

**Министерство образования Республики Беларусь**  
Учебно-методическое объединение вузов Республики Беларусь  
по естественнонаучному образованию

**УТВЕРЖДАЮ**

Первый заместитель Министра образования  
Республики Беларусь

\_\_\_\_\_ А.И.Жук  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Регистрационный № ТД - \_\_\_\_\_ /тип.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Типовая учебная программа**

**для высших учебных заведений по специальности:**

1-31 05 01 Химия (по направлениям)

Направления специальности:

1-31 05 01-01 научно-производственная деятельность

1-31 05 01-02 научно-педагогическая деятельность

1-31 05 01-03 фармацевтическая деятельность

1-31 05 01-04 охрана окружающей среды

**СОГЛАСОВАНО**

Председатель  
учебно-методического объединения  
вузов Республики Беларусь  
по естественно-научному образова-  
нию

\_\_\_\_\_ В.В. Самохвал  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

**СОГЛАСОВАНО**

Начальник Управления высшего и  
среднего специального образования  
Министерства образования Респуб-  
лики Беларусь

\_\_\_\_\_ Ю. И. Миксюк  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Первый проректор Государственного  
учреждения образования «Республи-  
канский институт высшей школы»

\_\_\_\_\_ М.И.Демчук  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Эксперт-нормоконтролер

\_\_\_\_\_ Н.П. Машерова  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Минск 2009

### **СОСТАВИТЕЛИ:**

А.В. Блохин, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета, доктор химических наук, доцент;

Л.А. Мечковский, доцент кафедры физической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

Л.М. Володкович, старший преподаватель кафедры физической химии Белорусского государственного университета.

### **РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

Кафедра химии учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»;

И.В.Боднар, заведующий кафедрой химии Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», доктор химических наук, профессор.

### **РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ В КАЧЕСТВЕ ТИПОВОЙ:**

Кафедрой физической химии Белорусского государственного университета (протокол № 7 от 07.04.2009 г.);

Научно-методическим советом Белорусского государственного университета (протокол № 3 от 24.06.2009 г.);

Научно-методическим советом по химии Учебно-методического объединения вузов Республики Беларусь по естественно-научному образованию (протокол № 3 от 19 июня).

Ответственный за выпуск: Блохин Андрей Викторович

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Современная физическая химия представляет собой одну из фундаментальных дисциплин химического цикла и является теоретической основой современной химии. Она служит теоретической базой современной химической технологии, дает возможность количественного описания физико-химических процессов, протекающих в различных условиях, создает научную основу для разработки новых классов функциональных материалов с заданным комплексом свойств.

Изучение физической химии показывает, что универсальные физико-химические закономерности связывают воедино все области химии и естествознания независимо от объекта исследования и находят успешное применение для решения конкретных практических задач. Изучение естественной взаимосвязи химических и физических явлений и установление соответствующих закономерностей – основная задача физической химии

С целью предсказания хода физико-химических процессов и его конечных результатов физическая химия исследует строение и свойства индивидуальных веществ и их смесей, законы протекания химических и фазовых превращений, условия достижения состояний химического и фазового равновесия и энергетические эффекты, сопровождающие физико-химические превращения. Эта информация дает возможность планировать и целенаправленно управлять физико-химическими процессами, обеспечивать оптимальные условия их проведения, разрабатывать и внедрять современные энергоэффективные технологии на основе возобновляемых и экологически чистых источников энергии, получать продукцию с требуемыми свойствами, выполнять нормы и требования охраны окружающей среды от вредных промышленных загрязнений.

Дисциплина «Физическая химия» создает теоретическую основу для изучения многих общепрофессиональных и специальных дисциплин химического цикла, таких как «Общая химическая технология», «Аналитическая химия», «Химия твердого тела» «Химия окружающей среды», «Основы энергосбережения» и др.

Таким образом, целью изучения физической химии является:

- получение студентом фундаментальных физико-химических знаний, необходимых для последующего освоения общепрофессиональных дисциплин и дисциплин специализации;
- формирование у студентов научного мировоззрения и химического мышления, которые позволят будущему специалисту выбирать или разрабатывать оптимальный, научно обоснованный способ решения конкретной научной или производственной задачи.

