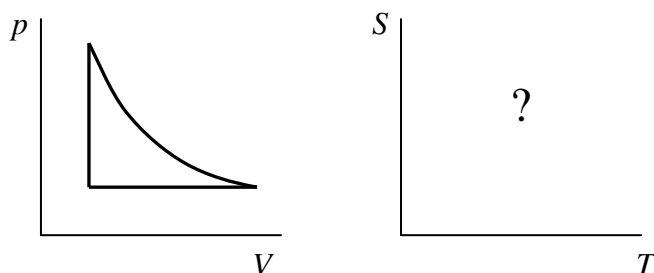
Варианты контрольных работ

К разделам 1,2

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 ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{O})$) и изменение внутренней энергии при образовании оксида натрия, если $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.8$ кДж·моль⁻¹.

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_{298}° Дж/мольК	$C_{p,298}$ Дж/мольК
H ₂	130.52	28.83
Cl ₂	222.98	33.93

К разделу 3

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⁻²]). Рассчитайте энтальпию плавления нафталина (в Дж·г⁻¹), если при давлении 1 атм изменение объема при плавлении составляет 145.8 см³·кг⁻¹.

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 % NH_3 по объёму при 400 °С, если H_2 и N_2 взяты в соотношении 3: 1. Газы считайте идеальными

3. Газовая смесь, содержащая 97 мольных % H_2O и 3 мольных % 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 $2.467 \cdot 10^{-7}$?

К разделу 4

1. Оцените, начиная с какого колебательного уровня заселенность молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) будет меньше 1% при 2000 К?

2. . Рассчитайте молекулярную вращательную сумму по состояниям Q_{rot} и вращательный вклад в мольную энтропию для CO при 500 К. Вращательная постоянная CO равна $B = 1.931 \text{ см}^{-1}$.

3. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции диссоциации серы: $\text{S}_2 = 2\text{S}$ при 1050 К. Молекулярные постоянные S_2 : $\omega = 726 \text{ см}^{-1}$, $B = 0.296 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 3$. Основное электронное состояние атома серы невырождено. Энергия диссоциации $D_0 = 110$ ккал/моль. Возбужденными электронными состояниями пренебречь

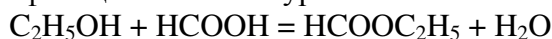
К разделу 6

1. Для реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}_{\text{aq}} + \text{Cl}^{-}_{\text{aq}}$ получено следующее кинетическое уравнение

$$\ln[k(\text{мин}^{-1})] = 31.330 - 11067/T.$$

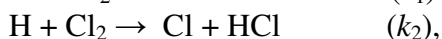
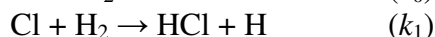
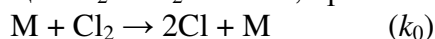
Определите: а) энергию активации E_A этой реакции, б) время полупревращения при 30 С.

2. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой

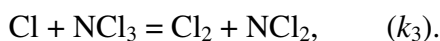


отвечает реакции первого порядка в обоих направлениях. При температуре 25 С константы скорости равны $k_1 = 1.85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0.1 моль/л. Рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (этилформиата) при достижении равновесия и время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

3. Вычислите длину цепи реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$, протекающей по схеме:



если атомы хлора гибнут по уравнению реакции



Отношение констант скоростей продолжения и обрыва цепи (k_1/k_3) равно 1: 10, а $[\text{H}_2]/[\text{NCl}_3] = 10^4$.

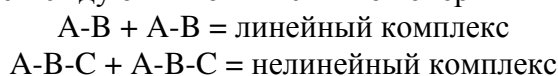
4. Вещество разлагается по двум параллельным реакциям с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °С $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1/k_2 = 0.1$?

К разделу 7

1. Опытное значение константы скорости образования этана из этилена и водорода при 787 К равно $1,77 \cdot 10^{-2}$ л/моль с. Вычислите истинную энергию активации E_{TAC} этой реакции, если диаметр столкновений молекул равен $2 \cdot 10^{-8}$ см. Стерический фактор составляет 0.05. Определите долю активных молекул при 787 К.

2. Для реакции диссоциации димера в газовой фазе предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса равен $1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации 35 ккал/моль. Вычислите скорость реакции при 1000 С и энтропию активации.

