

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

УТВЕРЖДЕН

на заседании Ученого совета

« 14 » июня 2013 г.

протокол № 4

Заместитель декана по учебной работе

_____ / Григорьева Л.Д. /

« 14 » июня 2013 г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

дисциплины «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Специальность
020101 "Химия"

Квалификация
"Химик"

Форма обучения
очная

УМК соответствует учебному плану
подготовки,
утвержденному ректором Московского
государственного университета им.
М.В.Ломоносова академиком РАН В.А.
Садовничим 23.10.2009

Москва 2013

Название дисциплины: **Физическая химия.**

1. Цели и задачи дисциплины:

Цели: 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. 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 информационные 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 500 часов, из них лекции – 68 часов, семинары – 68 часов, лабораторные работы – 170 часов, самостоятельная работа – 194 часа.

Вид работы	Семестр 6	Семестр 7	Всего
Общая трудоемкость	238	262	500
Аудиторная работа:	64	72	136
Лекции (Л)	32	36	68
Практические занятия (ПЗ)	32	36	68
Лабораторные работы (ЛР)	80	90	170
Самостоятельная работа	94	100	194
Вид итогового контроля	Зачет, экзамен	Зачет, экзамен	

Разделы дисциплины по семестрам

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов				
		Всего	Аудиторная работа			Внеаудиторная работа
			Л	ПЗ	ЛР	
1	Основы химической термодинамики	48	4	10	30	24
2	Растворы, фазовые равновесия	56	12	10	28	24
3	Химические и адсорбционные равновесия	36	6	6	22	16

4	Элементы статистической термодинамики	28	10	6	-	30
5	Элементы линейной термодинамики необратимых процессов	2	2	-	-	8
6	Формальная химическая кинетика	64	12	12	20	46
7	Теории кинетики	26	6	8	10	16
8	Катализ	18	4	4	30	12
9	Электрохимия	62	12	12	30	18
	Итого:	581	68	68	170	194

Разделы лекционного курса

1. Основы химической термодинамики
2. Растворы, фазовые равновесия
3. Химические и адсорбционные равновесия
4. Элементы статистической термодинамики
5. Элементы линейной термодинамики необратимых процессов
6. Формальная химическая кинетика
7. Теории кинетики
8. Катализ
9. Электрохимия

Рубежный контроль знаний (коллоквиумы)

VII-I коллоквиум. Первый закон термодинамики, термохимия.

VII-II коллоквиум. Второй закон термодинамики, термодинамические потенциалы

VII-III коллоквиум. Растворы и фазовые равновесия

VII-IV коллоквиум. Химические и адсорбционные равновесия

VII-V коллоквиум. Статистическая термодинамика

VIII-I коллоквиум. Феноменологическая кинетика

VIII-II коллоквиум. Теории химической кинетики и фотохимия

VIII-III коллоквиум. Катализ

VIII-IV коллоквиум. Электрохимические цепи, явления переноса

VIII-V коллоквиум. Двойной электрический слой. Кинетика электродных процессов

1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Планы лекций

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Форма текущего контроля
-----------	----------------------	--------------------	-------------------------

1	Основы химической термодинамики	<p>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.</p>	К, ДЗ, Т
		<p>Второй закон термодинамики. Энтропия. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Общие и частные условия равновесия в гомогенных и гетерогенных 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>	К, ДЗ, РК
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. Современные модели растворов. 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</p>	К, ДЗ, РГЗ, РК

		Гиббса-Коновалова. Равновесие конденсированных фаз: уравнения Шредера и Планка-ван Лаара. Коллигативные свойства растворов. Осмос	
3	Химические равновесия	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. 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 со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Потенциометрия как метод определения термодинамических свойств фаз.	К, ДЗ, РК
	Адсорбционные равновесия	Явления адсорбции. Адсорбент, адсорбат. Метод «избытков Гиббса» и метод «полного содержания». Уравнения изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, Генри и Фрейндлиха. Константа адсорбционного равновесия, изменение термодинамических функций при адсорбции. Адсорбция на поверхности кристаллов, теоремы Гиббса-Кюри и Вульфа. Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом БЭТ. Метод БЭТ для определения поверхности адсорбентов и распределения пор по размерам	К, ДЗ
4.	Элементы статистической термодинамики	Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности и ее свойства. Ансамбли Гиббса, функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям, ее связь с термодинамическими функциями. Поступательная сумма по состояниям, соответствующие вклады в термодинамические свойства. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора, соответствующие вклады в термодинамические свойства. Равновесие орто- и пара-водорода. Внутреннее вращение и заторможенное вращение. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора, соответствующие вклады в термодинамические свойства. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем.	К, ДЗ, РК

		<p>расчет константы скорости. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Оценка стерического фактора. Трансмиссионный коэффициент. Туннельный эффект.</p> <p>Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия и энтальпия активации. Соотношения между опытной и энергией активации ТАК. Связь энтропии активации со стерическим фактором.</p> <p>Кинетический изотопный эффект. ТАС и ТАК в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.</p>	
8	Катализ	<p>Определение катализа. Общие принципы.</p> <p>Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ (специфический и общий), механизм реакций и аналитическое описание. Функция кислотности Гаммета. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций.</p> <p>Гетерогенный катализ. Основные характеристики процесса. Кинетика реакции на однородной поверхности катализатора. Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Активные центры катализаторов (модели Тейлора, Кобозева, Баландина и др)</p> <p>Кинетические закономерности ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса - Ментен. Определение кинетических параметров из опытных данных. Конкурентное ингибирование.</p>	К, ДЗ
9	Электрохимия	<p>Современная электрохимия, ее разделы и связь с наукой о материалах, другими разделами физической химии.</p> <p>Механизмы электропроводности твердых тел и растворов электролитов. Ионная и электронная проводимость, диффузия и миграция. Электропроводность растворов электролитов. Формула Нернста - Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Уравнение Дебая - Гюккеля - Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты. Механизм электропроводности водных растворов и факторы, влияющие на подвижность ионов.</p> <p>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.</p>	К, ДЗ, РК

	<p>Кинетика электрохимических процессов. Стадии электродного процесса. Кинетика электрохимических процессов в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Понятие предельного диффузионного тока. Конвективная диффузия и метод вращающегося дискового электрода. Нестационарная диффузия в условиях изменяющегося по времени потенциала электрода. Сферическая диффузия, ультрамикроразряды.</p> <p>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.</p> <p>Практические аспекты электрохимии и электрохимического материаловедения. Коррозия. Химические источники тока; их виды и основные характеристики. Фотоэлектрохимия полупроводников и преобразование солнечной энергии.</p>	
--	---	--

4.2. Семинары (практические занятия)