Успешное освоение учебной программы по физической химии предусматривает освоение студентами ряда предшествующих дисциплин учебного плана, таких как «Физика» (разделы: молекулярно-кинетическая теория газов, теория жидкого и твердого состояния, электричество и др.), «Высшая

математика» (разделы: методы дифференциального и интегрального исчисления, методы решения дифференциальных уравнений, основы математического анализа и теории вероятности и др.), «Неорганическая химия», «Аналитическая химия» и др. Необходимо также владение средствами вычислительной техники и основами информационных технологий.

Выпускник университета, усвоивший дисциплину «Физическая химия», должен

**знать:**

– основные задачи, положения, постулаты и законы физической химии, их обоснование;

– границы применимости основных законов физической химии, идеализированных моделей и схем;

– условия, необходимые для протекания химических процессов, и факторы, определяющие их направление и скорость;

**уметь:**

– квалифицированно спланировать и провести физико-химический эксперимент;

– применять термодинамический принцип смещения равновесия для выбора оптимальных условий проведения химической реакции или фазового превращения;

– обработать и проанализировать результаты физико-химического эксперимента;

– сопоставить результаты эксперимента с предсказаниями теории.

Типовая программа по курсу «Физическая химия» составлена на основе требований образовательного стандарта Республики Беларусь для специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям), в соответствии с современным методологическим и научным содержанием курса физической химии и с учетом опыта его преподавания в ведущих вузах ближнего и дальнего зарубежья.

Типовая программа курса «Физическая химия» построена по модульному принципу и состоит из трех основных разделов, каждый из которых включает определенное число модулей.

#### Раздел 1. Химическая термодинамика.

Модуль 1.1. Основные понятия, терминология и постулаты химической термодинамики. Первый закон термодинамики, термохимия.

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

Модуль 1.3. Термодинамика растворов и гетерогенных систем.

Модуль 1.4. Химические равновесия.

Модуль 1.5. Элементы статистической термодинамики и термодинамики необратимых процессов.

#### Раздел 2. Химическая кинетика и катализ.

Модуль 2.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики.

Модуль 2.2. Кинетика химических реакций в статических и динамических условиях.

Модуль 2.3. Теории химической кинетики.

Модуль 2.4. Основы кинетики отдельных типов химических реакций.

Модуль 2.5. Катализ.

### Раздел 3. Электрохимия.

Модуль 3.1. Предмет и задачи электрохимии. Теория растворов электролитов.

Модуль 3.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.

Модуль 3.3. Электрохимические равновесия на границе раздела фаз. Электроды и электрохимические цепи.

Модуль 3.4. Двойной электрический слой на границе электрод – электролит. Основы электрохимической кинетики.

Поскольку физическая химия является одной из сложных дисциплин типового учебного плана университета по специальности «Химия», особое значение приобретает организация самостоятельной работы студентов. Следует обеспечить доступность программы курса, основной учебной и учебно-методической литературы, курсов лекций, методических разработок по наиболее сложным разделам, заданий для самоконтроля знаний и др. Это легко достигается при использовании современных информационных технологий. Необходимым условием успешного усвоения физической химии является систематический текущий контроль знаний студентов в течение всего семестра. Он осуществляется в форме многовариантных тестовых опросов и коллоквиумов по основным модулям курса, самостоятельных и контрольных работ на практических занятиях, выполнения и защиты лабораторных работ. Одной из форм текущего контроля является проведение мини-контрольных во время лекции. Для активизации самостоятельной работы студентов рекомендуется применять образовательные методики, предполагающие использование индивидуальных заданий для самостоятельной работы, использование обучающих и контролирующих компьютерных программ, работу в компьютерном классе. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала рекомендуется использование рейтинговой системы.

С целью развития навыков работы с учебной и научной литературой, а также более глубокой проработки отдельных разделов курса и знакомства с современным состоянием науки, студентам предлагается выполнение итоговой курсовой работы по физической химии реферативного (обзорного) характера, выполняемой под руководством преподавателя.

Не все вопросы, перечисленные в программе, выносятся на лекцию. Часть разделов описательного характера предлагается изучить самостоятельно по литературе, указанной в конце программы или на лабораторных занятиях. Контроль качества усвоения такого материала осуществляется в ходе коллоквиумов, практических занятий и др.

Программа курса рассчитана на 472 часа, из которых 304 часа отводится на аудиторные занятия (106 – лекционных, 110 – лабораторных, 78 – практических и семинарских занятий).

## ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№ раздела и темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных Часов		
		Лекции	Лабораторные Занятия	Практические и семинарские занятия
1	2	3	4	5
	Введение	1		
<b>1.</b>	<b>Химическая термодинамика.</b>	<b>53</b>	<b>50</b>	<b>36</b>
1.1.	Основные понятия, терминология и постулаты химической термодинамики. Первый закон термодинамики, термохимия.	7	12	8
1.2.	Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики.	12	12	8
1.3.	Термодинамика растворов и гетерогенных систем.	14	14	8
1.4.	Химические равновесия.	10	12	8
1.5.	Элементы статистической термодинамики и термодинамики необратимых процессов.	10	-	4
<b>2.</b>	<b>Химическая кинетика и катализ.</b>	<b>34</b>	<b>30</b>	<b>24</b>
2.1.	Основные понятия и постулаты химической кинетики.	4		2
2.2.	Кинетика химических реакций в статических и динамических условиях.	8	18	8
2.3.	Теории химической кинетики.	6	-	6
2.4.	Основы кинетики отдельных типов химических реакций	8	6	4
2.5.	Катализ.	8	6	4
<b>3.</b>	<b>Электрохимия.</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>18</b>
3.1.	Предмет и задачи электрохимии. Теория растворов электролитов.	6	6	4
3.2.	Неравновесные явления в растворах электролитов.	12	12	6
3.3.	Электрохимические равновесия на границе раздела фаз. Электроды и электрохимические цепи.	10	12	8
3.4.	Двойной электрический слой на границе электрод – электролит. Основы электрохимической кинетики.	-	-	-
	<b>Всего аудиторных часов 304:</b>	<b>116</b>	<b>110</b>	<b>78</b>

# СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

## ВВЕДЕНИЕ

Предмет, задачи, методы и разделы физической химии. Этапы развития физической химии как теоретической основы современной химии.

## 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. *Основные понятия, терминология и постулаты химической термодинамики. Первый закон термодинамики, термохимия.*

Предмет и методы исследования термодинамики. Термодинамический и статистический методы исследования. Термодинамическая система и окружающая среда. Характеристика граничной (контрольной) поверхности. Типы термодинамических систем: изолированные, закрытые, адиабатически изолированные, замкнутые, открытые. Равновесное состояние системы. Стационарное состояние системы. Параметры состояния системы, их классификация. Функции состояния и функции процесса. Термодинамические процессы, их классификация. Характеристики равновесных и обратимых процессов. Уравнения состояния. Термические и калорические уравнения состояния, их значение для полного термодинамического описания системы. Термические уравнения состояния газов Менделеева-Клапейрона, Ван-дер-Ваальса, Бертелло, Дитеричи, Редлиха-Квонга. Уравнения состояния газов в вириальной форме. Особенности изотермы газа Ван-дер-Ваальса, бинадаль и спинодаль. Критическое состояние. Связь индивидуальных постоянных двухпараметрических уравнений состояния с критическими параметрами. Принцип соответственных состояний и его роль в химии.

Исходные постулаты термодинамики. Постулат о термодинамическом равновесии (исходное положение термодинамики) и его значение для термодинамики. Релаксация и флуктуации. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики). Постулат о внутренних параметрах (постулат о монотонной зависимости внутренней энергии от температуры, или постулат об аддитивности энергии). Общая вариантность системы, правило Дюгема для изолированных, закрытых и открытых систем. Внутренняя энергия системы, теплота, работа, их определение, единицы измерения. Правила выбора знаков теплоты и работы.

Первый закон термодинамики, его формулировки. Аналитическое выражение первого закона термодинамики. Виды работы, потерянная работа. Работа расширения идеальных и реальных газов в различных обратимых и необратимых процессах. Калорические коэффициенты  $C_V$ ,  $l$ ,  $C_P$ ,  $h$  и др., их интерпретация. Энтальпия, определение. Средняя и истинная теплоемкость, их связь. Пределы изменения теплоемкости. Соотношения между  $C_P$  и  $C_V$ . Классическая теория теплоемкости идеального газа. Эмпирические правила

для теплоемкости твердых тел Дюлонга и Пти, Коппа и Неймана. Основные положения теории теплоемкости одноатомного кристалла по Эйнштейну и Дебаю. Характеристическая температура и ее оценка по формулам Линдемана. Теплоемкость газов и жидкостей. Составляющие теплоемкости газов, их определение. Зависимость теплоемкости от температуры, различные степенные полиномы, температурные интервалы их применимости. Адиабатическое расширение газа. Уравнение политропы и адиабаты идеального газа, уравнение Пуассона.