3. Выведите соотношение между опытной и истинной энергиями активации реакций



Изменится ли скорость первой реакции, если заменить А на его более тяжелый изотоп. Если – да, то как, если – нет, то почему?

4. Получите выражение для стерического фактора в бимолекулярной реакции между атомом и двухатомной молекулой с образованием линейного активированного комплекса.

К разделу 9

1. Найдите концентрацию ионов серебра в растворе 0.02 М КСl, находящемся в равновесии с твердым AgCl (произведение растворимости при температуре 25 °С составляет $1.8 \cdot 10^{-10}$). Расстояние максимально возможного сближения для всех ионов примите равным 0.215 нм.

2. Стандартные потенциалы редокс-систем MnO_2 , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ и MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ составляют при 25 °С 1.224 и 1.507 В (с.в.э.) соответственно. Определите стандартный потенциал редокс-системы MnO_4^- , H^+/MnO_2 при той же температуре.

3. Заряд поверхности идеально поляризуемого электрода в растворе 10 мМ NaF при температуре 4 °С составляет -11.2 мКл/см^2 . Определите концентрации анионов и катионов на внешней плоскости Гельмгольца.

4. Равновесная концентрация кислорода в водном растворе составляет при 25 °С 258 мкМ, коэффициент диффузии — $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При какой скорости вращения дискового электрода (диаметр 3 мм) предельный ток восстановления на нем кислорода составит 170 мкА? Динамическая вязкость воды и плотность раствора составляют 0,89 мПа·с и 1,0 г/см³. соответственно.

5. Плотность тока обмена реакции $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на стеклоглеродном электроде в растворе, содержащем 0.01 М FeCl₂ и 0.005 М FeCl₃, составляет 12 мА/см². Стандартный потенциал 0.771 В (с.в.э.). Определить величину и знак тока, измеряемого в этой системе в отсутствии диффузионных ограничений на электроде площадью 0.8 см² в стационарных условиях при потенциале 0.495 В (н.к.э.). Коэффициенты переноса принять равными 0.5. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.

6. Какая концентрация ионов цинка будет достигнута в сосуде, содержащем 1 л 1 мМ раствора сульфата цинка, через 2 суток, если плотность тока коррозии погруженной в этот раствор цинковой пластины площадью 5.7 см^2 постоянна и составляет 0.1 мА/см^2 ?

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 7):

1. Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент, составляющее системы. Градация термодинамических свойств. Типы процессов. Постулаты и законы термодинамики. Температура.
2. Термические уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая изотерма. Критическая точка. Бинодаль и спинодаль. Термодинамические условия устойчивости.
3. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Вириальные уравнения. Уравнения состояния конденсированных фаз. Термические коэффициенты.
4. Первый закон термодинамики. Функции состояния и функции пути. Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов с идеальным газом. Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных
5. Закон Гесса, тепловые эффекты химических реакций. Выбор стандартного состояния. Стандартные энтальпии химических реакций. Энтальпии образования химических соединений. Следствия из закона Гесса.
6. Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Зависимость теплоемкости от температуры и давления. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии, энтальпии и энтропии
7. Зависимость энтальпий химических реакций от давления и температуры. Уравнение Кирхгофа.
8. Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, производство энтропии, "потерянная работа" и "некомпенсированная теплота". Вывод частных условий равновесия гетерогенной системы.
9. Энтропия как характеристическая функция U, V, n и критерий направленности процессов. Уравнение Гиббса-Дюгема. Соотношения Максвелла. Зависимость энтропии от термодинамических переменных. Третий закон термодинамики, различные формулировки.
10. Преобразования Лежандра. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса как характеристическая функция переменных T, p и n . Уравнение Гиббса-Гельмгольца
11. Термодинамические потенциалы как характеристические функции и критерии самопроизвольного протекания процесса. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах.