№ раздела	Тема	Кол-во часов
1	Основы химической термодинамики	10
2	Растворы, фазовые равновесия	10
3	Химические и адсорбционные равновесия	6
4	Элементы статистической термодинамики	6
6	Формальная химическая кинетика	12
7	Теории кинетики	8
8	Катализ	4
9	Электрохимия	12

4.3. Лабораторные работы

№ раздела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов
1	1	Определение энергии сгорания органического вещества. Расчет энтальпии образования	10
	2	Определение энтальпии растворения соли в воде в открытом калориметре	10
	3	Адиабатическая калориметрия	10
2	4	Определение энтальпии испарения и нормальной температуры кипения индивидуальных жидкостей	10
	5	Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах	10
	6	Равновесие конденсированных фаз в двухкомпонентных системах	8
3	7	Определение констант равновесия и других термодинамических характеристик реакций по спектральным данным	10

	8	Определение изотермы адсорбции по хроматографическим данным	6
	9	Определение теплоты адсорбции по хроматографическим данным	6
6	10	Гомогенно-каталитический гидролиз сложного эфира	10
	11	Математическое моделирование кинетики сложных реакций	10
7	12	Определение термодинамических и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантово-механических расчетов	10
8	13	Ферментативное окисление иодид-ионов	10
	14	Гомогенно-каталитическое иодирование ацетона	10
	15	Гетерогенно-каталитическое разложение пероксида водорода	10
9	16	Электропроводность растворов электролитов	10
	17	Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС	10
	18	Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии	10

2. 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

Ягдовский 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

Полторацк 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

2.2. 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

Периодические издания

Интернет-ресурсы

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.ru/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/>

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>

3. 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.

Интерактивные видеолекции с синхронными слайдами (ИВСС) предназначены для повышения качества и эффективности обучения за счет обеспечиваемого ими высокого коэффициента передачи педагогического воздействия, оказываемого на студентов преподавателем. Целесообразно рекомендовать учащимся использовать видеолекции МГТ:

<http://www.youtube.com/user/MIT>

При проведении семинарских занятий по курсу «Физическая химия» 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 экзаменационных билетов.

Весенний семестр

1. Теплоемкость. Определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкости для расчетов изменения внутренней энергии, энтальпии и энтропии.
2. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе; расчет P - T диаграмм из общего и частного условий равновесия (на примере воды). Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
3. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура - Тетроде.

1. Преобразования Лежандра. Фундаментальные уравнения Гиббса. Соотношения Максвелла. Зависимость внутренней энергии от объема в общем виде и для идеального газа
2. Изотерма Вант-Гоффа. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Связь с константой равновесия. Расчет констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.
3. Конфигурационный интеграл для реального газа. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Осенний семестр

1. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений и методы их определения.
2. Гетерогенные каталитические реакции. Кинетика Лэнгмюра–Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора.
3. Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.

1. Обратимая реакция первого порядка и определение её кинетических параметров. Скорость реакции и химическое средство.
2. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного кинетического уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергии активации.
3. Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

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.

4. 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.

№ раз-дела	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	Вопросы для подготовки к коллоквиуму VII-1.	12
	Вопросы для подготовки к коллоквиуму VII-2.	12
2	Вопросы к коллоквиуму VII-3.	24
3	Вопросы к коллоквиуму VII-4.	16
4	Вопросы к коллоквиуму VII-5.	30
5	Описание необратимых процессов	8
6	Вопросы к коллоквиуму VIII-1.	24
	Вопросы к коллоквиуму VIII-2.	22
7	Вопросы к коллоквиуму VIII-3.	16
8	Вопросы к коллоквиуму VIII-4.	12
9	Вопросы к коллоквиуму VIII-5.	18
	ИТОГО	194

Учебно-методические рекомендации для самостоятельной работы студентов.

Методические материалы для подготовки и оформления лабораторных работ

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

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.ru/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>

Сетевой ресурс поддержки образовательного процесса

- a. Методические указания к практическим занятиям расположены на сайте <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>
- b. Методические указания к курсовым работам и самостоятельной работе расположены на сайте <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/korobov/kursova.html>

Для поддержки курса создан сайт «Курс физической химии» на портале professorjournal.ru <http://korobov.professorjournal.ru>. На сайте находятся программы курса и коллоквиумов, полный набор конспектов лекций, лекционные презентации, вопросы к экзаменам, дополнительный материал для подготовки к семинарам, коллоквиумам и экзаменам, размещаются объявления, работает форум.

Учебно-методический материал по электрохимии представлен на сайте кафедры электрохимии по адресу www.elch.chem.msu.ru

Лекции сопровождаются показом презентаций. Расчетный практикум выполняется в компьютерных классах (ауд.225), каждый учащийся имеет индивидуальное рабочее место и отдельные задания.

5. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

8.1. Вопросы и задания текущего, промежуточного и итогового контроля

Раздел 1, коллоквиум VII-1 «Первый закон термодинамики, термохимия». Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, контрольная поверхность, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и обобщенные координаты и т. п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния и функционалы. Постулат равновесия. Постулат существования температуры. Абсолютная температура. МПТШ.

Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Критическая точка и критические параметры. Уравнение Бертло. Теорема о соответственных состояниях и проблема индивидуальных постоянных в уравнениях состояния. Вириальные уравнения состояния. Уравнения состояния для жидкостей и твердых тел.

Круговые процессы. Цикл Карно. Тепловая машина.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция и ее молекулярная интерпретация. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Взаимные превращения теплоты и работы.

Калорические коэффициенты. Их определение и вычисление. Теплоты различных процессов. Теплоемкости. Их определение в общей физике и термодинамике. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры и их недостатки. Теплоемкости газов и кристаллических тел.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь Q_P и Q_V . Теплоты сгорания и энтальпии образования. Энтальпии образования ионов в растворах. Их использование для расчета теплот химических реакций. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Расчеты теплот химических реакций с использованием таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплот реакций от температуры и давления. Уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.

Раздел 1, коллоквиум VII-2 «Второй закон термодинамики, термодинамические потенциалы». Второй закон термодинамики, его различные формулировки и их взаимосвязь. Энтропия как тепловая координата состояния и физическая величина. Уравнение Больцмана. Изменение энтропии при различных обратимых процессах и вычисление энтропии из опытных данных. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса. Некомпенсированная теплота и «потерянная работа». Производство энтропии.

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. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Понятие о методе Каратеодори и сравнение двух способов обоснования второго закона термодинамики.

Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и область его применимости. Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии (качественное обсуждение без выводов).