Термохимия. Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Формулировки закона Гесса и следствий из него. Стандартное состояние и стандартные условия, базисные температуры. Выбор стандартного состояния газов и конденсированных фаз. Стандартные теплоты (энтальпии) образования химических соединений, нуль отсчета. Базисная (стандартная) энтальпия образования элементов. Стандартные теплоты сгорания и их определения. Стандартные энтальпии химических реакций.

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

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Положительные и отрицательные процессы, их взаимная компенсация. Направление самопроизвольных процессов и диссипация энергии. Энтропия как мера необратимого рассеяния энергии. Формулировки второго закона термодинамики Клаузиуса, Томсона, Томсона-Оствальда. Вечный двигатель второго рода. Формулировка второго закона в химической термодинамике. Энтропия и приведенная теплота. Неравенство Клаузиуса. Изменение энтропии изолированной системы в ходе релаксации. Второй закон термодинамики как закон о неубывании энтропии в изолированной системе. Изменение энтропии системы и окружающей среды (энтропии «Вселенной») для неизолированных систем. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Принцип адиабатической недостижимости Каратеодори. Аксиоматика законов термодинамики Хацополуса и Киннана, закон устойчивого равновесия. Статистический характер второго закона термодинамики, формула Больцмана. Математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и «потерянная» работа при необратимых процессах. Производство энтропии и термодинамика необратимых процессов. Абсолютная температура. Температурные шкалы, термометрические свойства веществ, эмпирические шкалы температур, принципы их создания. Реперные точки. Международные (практические) температурные шкалы, МТШ-90. Термодинамическая (абсолютная) шкала температур, единица измерения абсолютной температуры. Термодинамическое определение абсолютной температуры. Вычисление изменения энтропии в различных обратимых и необратимых процессах. Энтропия идеального газа, энтропийная газовая постоянная. Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов, парадокс Гиббса. Третий

закон термодинамики, постулат Планка, остаточная энтропия. Абсолютные энтропии веществ. Значения энтропии веществ в стандартных условиях, их вычисления, эмпирические соотношения для оценки энтропии в стандартных условиях. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях.

Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса) для простых и сложных систем. Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Преобразование Лежандра, его использование в термодинамике. Функции состояния энтальпия ( $H$ ), энергия Гельмгольца ( $A$ ), энергия Гиббса ( $G$ ). Характеристические функции и их свойства. Внутренняя энергия. Внутреннее давление (для идеальных и реальных газов, конденсированных веществ). Доказательство закона Джоуля. Зависимость внутренней энергии от ее естественных (базовых) переменных. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал. Энтальпия простых и сложных систем. Вычисление изменения энтальпии как функции температуры и давления. Энтальпии фазовых переходов. Вычисление высокотемпературной составляющей энтальпии. Энтальпия как характеристическая функция и термодинамический потенциал. Зависимость энтальпии от ее естественных переменных. Энергия Гельмгольца и направление самопроизвольного процесса. Связь энергии Гельмгольца с внутренней энергией, другими термодинамическими функциями и максимальной работой. Вычисление изменения энергии Гельмгольца как функции температуры и объема. Энергия Гиббса. Энергия Гиббса как термодинамический потенциал и характеристическая функция. Связь энергии Гиббса с максимальной полезной работой. Вычисление энергии Гиббса как функции температуры и давления. Характеристические функции идеального газа. Общие условия равновесия изолированных и закрытых систем и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Абсолютный условный экстремум характеристических функций как критерий устойчивого равновесия. Уравнения Максвелла, их использование при выводе термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса-Гельмгольца в дифференциальной и интегральной форме, его роль в химии. Работа и теплота обратимых и необратимых процессов. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы I и II рода. Плавление, испарение, сублимация. Зависимость температуры плавления от внешнего давления. Энтропия плавления. Зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры. Методы измерения давления насыщенного пара веществ. Уравнение Антуана и другие эмпирические уравнения. Правила Трウトона и Гильдебранда.