12. Основные понятия термодинамики растворов. Законы Рауля и Генри. Функции образования и функции смешения. Выбор системы отсчета свойств раствора. Расчет активности компонента в разных системах сравнения.
13. Парциальные мольные свойства, их особенности и способы определения. Уравнение Гиббса-Дюгема, особенности его интегрирования.
14. Стандартный химический потенциал компонента идеальной и реальной газовой смеси. Летучесть, способы ее определения.
15. Стандартный химический потенциал компонента идеальных и реальных конденсированных растворов. Метод активностей Льюиса. Способы определения активности и коэффициентов активности.
16. Избыточная энергия Гиббса, способы ее описания. Термодинамическая классификация растворов. Регулярные и атермальные растворы.
17. Неидеальные растворы. Термодинамическая устойчивость растворов. Расслаивание.
18. Энергия Гиббса растворов электролитов. Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета средне ионного коэффициента активности.
19. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна - Бьеррума.
20. Вывод условия равновесия гетерогенной системы. Правило фаз Гиббса.
21. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Расчет фазовой диаграммы из общего и частного условия равновесия. Уравнение Клапейрона Клаузиуса. Фазовые переходы первого и второго рода.
22. Расчет фазовых равновесий в двухкомпонентной системе с простой эвтектикой из общего и частных условий равновесия. Зависимость растворимости от температуры и давления (уравнения Шредера и Ван-Лаара).
23. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропия
24. Коллигативные свойства растворов. Осмос, вывод уравнения Вант-Гоффа
25. Общее и частные условия химического равновесия в изолированных и закрытых системах. Химическая переменная. Сродство.
26. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними.
27. Зависимость констант равновесия от температуры. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.
28. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса. Расчет равновесий в сложных и реальных системах.
29. Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

30. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам. Потенциометрия как метод определения термодинамических свойств растворов электролитов.
31. Адсорбция и ее определения. Метод избытков Гиббса, адсорбционное уравнение Гиббса.
32. Метод полного содержания. Мономолекулярная адсорбция на однородной поверхности (изотерма Лэнгмюра). Изотерма и изостера адсорбции. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.
33. Основные постулаты статистической термодинамики. Фазовые пространства, плотность вероятности в фазовом пространстве. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса
34. Статистические суммы по состояниям Z и Q . Расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса
35. Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции. Формула Закура Тетроде для энтропии идеального газа
36. Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).
37. Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения в термодинамические функции для модели жесткого ротатора. Орто- и пара-водород.
38. Электронная и ядерная суммы по состояниям. Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.
39. Статистический расчет константы химического равновесия для многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.
40. Статистическая теория реальных газов. Конфигурационный интеграл. Метод Урселла-Майера (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 8):

1. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления и их описание в линейной термодинамике необратимых процессов. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри. Теорема Пригожина
2. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение констант скорости и порядка реакции из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов)

3. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул
4. Обратимая реакция первого порядка и определение её кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.
5. Параллельные реакции, определение кинетических параметров из опытных данных (n, k, E)
6. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и условия его применения
7. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике на примере последовательной реакции с обратимостью на первой стадии
8. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка–Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно - возбужденном состоянии
9. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования НВг.
10. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод полустационарных концентраций Семенова. Полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения.
11. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда–Бьеррума. Уравнение Смолуховского
12. Законы фотохимии. Квантовый выход. Кинетическая схема Штерна–Фольмера. Многофотонное поглощение
13. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка–Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии
14. Основные положения теории соударений. Уравнение Траутца–Льюиса. Стерический множитель. Энергия активации
15. Применение теории активных соударений к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда
16. Использование адиабатического приближения при описании химической реакции: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
17. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения, расчет константы скорости реакции. Взаимосвязь опытной и истинной энергии активации.
18. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия и энтальпия активации.

19. Оценка стерического множителя с помощью теорий активированного комплекса и активных соударений.
20. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
21. Бимолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах)
22. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и её связь с энергиями активации элементарных процессов в различных теориях химической кинетики
23. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON). Нанокатализ
24. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Общий и специфический катализ. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.
25. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии.
26. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса
27. Уравнение Михаэлиса–Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием
28. Описание кинетики реакций на гетерогенной поверхности, схемы Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или; влияние сильной адсорбции продукта на вид кинетического уравнения
29. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода). Параметр Тиле. Способы проверки влияния диффузии и методы ее устранения
30. Процессы ионного транспорта в растворах электролитов. Зависимость электропроводности от вязкости, температуры, природы иона от концентрации раствора. Электрофоретический и релаксационный эффекты
31. Электропроводность растворов электролитов и ионные электропроводности, зависимости от концентрации раствора. Интерпретация эмпирического закона Кольрауша. Числа переноса.
32. Электроды сравнения. Классификация электрохимических цепей. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от pH раствора, концентрации лигандов, производений растворимости твердых соединений
33. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Зависимость энергии активации стадии переноса электрона от потенциала. Ток обмена.

34. Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вид поляризационной кривой для реакции типа $O + n\bar{e} = R$
 35. Строение двойного электрического слоя на границах раздела металл-раствор электролита и полупроводник - раствор электролита. Потенциал нулевого заряда и его связь с работами выхода.
 36. Модель Гуи–Чапмена для диффузного слоя на границе металла с 1,1-электролитом. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца от заряда электрода, концентрации электролита и природы растворителя.
 37. Виды зависимостей ток-потенциал для различных условий электрохимического эксперимента и лимитирующей стадии электрохимического процесса. Уравнение Левича.
 38. Уравнение Тафеля, смысл его параметров в терминах уравнения Батлера–Фольмера. Возможные причины отклонения зависимостей ток-потенциал от этих уравнений
 39. Стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии
 40. Первичные и вторичные источники тока. Зависимость напряжения на источнике от природы электродов и электролита. Причины саморазряда.
- 7. Учебно-методическое обеспечение дисциплины**

7.2. Основная литература
(к семестру 7)

Еремин В.В., Каргов С.А., Успенская И.А. 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

Ягодовский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: БИНОМ. 2005

Физическая химия. Под ред. Краснова К.С.т.1,2. 3-е изд., испр. - М.: Высшая школа, 2001

Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991

Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982

Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М: Высшая школа, 1974

(к семестру 8)

Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бином, 2013

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Химия, КолосС,2008

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

Агеев Е.П.. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. 2-е изд., М.: МЦНМО, 2005

- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004
- Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003
- Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М: МГУ, 1995
- Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высшая школа. 1984
- Эткинс П. Физическая химия. Том 2 М.: Мир. 1980
- Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976

7.3. Дополнительная литература

(к семестру 7)

- Дуров В. А., Агеев Е. П.. Термодинамическая теория растворов. 1-е изд., М.: Изд-во МГУ, 1987, 246 с. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003, 248 с
- Воронин Г.Ф., Основы термодинамики. М: МГУ, 1987
- Мюнстер А. Химическая термодинамика. М: Мир, 1971

(к семестру 8)

- Чоркендорф И., Наймонтсведрайт Дж., Основы кинетики и современного катализа. М.: Интеллект, 2011
- В. М. Байрамов. Основы электрохимии. М.: Академия, 2005
- Панченков Г.М., Лебедев В.П.. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд.МГУ.1961

7.4. Периодические издания

7.5. 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
- 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
- PANDAT www.computherm.com
- HSC www.outotec.com/
- OLI Systems www.olisystems.com/
- PIRIKA <http://www.pirika.com/>
- MEDUSA <http://www.kemi.kth.se/medusa/>

7.6. Методические указания к лабораторным работам

- Агеев Е.П. , Успенская И.А., Богачев А.Г., Жирякова М.В., Каргов С.И., Коробов М.В., Ланин С.Н., Майорова А.Ф., Мельханова С.В., Попов А.А. Практикум по физической химии. Термодинамика. М.: Академия, 2010
- Абраменков А.В., Агеев Е.П., Атякшева Л.Ф., Борзенко М.И., Васильев С.Ю., Голубина Е.В., Каргов С.И., Коробов М.В., Леванов А.В., Майорова А.Ф., новаковская Ю.В., Новоселов А.И., Романовский Б.В., Словохотов Ю.Л., Чухрай Е.С., Цирлина

Г.А. Практикум по физической химии: Кинетика и катализ. Электрохимия. М.: Академия, 2012

7.7. Методические указания к практическим занятиям расположены на сайте <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html>

7.8. Методические указания к курсовым работам и самостоятельной работе расположены на сайте <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/korobov/kursova.html>

7.9. Программное обеспечение современных информационно-коммуникационных технологий

Учебные программы для:

(а) обработки результатов измерений теплоемкости Сраррг (лабораторная работа №3),

(б) для расчета фазовых диаграмм бинарных систем PhDi (лабораторная работа №5,6),

(в) расчета термодинамических свойств веществ и состава гомогенных смесей Thermobase и Equicalc (лабораторная работа №7)

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>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Лекционные занятия проводятся в специально оборудованной аудитории (рекреация СХА) с интерактивной доской и автоматической записью лекционного материала. Расчетный практикум выполняется в компьютерных классах (ауд.210 и рекреация СХА), каждый учащийся имеет индивидуальное рабочее место и отдельные задания. Вспомогательный материал в виде презентаций доступен студентам на сайте <http://td.chem.msu.ru/>