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния F , G , H . Запись для них фундаментальных уравнений. Соотношения Максвелла. Вычисление калорических коэффициентов из уравнений состояния. Определение $C_P - C_V$: в общем виде, для идеального и реальных газов. Вычисление энергии (энтальпии) как функций температуры и объема (давления).

Характеристические функции, их определение и свойства. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца и его различные формы.

Химический потенциал. Его определение через производные от различных термодинамических функций и вычисление для идеального газа. Летучесть и ее вычисление для реальных газов. Использование летучести для определения химического потенциала реальных газов. Равновесие в поле внешних сил.

Раздел 2, коллоквиум VII-3 «Растворы и фазовые равновесия».

Растворы в различных агрегатных состояниях. Единицы концентрации. Смеси идеальных газов и свойства идеальных газовых растворов. Энтропия и энергия Гиббса для смеси идеальных газов. Различные выражения для химических потенциалов компонентов в смеси

идеальных газов. Общее определение идеальных растворов в любых агрегатных состояниях. Коллигативные свойства растворов. Эмпирические законы Рауля для давления пара, криоскопических и эбуллиоскопических эффектов и Вант-Гоффа для осмотического давления. Их термодинамический вывод.

Неидеальные растворы и их термодинамическое описание. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активностей по давлению пара компонентов раствора, по данным криоскопии и осмотическому давлению (для растворов неэлектролитов). Осмотический коэффициент растворителя и его опытное определение. Стандартные состояния для химического потенциала. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Функции смешения. Энтропия смешения идеальных растворов и использование решеточной модели для ее вычисления в статистической термодинамике. Избыточные функции. Зависимость коэффициентов активности от температуры и давления.

Термодинамическая классификация растворов. Атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства. Предельно разбавленные растворы. Эмпирические закономерности для коэффициентов активности.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных. Уравнения Гиббса–Дюгема. Взаимосвязи парциальных мольных величин, вытекающие из уравнения Гиббса–Дюгема (на примере парциальных мольных объемов бинарного раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Правило фаз Гиббса. Определение фазы, компонента, числа степеней свободы. Вывод правила фаз и его применение для описания однокомпонентных систем на примере диаграмм состояния фосфора и воды в широком диапазоне давлений. Монотропия и энантиотропия.

Бинарные системы с образованием эвтектики с твердыми растворами, с конгруэнтной и инконгруэнтной температурами плавления. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и фазовые переходы первого рода. Его применение к процессам плавления, испарения и сублимации в однокомпонентных системах. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Взаимосвязь составов пара и жидкости для идеальных и неидеальных растворов. Различные виды диаграмм состояния в координатах: $P(x_i, y_i)-T_k(x_i, y_i)-x_i(y_i)$. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса–Коновалова.

Раздел 2, коллоквиум VII-4 «Химические и адсорбционные равновесия». Химическая переменная. Условия химического равновесия. Химическое равновесие при протекании одной реакции при постоянной температуре. Вывод закона действующих масс и его различных частных форм. Связь между разными константами равновесия. Изотерма химической реакции. Термодинамическое определение химического сродства. Термодинамические расчеты выхода продуктов реакции при протекании одной и нескольких химических реакций (образование NH_3 и гидрирование этилена).

Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа и его интегрирование. Расчеты констант химических равновесий с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование при расчетах химических равновесий. Нетермохимическое определение теплот реакций. Принцип Ле Шателье–Брауна.

Расчеты выходов продуктов для неидеальных систем. Зависимость выхода от природы инертного растворителя.

Химические равновесия в гетерогенных системах с образованием и без образования твердых растворов (запись констант равновесия, примеры).

Адсорбционное равновесие. Определение адсорбции. Метод избытков. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма, изобара, изостера адсорбции, эмпирические уравнения изотерм адсорбции. Уравнение Лэнгмюра, его вывод и область применения. Вычисление параметров уравнения Лэнгмюра из опытных данных. Адсорбция смеси газов. Полимолекулярная адсорбция. Изотермы полимолекулярной адсорбции. Уравнение Бруннауэра–Эммета–Теллера и область его применимости. Использование метода БЭТ для оценки поверхности твердых тел. Газовая хроматография.

Раздел 3, коллоквиум VII-5 «Статистическая термодинамика». Термодинамические переменные как статистические средние величины. Основные понятия статистической физики. Фаза. Фазовые μ - и Γ -пространства. Ансамбли систем. Среднее по времени и среднее по ансамблю. Функции распределения в Γ -пространстве.

Закон распределения Максвелла–Больцмана. Каноническое распределение Гиббса. Сумма по состояниям. Выражение для статистических аналогов термодинамических величин с помощью сумм по состояниям. Общие свойства канонической суммы по состояниям как статистической характеристической функции. Вычисление внутренней энергии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и энтропии с помощью сумм по состояниям. Сумма по состояниям в целом и ее составляющие. Метод наибольшего слагаемого в сумме по состояниям. Формула Больцмана для энтропии.

Поступательная сумма по состояниям. Поступательная сумма по состояниям в классической и квантовой механике. Теорема равнораспределения и ее применение в теории теплоемкостей. Энтропия одноатомного идеального газа. Формула Закура–Тетроде. Поступательные вклады в термодинамические функции идеальных газов. Парадокс Гиббса и его трактовка в статистической физике.

Колебательная сумма по состояниям. Модель «гармонический осциллятор» – «жесткий ротатор». Сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Колебательные вклады в термодинамические функции газов и «замороженные» степени свободы. Статистические теории теплоемкостей кристаллических тел (качественное рассмотрение).

Вращательные функции по состояниям. Сумма по состояниям для жесткого ротатора. Вращательные составляющие термодинамических функций идеальных газов.

Электронная сумма по состояниям и ее свойства. Электронная составляющая теплоемкости (на примере атома хлора).

Статистический расчет химического равновесия в идеальных газах. Статистическое выражение для констант химического равновесия. Обсуждение особенностей применимости статистических расчетов констант равновесия в идеальных газах.

Межмолекулярное взаимодействие и конфигурационный интеграл. Статистическая теория реальных газов и проблема уравнения состояния. Метод Урселла–Майер. Уравнение состояния в вириальной форме. Статистические расчеты вириальных коэффициентов. Теорема о соответственных состояниях и ее анализ в статистической термодинамике.

Вопросы к коллоквиумам (семестр 8)

Раздел 6, коллоквиум VIII-1 «Феноменологическая кинетика».

Основные понятия и методы формальной кинетики. Экспериментальное определение скорости химической реакции в закрытой и открытой системах. Кинетический эксперимент и его описание. Кинетические уравнения и методы их изучения. Молекулярность и порядок реакции. Реакции постоянного и переменного порядков по различным компонентам (привести примеры). Методы определения порядка реакции. Исследование вида кинетического уравнения. Причины непостоянства порядка реакции и несовпадение порядков при их определении различными методами.