### 1.3. Термодинамика растворов и гетерогенных систем.

Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем. Внутренняя энергия и другие термодинамические потенциалы открытых систем. Химический потенциал. Химический потенциал и энергия Гиббса индивидуальных веществ. Химический потенциал идеального газа. Однородные

функции состава. Теорема Эйлера об однородных функциях. Уравнения Гиббса-Дюгема для различных термодинамических функций. Парциальные молярные величины и их определение. Соотношения между парциальными молярными и интегральными величинами. Методы вычисления парциальных молярных величин. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов. Закон Дальтона для смеси идеальных газов. Функции смешения. Функции смешения идеальных газов.

Растворы. Определение понятия «раствор». Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Термодинамические условия образования растворов. Закон Рауля, идеальные растворы и их определение. Доказательство закона Генри. Растворимость газов в жидкостях, высаливание, правило Сеченова. Состав насыщенного пара над идеальным раствором. Общее давление насыщенного пара идеального раствора как функция состава раствора и состава насыщенного пара. Диаграммы равновесия «жидкость – пар», правило рычага. Температура кипения идеальных растворов, физико-химические основы перегонки растворов. Неидеальные растворы, виды отклонений от закона Рауля, энергия взаимообмена и размерный фактор. Различные виды диаграмм равновесия. Законы Гиббса-Коновалова, азеотропные растворы. Влияние температуры и давления на состав азеотропа, законы Вревского. Ограниченная растворимость жидкостей. Равновесие «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью и полной взаимной нерастворимостью жидкостей. Химический потенциал компонента в идеальном, предельно разбавленном и реальном растворах. Активность, методы определения активностей и коэффициентов активностей. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонентов. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Функции смешения неидеальных растворов. Избыточные термодинамические функции. Термодинамическая классификация растворов. Растворимость в идеальных и предельно разбавленных растворах. Уравнение растворимости Шредера, влияние давления на растворимость твердых тел в жидкостях. Интегральные и парциальные (дифференциальные) теплоты растворения, теплоты разбавления. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия, криоскопическая константа растворителей, изотонический коэффициент Вант-Гоффа, практическое использование криоскопии. Выделение твердых растворов, коэффициент распределения. Эбуллиоскопия, повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.

Гетерогенные фазовые равновесия. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора, углерода. Энантиотропные и монотропные превращения. Двухкомпонентные системы и их анализ на основе правила фаз. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава: с химическими соединениями, плавящимися кон-

груэнтно и инконгруэнтно. Эвтектические и перитектические точки. Твердые растворы, условия их образования. Сингулярные точки, фазы переменного состава, бертоллиды и дальтони́ды. Трехкомпонентные системы. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы, треугольник Гиббса-Розебума.

#### 1.4. *Химические равновесия.*

Понятие о химическом сродстве. Термодинамическая трактовка понятия химического сродства по Гиббсу и Гельмгольцу, де Донде–Пригожину. Химическая переменная. Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Термодинамическая константа равновесия, другие виды констант равновесия и связь между ними. Энергия Гиббса химической реакции (уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа). Стандартная энергия Гиббса химической реакции и ее связь с термодинамической константой равновесия. Химические равновесия в гетерогенных системах и растворах. Принцип смещения равновесия Ле Шателье–Брауна. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции. Влияние давления на химические равновесия. Расчет константы равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия по методу Темкина–Шварцмана и с помощью функций приведенной энергии Гиббса. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Тепловая теорема Нернста, следствия. Третий закон термодинамики. Химические равновесия в реальных газовых системах. Фугитивность (летучесть), методы ее вычисления. Расчет химических равновесий с реальными газами при высоких давлениях.

#### 1.5. *Элементы статистической термодинамики и термодинамики необратимых процессов.*

Макроскопическое и микроскопическое описание состояния системы. Микроскопическое описание состояния системы методами классической и квантовой механики. Фазовые  $\mu$ - и  $\Gamma$ -пространства. Характеристика микросостояния состояния системы в фазовом пространстве, фазовая траектория. Пространство квантовых чисел –  $\Omega$ -пространство. Взаимное соответствие классического  $\Gamma$ -пространства и квантового  $\Omega$ -пространства. Статистические ансамбли Гиббса. Микроканонические и канонические средние. Основные постулаты статистической термодинамики. Статистический вес (термодинамическая вероятность) и энтропия, формула Больцмана. Закон распределения Больцмана. Молекулярная сумма по состояниям. Каноническое распределение Гиббса. Сумма по состояниям системы и ее связь с термодинамическими функциями. Соотношения между суммой по состояниям системы и молекулярной суммой по состояниям для локализованных частиц и идеального газа. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным движением. Вращательная сумма по состояниям жесткого ротатора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движе-

нием. Внутренние вращения, заторможенное вращение в молекулах. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы. Вычисление химических потенциалов и констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Описание необратимых процессов в термодинамике. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и возникновение энтропии. Необратимые процессы и производство энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина о минимуме производства энтропии. Соотношения взаимности Онзагера и их применение в термодинамике необратимых процессов.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

### 2.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики.

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций. Термодинамические и кинетические критерии возможности протекания химического процесса и его практическая реализация. Особенности кинетического подхода к описанию химических реакций. Промежуточные вещества и понятие элементарной стадии химической реакции. Простые и сложные химические реакции. Механизм химической реакции и несоответствие механизмов реакций стехиометрическим уравнениям на примере реакций окисления водорода, синтеза  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ .

Основные понятия химической кинетики. Истинная и средняя скорость химической реакции, скорость по отдельному реагенту. Особенности определения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Экспериментальное определение скорости химической реакции (графический и аналитический методы). Кинетические кривые и кинетические уравнения. Порядок химической реакции. Общий и частный порядок. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции. Временной и концентрационный порядок реакции. Кинетическая классификация реакций по их порядку. Реакции псевдо  $n$ -го порядка. Молекулярность элементарной химической реакции.

Закон действующих масс – основной постулат химической кинетики. Область применения закона действия масс. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков. Основные принципы химической кинетики: принцип независимости химических реакций и область его применения, принцип лимитирующей стадии химического процесса, принцип детального равновесия.

### 2.2. Кинетика химических реакций в статических и динамических условиях.

Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций – кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени, время полупревращения. Реакции нулевого порядка. Реакции первого порядка, средняя продолжительность жизни молекулы в реакции первого порядка. Кинетические особенности реакций второго порядка при одинаковой и различной начальной концентрации участников реакции. Реакции третьего порядка. Общее выражение для константы скорости реакции  $n$ -го порядка.

Методы определения порядка реакции и константы скорости по экспериментальным данным. Понятие об интегральных и дифференциальных методах определения порядка реакции и константы скорости. Определение частного порядка реакции, метод избытка (метод Оствальда). Метод равных концентраций. Метод подбора уравнений в графическом и аналитическом вариантах. Метод определения порядка реакции по времени полупревращения (метод Оствальда–Нойеса). Дифференциальный метод Вант-Гоффа. Особенности применения метода Вант-Гоффа для определения временного и концентрационного порядков реакции.

Кинетические особенности протекания сложных необратимых реакций – кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени. Обратимые реакции первого порядка, нахождение константы скорости прямой и обратной реакций по экспериментальным данным. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка. Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна и условия его применения. Лимитирующая стадия сложного процесса. Квазиравновесное приближение.

Кинетика реакций в динамических условиях. Режимы идеального смешения и идеального вытеснения. Кинетика реакций в потоке на примере необратимой и обратимой реакций первого порядка.

Зависимость скорости реакции от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа и область его применения. Температурный коэффициент скорости реакции. Уравнение Аррениуса и его термодинамический вывод. Понятие об энергии активации химической реакции. Истинная и кажущаяся энергия активации. Нахождение энергии активации химической реакции по экспериментальным данным. Эмпирические правила оценки энергии активации. Тепловой взрыв.

### *2.3. Теории химической кинетики.*

Теория активных соударений. Основы молекулярно-кинетической теории газов. Бимолекулярные реакции в теории активных соударений. Скорость реакции и число активных соударений. Стерический фактор. Расчет константы скорости бимолекулярной химической реакции. Формула Траутца–Льюиса. Истинная энергия активации. Мономолекулярные реакции в теории активных соударений. Схема Линдемана, ее значение. Причины неточности схемы Линдемана и возможные пути ее уточнения (поправки Гин-

шельвуда и Касселя, понятие о теории РРКМ). Тримолекулярные реакции в теории активных соударений. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Теория активированного комплекса (переходного состояния). Основные положения теории активированного комплекса, адиабатическое приближение. Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов и способы ее описания. Активированный комплекс и его свойства. Статистический расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Трансмиссионный коэффициент. Особенности применение теории активированного комплекса для расчета константы скорости моно-, би- и тримолекулярных реакций и сопоставление ее результатов с результатами теории активных соударений. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия и энтальпия активации, их вычисление на основании экспериментальных данных. Достоинства и недостатки теории активированного комплекса.