Постулаты формальной кинетики. Кинетический закон действующих масс и принцип независимости реакций, прямая и обратная кинетические задачи. Использование ки-

нетического закона действующих масс при решении прямой кинетической задачи (привести примеры). Лимитирующие стадии сложных (последовательных) химических реакций. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса, его опытная проверка и теоретическая трактовка. Энергия активации.

Скорости реакций первого порядка. Необратимая реакция первого порядка в закрытой системе. Методы определения константы скорости. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Параллельные реакции первого порядка.

Необратимые реакции второго и третьего порядка и определение констант скорости из опытных данных. Время полупревращения. Реакции нулевого порядка и их механизмы. Сравнение скоростей реакций различных порядков.

Необратимые последовательные реакции первого порядка. Кинетическая задача о двухстадийной необратимой последовательной реакции первого порядка и ее решение. Точное и приближенное решения для концентрации промежуточного продукта. Метод стационарных, квазистационарных концентраций и область соответствия точного и приближенного решений. Метод квазиравновесных концентраций (привести примеры).

Неразветвленные цепные реакции. Атомы, свободные радикалы и их роль в качестве промежуточных продуктов реакции. Элементарные стадии цепных реакций и их общие кинетические схемы. Основные понятия кинетики цепных реакций. Длина цепи. Скорость темновой реакции образования HBr .

Разветвленные цепные реакции на примере взаимодействия кислорода с водородом. Особенности кинетики этой реакции, общее объяснение пределов воспламенения. Открытие радикала HO_2 . Условия стационарного и нестационарного горения водорода. Метод квазистационарности Семенова. Кинетическая схема реакции окисления водорода. Положение первого предела воспламенения для $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Особенности реакции на первом пределе. Окисление водорода на втором пределе воспламенения. Положение двух пределов воспламенения и определение элементарных констант скорости. Третий предел воспламенения и тепловой взрыв.

Колебательные реакции. Качественное рассмотрение реакции Белоусова–Жаботинского.

Скорости реакций в открытых системах. Типы реакторов и их свойства. Скорость реакций в реакторе идеального вытеснения. Общее уравнение для стационарной скорости реакции в реакторе идеального смешения. Определение порядка реакции. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$)). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.

Раздел 7, коллоквиум VIII-3 «Теории химической кинетики и фотохимия».

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для элементарных актов химических превращений, например, для трех атомов водорода. Определение пути реакции, энергетического барьера. Понятие активированного комплекса (или переходного состояния). Координата реакции. Энергии активации при центральном и нецентральном ударе взаимодействия атома и молекулы водорода. Динамика элементарного акта реакции как перемещение по ППЭ.

Теория активированного комплекса (переходного состояния) – ТАК. Понятие активированного комплекса и его свойства. Истинная энергия активации элементарной реакции, энергия активации на ППЭ. Допущения, используемые при построении теории. Статистический вывод основного уравнения ТАК. Интерпретация стерического множителя. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь.

Термодинамический аспект основного уравнения теории активированного комплекса (переходного состояния). Определение скорости реакции в общем виде и запись основного соотношения. Свободная энергия и энтропия активации. Интерпретация стерического множителя для газовых и жидкофазных реакций.

Теория активных соударений для бимолекулярных реакций. Уравнение Траутца–Льюиса. Элементарная и более строгая формулировки задачи. Фактор соударений. Стерический множитель. Сечение соударения. Энергия активации. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Константы скорости бимолекулярных процессов. Расчеты константы скорости по теории активированного комплекса и теории активных соударений. «Медленные» реакции и расчеты стерического множителя. Неадиабатические реакции. Гарпунные реакции. Бимолекулярные реакции в растворах, их стерические множители и энергии активации. Диффузия в растворах. Формула Смолуховского и диффузионная кинетика. Клеточный эффект и проблема зависимости скорости реакции от вязкости растворителя. Электростатические эффекты в растворах. Применение теории активированного комплекса и формула Бренстеда–Бьеррума.

Мономолекулярные реакции. Примеры реакций и определение понятия «мономолекулярный процесс». Кинетические параметры мономолекулярных реакций (ΔS , χ , E^*). «Компенсационный эффект». Применение теории активированного комплекса к мономолекулярным реакциям. Области соответствия и несоответствия опытным данным. Применение теории активных соударений к описанию мономолекулярных реакций. Кинетические особенности мономолекулярных реакций и их описание схемой Линдемана. Недостаточность схемы Линдемана и ее современное изложение. Поправка Хиншельвуда и ее недостаточность. Поправка Касселя. Понятие о теории РРKM (качественно).

Тримолекулярные реакции. «Истинные» тримолекулярные процессы и реакции третьего порядка. Тримолекулярные реакции и их свойства. Реакции третьего порядка без тримолекулярных стадий. Отрицательный температурный коэффициент и его различные объяснения. Вычисление фактора соударений для тримолекулярных реакций.

Фотохимические процессы. Фотохимические реакции и их свойства. Потенциальные кривые и свойства молекул в электронно-возбужденных состояниях. Роль триплетных состояний. Эксимеры и эксиплексы. Кинетические постоянные элементарных процессов фотохимии (термализации, пересольватации, флуоресценции, фосфоресценции, фотосенсибилизации и т. п.).

Кинетика фотохимических реакций. Фотохимические реакции и параметры элементарных первичных процессов. Законы фотохимической эквивалентности. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна–Фольмера как пример определения элементарных констант из опытных фотохимических данных.

Раздел 8, коллоквиум VIII-4 «Катализ».

Основные понятия и применения катализа, определения и классификации. Основные механизмы каталитических реакций: переносный, активационный, координационный. Вакер-процесс; механизм Косси для реакции Циглера–Натта. Каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

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.

Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного катализа. Твердые кислоты как катализаторы. Свойства цеолитов как кислотно-основных катализаторов. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии. Кинетические уравнения и определение элементарных констант из опытных данных. Уравнение Бренстеда и его следствия.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации, между свободными энергиями реакций и свободными энергиями активации различных процессов.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Функция кислотности Гаммета и ее применение в кинетике. Кинетические уравнения для реакций кислотного катализа. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Свойства «жестких» и «мягких» кислот Льюиса.

Гетерогенный катализ. Кинетический закон действующих масс для гетерогенных процессов и особенности записи константы равновесия для реакции на поверхности раздела фаз. Кинетика Лэнгмюра–Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Эффективные энергии активации гетерогенных процессов. Сравнение уравнений Михаэлиса–Ментен и Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Различные макрокинетические режимы реакции. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода).

Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Кинетическая задача Зельдовича–Тиле и ее решение для реакции первого порядка. Параметр Тиле и оценка кинетического режима реакций. Фактор диффузионного торможения. Энергия активации и порядок реакции в кинетической и внутридиффузионной области.

Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического соответствия. Принцип энергетического соответствия. Современные представления о механизмах гетерогенных реакций гидрирования.

Нанесенные катализаторы и понятие о теории ансамблей Кобозева.

Раздел 9, коллоквиум VIII-5 «Электрохимические цепи, явления переноса». Разности потенциалов в электрохимических системах: понятия внешнего, внутреннего и поверхностного потенциалов; разности потенциалов Вольта и Гальвани; потенциал нулевого заряда и методы его определения.

Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов. Классификация электродов и электрохимических цепей: электроды 1-го, 2-го и 3-го рода; окислительно-восстановительные и ион-селективные электроды; физические, химические и концентрационные цепи. Электрохимическая и вакуумная шкала потенциалов.

Электропроводность растворов электролитов: удельная, эквивалентная и молярная электропроводности, определение подвижности отдельных ионов, первоначальная и современная формулировки закона Кольрауша. Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора. Методы определения чисел переноса. Теория электропроводности растворов сильных электролитов: электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена; зависимость эквивалентной электропроводности раствора от концентрации. Уравнение Дебая - Хюккеля - Онзагера.

Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов: основные законы и уравнения диффузии; диффузионный потенциал. Вывод формулы для диффузионного потенциала на границе двух растворов одного и того же 1,1-валентного электролита.

Кондуктометрический метод и его возможности: методика измерения электропроводности растворов электролитов; кондуктометрическое определение константы диссоциации и произведения растворимости; кондуктометрия в химическом анализе.

Раздел 9, коллоквиум VIII-6 «Двойной электрический слой. Кинетика электродных процессов». Методы изучения двойного электрического слоя. Определение потенциала нулевого заряда и заряда электрода методом измерения емкости двойного слоя; сущность адсорбционного метода изучения двойного слоя. Модельные представления о двойном электрическом слое: вывод уравнения для заряда электрода в теории Гуи - Чапмена; моде-

ли Штерна и Грэма. Особенности строения двойного электрического слоя на полупроводниковых электродах.

Стадийный характер электродных процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Понятия поляризации электрода и тока обмена.

Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения диффузионной кинетики, вывод уравнения поляризационной кривой для реакции типа $O + n\bar{e} = R$. Виды зависимостей ток-потенциал для различных условий электрохимического эксперимента и природы лимитирующей стадии электрохимического процесса.

Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения теории Батлера - Фольмера; уравнение Тафеля; соотношения Бренстеда в электрохимической кинетике и его обоснование.

Экспериментальная проверка теории замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов H_3O^+ и $S_2O_8^{2-}$; влияние природы металла на скорость стадии разряда - ионизации. Особенности переноса заряда на полупроводниковых электродах.

Электрохимическая теория коррозии: сопряженные электрохимические реакции, стационарный (коррозионный) потенциал и ток саморастворения металла. Коррозия и электрохимический потенциал материала. Электрохимический ряд напряжений. Контактная коррозия. Пассивность. Методы защиты материалов от коррозии.

Химические источники тока: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

Варианты контрольных работ

К разделам 1,2

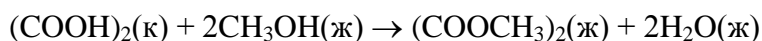
1. 45 граммов идеального газа азота переходят из точки 1 в точку 2 по

1) «равновесной изотерме», при $p = p_{\text{внеш}}$ во всех точках, 2) по «неравновесной изотерме», при $p_2 = p_{\text{внеш}} = \text{const}$ во всех точках.

Чему равна разность теплот процессов $Q_1 - Q_2$? Чему равна разность $(\Delta U_1 - \Delta U_2)$?

$T_1 = 1000 \text{ K}$, $V_1 = 1 \text{ л}$, $V_2 = 1,5 \text{ л}$

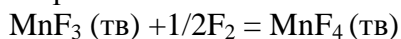
2. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции



при температуре 298 К, если известны стандартные энтальпии сгорания участников реакции при той же температуре:

Вещество	$(\text{COOH})_2, \text{к}$	$\text{CH}_3\text{OH}, \text{ж}$	$(\text{COOCH}_3)_2, \text{ж}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{ж}$
$\Delta_c H^\circ, \text{ккал/моль}$	-60.1	-173.65	-401.0	0

3. Когда оценивают шансы на успех при синтезе нового химического соединения, часто используют величины энергий кристаллических решеток. Эти энергии можно рассчитать теоретически. Можно ли синтезировать MnF_4 по реакции:



если энергии кристаллических решеток MnF_4 и MnF_3 равны, соответственно, -906 и -690 кДж/моль. Энтальпия образования атома фтора: 73.9 кДж/моль, сродство к электрону атома фтора: -334 кДж/моль, четвертый потенциал ионизации марганца: 450 кДж/моль

Все величины относятся к 0 К. Дайте заключение о возможности синтеза. Какие допущения сделаны? Оцените давление фтора в системе, при котором синтез MnF_4 может быть осуществлен при 298К. Эта оценка снизу или сверху?

4. Вычислите ΔG и ΔF при сжатии 1 моль углекислого газа от давления 0.05 атм до давления 0.1 атм при температуре 500°C. Считайте, что при не слишком высоких давлениях CO_2 подчиняется законам идеальных газов.

К разделу 3

1. Как изменяется температура плавления льда с изменением внешнего давления, если энтальпия плавления льда равна $79.7 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ при 0°C ? При замерзании воды её плотность изменяется от 1 до $0.9168 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Определите температуру плавления льда при давлении 500 атм.
2. Покажите, что зависимость энергии Гиббса смешения от состава бинарного идеального раствора $\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B$, где x_A и x_B – мольные доли компонентов, проходит через минимум при $x_A = x_B$.
3. Коэффициент активности γ_2 , выраженный в мольных долях растворённого вещества, в некотором разбавленном растворе описывается уравнением $\gamma_2 = e^{Ax_2^2}$, где A – константа при данной температуре, а x_2 – мольная доля компонента. Получите выражение для коэффициента активности растворителя γ_1 через A и x_2 .
4. Найдите величины K и K_p при температуре 25°C для реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})} = \text{HCHO}_{(\text{ж})}$, если для той же реакции при образовании $\text{HCHO}_{(\text{г})}$ $\Delta_{\text{г}}G_{298}^{\circ} = 29 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а равновесное давление пара над жидким муравьиным альдегидом при 25°C составляет 1500 мм рт. ст.