#### *2.4. Основы кинетики отдельных типов химических реакций.*

Основы кинетики реакций в растворах. Число соударений частиц в жидкости и обоснование возможности применения к реакциям в растворе уравнений формальной кинетики. Клеточный эффект. Диффузионный механизм реакций в растворе. Применение основного уравнения теории активированного комплекса к описанию кинетики реакций в растворе. Уравнение Бренстеда–Бьеррума. Реакции между ионами в растворах сильных электролитов. Особенности взаимодействия ионов с молекулами. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Первичный и вторичные солевые эффекты.

Основы кинетики цепных реакций. Цепные реакции, их открытие и особенности протекания. Элементарные процессы возникновения, продолжения, развития и обрыва цепи. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Особенности кинетики неразветвленных цепных реакций на примере реакции образования HCl. Особенности кинетики разветвленных цепных реакций на примере реакции окисления водорода. Предельные явления – первый, второй и третий пределы воспламенения и их природа. Полуостров воспламенения. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Уравнение Семенова и его анализ для различных режимов протекания цепного процесса. Метод квазистационарных концентраций Семенова и его применение для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения.

Основы кинетики фотохимических реакций. Основные законы фотохимии: законы Гротгуса, Вант-Гоффа и Эйнштейна. Квантовый выход. Элементарные фотохимические процессы, происходящие при поглощении света веществом. Флуоресценция и фосфоресценция. Кинетика фотохимических реакций на примере флуоресценции. Механизм Штерна-Фольмера. Опреде-

ление кинетических параметров фотохимических реакций по экспериментальным данным. Фотохимические реакции в природе.

Основы кинетики гетерогенных процессов. Роль диффузии при протекании гетерогенной химической реакции. Диффузионная и кинетическая области протекания гетерогенной реакции. Роль адсорбции при протекании поверхностной реакции. Адсорбционный коэффициент. Топохимические реакции, их механизм и особенности протекания. Скорость топохимической реакции. Уравнение Ерофеева-Колмогорова.

### 2.5. Катализ.

Определение и общие принципы катализа. Роль катализаторов в химии. Активность катализатора. Активаторы и ингибиторы. Специфичность и селективность катализатора. Промоторы. Основные механизмы катализа. Общая характеристика и классификация каталитических реакций.

Гомогенные каталитические реакции. Механизм и энергетический профиль каталитической реакции. Скорость каталитической реакции. Автокатализ – возможные механизмы и скорость автокаталитической реакции. Колебательные реакции и их особенности. Реакция Белоусова-Жаботинского. Кислотно-основной катализ. Классификация и механизмы реакций кислотно-основного типа. Кинетические особенности реакций специфического кислотно-основного катализа. Функция кислотности Гамета и ее использование для вычисления скорости каталитического процесса. Кинетические особенности реакций общего кислотно-основного катализа. Солевые эффекты в кислотно-основном катализе. Ферментативный катализ. Причины высокой каталитической активности ферментов. Механизм реакций ферментативного катализа. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Методы определения кинетических параметров уравнения Михаэлиса-Ментен по экспериментальным данным. Влияние температуры и pH среды на скорость ферментативной реакции. Ингибирование ферментативных реакций и экспериментальное установление механизма ингибирования.

Гетерогенные каталитические реакции. Общие принципы гетерогенного катализа. Активационный процесс и роль адсорбции в гетерогенном катализе. Энергетический профиль каталитической реакции. Истинная и кажущаяся энергия активации гетерогенного каталитического процесса. Кинетика гетерогенной каталитической реакции на равнодоступной поверхности. Учет массопереноса в гетерогенном катализе. Внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая области протекания процесса. Отравление катализатора. Неоднородность поверхности катализатора. Теория активных центров. Мультиплетная теория Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. «Вулканообразные» кривые Баландина и основы прогнозирования каталитической активности. Теория активных ансамблей Кобозева.