К разделу 4

1. Получить выражение для химического потенциала идеального газа через молекулярную сумму по состояниям Q .
2. . Рассчитать степень диссоциации молекулярного иода на атомы при температуре 500 К, если давление в системе равно 1 бар. Молекулярные постоянные для I_2 : $\sigma = 2$, $B = 0,037364 \text{ см}^{-1}$, $\omega = 214,248 \text{ см}^{-1}$. Вырожденность основных электронных состояний обеих молекул равна 1. Энергия диссоциации D_0 молекулы I_2 составляет $148,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
3. Рассчитать энтропию S° , высокотемпературную составляющую энтальпии $H^\circ_{\text{T}} - H^\circ_{298,15}$ и теплоемкость C_p° молекулы N_2 в состоянии идеального газа при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температурах 500 и 1000 К. Молекулярные постоянные N_2 $\omega = 2359,434 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,9983 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 2$, $g_0 = 1$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь

К разделу 6

1. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2.0 моль/л и 3.0 моль/л. Скорость реакции равна $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при $[A] = 1.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 1.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.
2. 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 HClO_2 и 1 моль/л спирта? Константа скорости реакции равна $k = 24 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$.

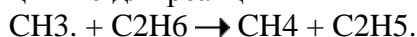
3. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125 оС степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 оС такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции

4. Скорость автокаталитической реакции $A \rightarrow P$ описывается кинетическим уравнением $w = k \cdot [A] \cdot [P]$. Решите это кинетическое уравнение и найдите зависимость степени превращения от времени. Начальные концентрации: $[A]_0 = a$, $[P]_0 = p$.

К разделу 7

1. Диаметр метильного радикала равен 3.8 А. Какова максимальная константа скорости (в л/(моль · с)) реакции рекомбинации метильных радикалов при 27 оС?

2. Используя теорию активированного комплекса, вычислите истинную энергию активации E_0 для реакции



при $T = 300$ К, если опытная энергия активации при этой температуре равна 8.3 ккал/моль

3. Для реакции $CO + O_2 = CO_2 + O$ зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид:

$$k(T) \sim T^{-3/2} \cdot \exp(-E_0/RT)$$

Какую конфигурацию - линейную или нелинейную - имеет активированный комплекс?

4. В газовой фазе вещество А мономолекулярно превращается в вещество В. Константы скорости реакции при температурах 120 и 140 оС равны, соответственно, $1.806 \cdot 10^{-4}$ и $9.14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте среднюю энтропию и теплоту активации в этом температурном интервале

К разделу 9

1. Удельная электропроводность насыщенного раствора $BaCO_3$ в воде при 18оС равна $25.475 \cdot 10^{-4}$ См. м⁻¹. Удельная электропроводность воды $4.5 \cdot 10^{-5}$ См. м⁻¹. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18оС равны соответственно 55 и 66 См. см². г⁻¹ экв⁻¹. Рассчитать растворимость $BaCO_3$ в воде при 18оС в моль. л⁻¹. считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

2. Раствор $NaNO_3$ имеет ионную силу 0.30 моль. кг⁻¹. Чему равна моляльность раствора $Al_2(SO_4)_3$ имеющего такую же ионную силу?

3. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0.5 Hg_2Cl_2 + Ag = AgCl + Hg$, равна 0.456 В при 298 К и 0.439 В при 293 К.

Рассчитать ΔG , ΔH и ΔS реакции

4. Определите начальную массу цинковой пластины толщиной 1 мм, если при ее коррозии в большом избытке деаэрированного раствора 1 мМ $ZnSO_4$ с pH 5 в течение 3 суток при температуре 298 К убыль массы составила 0.2 г. Диффузионные ограничения отсутствуют, коэффициенты переноса замедленных одноэлектронных реакций принять равными 0.5.

5. Электроосаждение PbO_2 проводили из раствора, содержащего 0.1 М HNO_3

и $0.1 \text{ M Pb(NO}_3)_2$, с $\text{pH} = 1$ при потенциале 1.65 В (с.в.э.) . В качестве подложки использовали инертный дисковый электрод, скорость вращения которого позволяла пренебречь диффузионными ограничениями. Найти выход по току для осаждения PbO_2 , и время, необходимое для формирования беспористого осадка толщиной 5 мкм . Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$) для процесса окисления ионов свинца $a = 0.41$, $b = 0.120$, для процесса выделения кислорода $a = 0.65$, $b = 0.125$. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.

6. В полимерную матрицу – пленку толщиной 20 мкм с цилиндрическими порами плотностью $5 \cdot 10^8 \text{ пор} \cdot \text{см}^{-2}$ – осаждают платину из раствора гексахлорплатиноводородной кислоты. Сколько потребуется времени для осаждения в гальваностатическом режиме при плотности тока $0.1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ для заполнения всей матрицы, если выход по току составляет 97% ?

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 7):

1. Термодинамический метод, термодинамические переменные и их классификации. Постулат равновесия. Функции состояния и функции пути. Теплота и работа различных процессов. Абсолютная температура.
2. Уравнения состояния системы. Уравнения состояния идеального и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Вириальные уравнения. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.
3. Первый закон термодинамики. Его формулировка и следствия. Внутренняя энергия и ее свойства. Энтальпия. Вычисление внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.
4. Закон Гесса. Различные способы расчета теплот реакций. Стандартные теплоты химических реакций. Энтальпии образования химических соединений.
5. Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкостей для расчетов энергии, энтальпии и энтропии.
6. Зависимость теплот химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.
7. Второй закон термодинамики. Его формулировки. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, «потерянная работа» и «некомпенсированная теплота».
8. Энтропия, ее вычисление и свойства. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и его ограничения. Формула Больцмана.
9. Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии и энтропии. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
10. Характеристические функции ($\mu/\text{д}$ потенциалы) и их свойства. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса.
11. Химический потенциал. Его различные определения. Способы вычисления изменений химического потенциала в термодинамике и статистической термодинамике.

12. Химический потенциал и стандартный химический потенциал идеального газа. Химический потенциал реальных газов и его расчеты по методу летучести (фугитивности) Льюиса.
13. Химические равновесия в закрытых системах. Условие химического равновесия. Химические равновесия в газовой фазе. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.
14. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса.
15. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных системах (на примере H_2O). Диаграммы состояния серы и фосфора. Энантиотропия и монотропия.
16. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.
17. Условия мембранного равновесия. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.
18. Идеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Их определение в классической и статистической термодинамике. Энтропия смешения, и ее расчет для решеточной модели раствора. Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния «чистое вещество» и «бесконечно-разбавленный раствор».
19. Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Криоскопические явления в идеальных и неидеальных растворах. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора, криоскопическим данным.
20. Функции смешения, избыточные функции и термодинамическая классификация растворов.
21. Уравнение Гиббса–Дюгема. Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов. Взаимосвязь парциальных мольных объемов для систем $H_2O - C_2H_5OH$.
22. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния. Азеотропные смеси. Законы Гиббса–Коновалова.
23. Правило фаз Гиббса и его применение к различным диаграммам состояния бинарных систем. Расслаивание в двухкомпонентных системах.
24. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции.
25. Третий закон термодинамики. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.
26. Зависимость констант равновесия от температуры. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.
27. Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования NH_3 , гидрирования этилена).
28. Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.
29. Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов.
30. Адсорбция и ее определения. Изотерма, изобара и изостера адсорбции. Изотерма Лэнгмюра, ее анализ и области применимости.

31. Полимoleкулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.
32. Основные постулаты статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые « μ » и « G » пространства. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.
33. Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).
34. Статистические суммы по состояниям и 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. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.
37. Теорема равнораспределения и область ее применимости. Применение к теории теплоемкостей.
38. Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).
39. Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения в термодинамические функции для модели жесткого ротатора. Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород. Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.
40. Статистический расчет константы равновесия в смеси многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.
41. Статистическая теория реальных газов. Метод Урселла–Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.
42. Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора.
43. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между средством и скоростью химической реакции. Теорема Пригожина. Перекрестные явления и их описание в линейной термодинамике необратимых процессов. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри.

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 8):

1. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений.
2. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).
3. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации, и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.
4. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.
5. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое средство.

6. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Автокаталитическая реакция. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).
7. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и область его применения.
8. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).
9. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.
10. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.
11. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования НВг. Уравнение Боденштейна-Линда.
12. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод «полустационарных» концентраций Семёнова.
13. Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.
14. Положение второго предела воспламенения для реакции $H_2 + O_2$.
15. Скорости реакций в открытых системах. Уравнение для стационарной скорости реакции в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая и обратимая реакция). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.
16. Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
17. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.
18. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.
19. Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.
20. Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.
21. Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.
22. Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.
23. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
24. Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.
25. Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского и его применение в кинетике бимолекулярных реакций.

26. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии. Эксимеры и эксиплексы.
27. Законы фотохимии (законы Буге-Ламберта-Бера, Вант-Гоффа, Эйнштейна). Квантовый выход. «Клеточный эффект». Кинетическая схема Штерна-Фольмера. Многофотонное поглощение.
28. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON). Катализ на наночастицах.
29. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.
30. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.
31. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.
32. Корреляционные соотношения между кинетическими и термодинамическими параметрами в катализе. Уравнения Брэнстнеда.
33. Уравнение Семенова-Поляни для радикальных реакций.
34. Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы скорости в адсорбционном слое (общий случай).
35. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия .
36. Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.
37. Электролитическая диссоциация: экспериментальные проявления и количественные соотношения. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Модель Борна.
38. Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля: приближения модели ионной атмосферы, зависимость радиуса ионной атмосферы от природы растворителя и электролита.
39. Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности: пределы применимости и природа наблюдаемых отклонений от эксперимента.
40. Удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Подвижности отдельных ионов. Эмпирический закон Кольрауша и его обоснование Онзагером.
41. Числа переноса, ионные электропроводности, подвижности и коэффициенты диффузии, их зависимость от концентрации раствора.
42. Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры, природы растворителя и концентрации раствора. Уравнение Онзагера.
43. Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе двух растворов.
44. Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Поверхностный потенциал.

45. Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.
46. Стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов. Диаграммы Пурбэ.
47. Классификация электродов и электрохимических цепей.
48. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам.
49. Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции.
50. Определение методом ЭДС коэффициентов активности, рН раствора, произведений растворимости, констант устойчивости комплексных соединений.
51. Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липпмана для идеально поляризуемого электрода. Потенциал нулевого заряда. Зависимость поверхностного натяжения от потенциала в растворах поверхностно-активных и поверхностно-неактивных электролитов.
52. Модельные представления о строении заряженной межфазной границы (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма).
53. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Вращающийся дисковый электрод: зависимость скорости электродного процесса от частоты вращения в условиях стационарной диффузии.
54. Полярография: сущность метода, уравнение полярографической волны. Уравнение Ильковича для ртутного капающего электрода.
55. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Уравнение Батлера-Фольмера и уравнение Тафеля: зависимость скорости электродного процесса от потенциала. Ток обмена.
56. Теория замедленного разряда: Причины возникновения минимумов тока на поляризационных кривых восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности. Поляризационные кривые для режима смешанной кинетики.
57. Электрохимические процессы, протекающие при коррозии металлов: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.
58. Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

5.2. 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 нехарактеристической?
- 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 молярное 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 ξ 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) По каким признакам можно различить физическую и химическую адсорбцию?
- 31) Что такое изотерическая теплота адсорбции и почему при определении тепловых эффектов адсорбционных процессов надо накладывать какие-то дополнительные условия на систему (в отличие от теплот химических реакций)?

- 32) Перечислите условия, которые должны выполняться, чтобы по результатам электрохимических измерений можно было определять значения термодинамических функций.
- 33) Чем обусловлена необходимость использования одинаковых металлических проводников на концах электрохимических цепей при определении термодинамических характеристик, происходящих в них процессов
- 34) Дайте определение понятиям «средняя ионная активность» и «средний ионный коэффициент активности».
- 35) Приведите три способа выражения активности ионов в разных концентрационных шкалах. Как называются соответствующие коэффициенты активности? Как они соотносятся между собой?
- 36) Как связаны между собой активности ионов, средняя ионная активность и активность электролита?
- 37) Перечислите исходные положения теории Дебая–Хюккеля.
- 38) Что такое радиус ионной атмосферы? От каких параметров он зависит?
- 39) Дайте определение понятию «удельная электропроводность» раствора электролита. От каких параметров она зависит? Какова её размерность?
- 40) Как удельная электропроводность растворов электролитов зависит от концентрации? Почему на этой зависимости наблюдается максимум?
- 41) Дайте определение понятиям «молярная» и «эквивалентная электропроводность». Каковы размерности этих величин? Как они связаны с удельной электропроводностью?
- 42) Сформулируйте закон Кольрауша (закон квадратного корня). Для каких электролитов и в какой области концентраций он выполняется? Имеет ли он теоретическое обоснование?
- 43) Какая цепь называется правильно разомкнутой? Приведите пример такой цепи, запишите её схему.
- 44) Что такое диффузионный потенциал? В чём причина его возникновения? Как его устраняют?
- 45) Дайте определение понятию «ЭДС цепи». Как её измеряют? Как связана ЭДС цепи с изменением энергии Гиббса протекающей в ней реакции?
- 46) Сформулируйте условия электрохимического равновесия на границе электрод – раствор.
- 47) Что такое гальвани-потенциал? Можно ли его экспериментально измерить или теоретически рассчитать? Почему?
- 48) Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала. Что такое стандартный электродный потенциал? Как его измеряют? Можно ли его рассчитать?
- 49) Как определить $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ химической реакции с помощью измерения ЭДС? Запишите соответствующие формулы для расчёта
- 50) Что такое статистический ансамбль и в чём смысл его использования? Какие вы знаете типы ансамблей?
- 51) Сформулируйте основные постулаты (не менее 3-х) статистической термодинамики.
- 52) Какова размерность классической и квантовой суммы по состояниям?
- 53) Каким образом через сумму по состояниям можно выразить термическое и калорическое уравнения состояния?
- 54) Сформулируйте теорему о равномерном распределении по степеням свободы. К каким степеням свободы она применима?
- 55) На чём основано разбиение термодинамических функций на вклады от различных видов движения?
- 56) От каких молекулярных параметров зависят поступательная, вращательная, колебательная сумма по состояниям?
- 57) Что такое конфигурационный интеграл? От каких термодинамических переменных он зависит в общем случае?

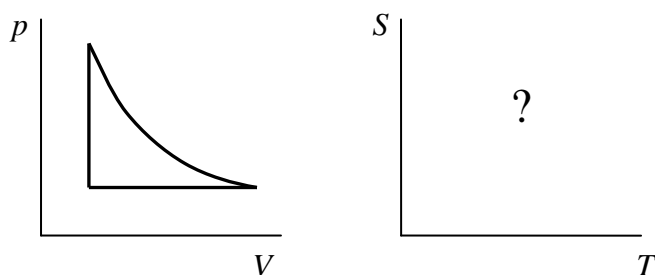
- 58) Чему равен конфигурационный интеграл для идеального газа?
- 59) Дайте определение следующих понятий: интермедиат, элементарная реакция, механизм реакции, переходное состояние, скорость реакции, кинетическое уравнение, кинетическая кривая.
- 60) Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?
- 61) Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения: а) порядок реакции; б) скорость реакции; в) молекулярность реакции?
- 62) Сформулируйте принцип независимости химических реакций. Каким образом конкурирующие реакции влияют на скорость элементарной реакции?
- 63) Сформулируйте прямую и обратную задачи химической кинетики
- 64) Объясните, в чем суть метода понижения порядка реакции.
- 65) Можно ли по одной кинетической кривой определить порядки по нескольким веществам?
- 66) Кинетическая кривая спрямляется в координатах: $1/\sqrt{c} - t$. Чему равен общий порядок реакции?
- 67) Можно ли по одной кинетической кривой определить общий порядок реакции? Как это сделать?
- 68) Запишите уравнение Аррениуса для константы скорости в: а) экспоненциальной; б) логарифмической; в) дифференциальной форме.
- 69) Каков физический смысл экспоненциального и предэкспоненциального множителей в уравнении Аррениуса?
- 70) В каких случаях константа скорости имеет аномальную зависимость от температуры?
- 71) Объясните, почему в параллельных реакциях лимитирующей стадией является быстрая реакция.
- 72) Можно ли для случая двух параллельных реакций первого порядка найти обе константы скорости по единственной кинетической кривой? Если да, то как это сделать?
- 73) Какие условия способствуют кинетическому контролю, а какие – термодинамическому в параллельных реакциях?
- 74) Объясните, почему в последовательных реакциях лимитирующей является самая медленная стадия.
- 75) Объясните, в чем состоит квазистационарное и квазиравновесное приближение. Сравните между собой области применимости квазистационарного и квазиравновесного приближений
- 76) В чем состоит общий механизм действия катализаторов? Какими свойствами должны обладать катализаторы?
- 77) Что такое TOF и TON? Объясните различие между ними.
- 78) Предложите количественный критерий для характеристики селективности катализатора.
- 79) Какие характеристики реакций меняются под действием катализаторов, а какие остаются неизменными?
- 80) Сформулируйте принципы энергетического и структурного соответствия.
- 81) Перечислите основные фотофизические процессы: а) излучательные; б) безызлучательные.
- 82) Что такое флуоресценция и фосфоресценция? Чем они отличаются друг от друга?
- 83) Приведите примеры первичных и вторичных химических реакций. Чем они отличаются друг от друга?
- 84) Что такое квантовый выход? Может ли он быть больше 1?
- 85) При каких условиях первичная фотохимическая реакция имеет: а) первый порядок; б) нулевой порядок?
- 86) Перечислите основные типы столкновений. Чем они отличаются друг от друга?

- 87) Объясните физический смысл стерического множителя, дайте его статистическую и термодинамическую интерпретацию в рамках теории активированного комплекса.
- 88) Что такое активированный комплекс?
- 89) В чем отличие активированного комплекса от молекул реагентов и продуктов?
- 90) В каких реакциях ТАК и ТАС дают близкие выражения для константы скорости?
- 91) Объясните разницу в понятиях «равновесие термодинамической системы» и «локальное равновесие».
- 92) Приведите примеры процессов, для которых не выполняется гипотеза о локальном равновесии. Объясните, что является критерием применимости этой гипотезы.
- 93) Приведите примеры самопроизвольных процессов, в которых функции диссипации для отдельных процессов могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.
- 94) Приведите примеры практического использования явлений Зеебека и Пельтье.

Варианты задач

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 ($\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{O})$) 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⁻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 $\Delta_r G^\circ = -92000 + 1.83 T \ln T - 20.7 T$ (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°C равна $K_p = 1.60 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения равновесной смеси, содержащей 10 % NH_3 по объёму при 400°C , 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

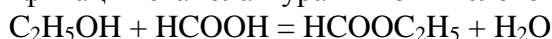
К разделу 6

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

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

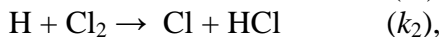
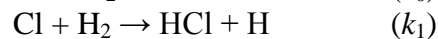
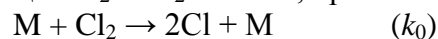
Определите: а) энергию активации E_A этой реакции, б) время полупревращения при 30 С.

2. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой

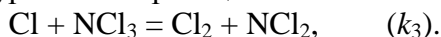


отвечает реакции первого порядка в обоих направлениях. При температуре 25 С константы скорости равны $k_1 = 1.85 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1.76 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0.1 моль/л. Рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (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°C $k_1/k_2 = 10$, а при 40°C $k_1/k_2 = 0.1$?

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 реак-

ции, 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°C 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 стеклоуглеродном 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. 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 см² постоянна и составляет 0.1 мА/см²?