Важнейшие классы промышленных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

#### 3.1. Предмет и задачи электрохимии. Теория растворов электролитов.

Предмет и основные разделы электрохимии. Проводники с электронной и ионной проводимостью. Электролиты. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Законы Фарадея. Выход по току.

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

Причины электролитической диссоциации и механизм образования растворов. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов как основное условие устойчивости раствора электролита. Энергия кристаллической решетки и энергия сольватации. Расчет энергии кристаллической решетки и энергии сольватации методом Борна. Определение энергии сольватации по экспериментальным данным. Энтропия сольватации. Особенности гидратации протонов.

Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия в растворах сильных электролитов. Понятия активности, средней ионной активности и среднего ионного коэффициент активности, их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные положения теории сильных электролитов Дебая–Гюккеля и ее использование для расчета потенциала ионной атмосферы. Зависимость потенциала и радиуса ионной атмосферы от заряда иона, ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая–Гюккеля. Применение результатов теории Дебая–Гюккеля к слабым электролитам и смешанным растворам электролитов. Ионная ассоциация и современные представления о теории растворов электролитов. Полиэлектролиты.

#### 3.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.

Диффузия и миграция ионов в растворе. Уравнение Нернста–Эйнштейна. Диффузионный потенциал.

Методы измерения электропроводности растворов электролитов. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность электролитов. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации раствора и температуры. Предельная эквивалентная и молярная проводимость. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов. Подвижность и предельная подвижность ионов. Зависимость подвижности от природы ионов и растворителя, концентрации и температуры. Закон Кольрауша. Экспериментальное определение предельной подвижности ионов. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксид-ионов, механизм проводимости водных растворов кислот и оснований. Кондуктометри-

ческий метод определения степени и константы диссоциации слабого электролита, растворимости и произведения растворимости труднорастворимых соединений. Основные положения теории Дебая–Гюккеля–Онзагера. Эффекты Вина и Дебая–Фалькенгагена.

Числа переноса ионов, их зависимость от концентрации и температуры. Истинные и кажущиеся числа переноса. Определения чисел переноса методами движущейся границы и Гитторфа.

Электропроводность и основные механизмы переноса заряда в неводных растворах, ионных расплавах и твердых электролитах.

### *3.3. Электрохимические равновесия на границе раздела фаз. Электроды и электрохимические цепи.*

Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов. Гальвани-потенциал и Вольта-потенциал. Электрохимический потенциал и условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Уравнение Нернста для Гальвани-потенциала. Понятие электродного потенциала. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Формула Нернста. Экспериментальное измерение ЭДС гальванического элемента. Стандартный электродный потенциал. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах.

Классификация электродов. Электроды первого рода, обратимые по катиону и аниону, амальгамные электроды. Электроды второго и третьего рода, насыщенные каломельный и хлорсеребряный электроды. Элемент Вестона. Окислительно-восстановительные электроды. Правило Лютера. Газовые электроды. Стандартный водородный электрод. Мембранные электроды. Потенциал Доннана. Мембранный потенциал. Стекланный электрод и возможности его применения. Ионоселективные электроды и электрохимические биосенсоры.

Классификация электрохимических цепей. Физические, химические и концентрационные цепи. Простые и сложные цепи. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. Механизм возникновения диффузионного потенциала, методы его учета и устранения. Экспериментальное измерение ЭДС гальванического элемента. Электроды сравнения. Связь между ЭДС гальванического элемента и максимальной работой окислительно-восстановительной реакции. Термодинамика гальванического элемента. Практическое применение метода измерения ЭДС гальванических элементов для определения термодинамических характеристик потенциалобразующих реакций, рН, ПР труднорастворимых солей, средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности, констант равновесия ионных реакций. Определение чисел переноса ионов и величины диффузионного потенциала методом измерения ЭДС.

### *3.4. Двойной электрический слой на границе электрод – электролит. Основы электрохимической кинетики.*

Причины возникновения двойного электрического слоя на границе электрод – электролит и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные и электрокинетические явления. Уравнения Липпмана. Потенциал нулевого заряда и его экспериментальное определение. Емкость двойного электрического слоя и причины ее зависимости от потенциала электрода. Понятие идеально поляризуемого электрода. Модели строения двойного электрического слоя: теории Гельмгольца, Гуи–Чепмена, Штерна, Грэма.

Основы электрохимической кинетики. Основные стадии электродного процесса. Электродное перенапряжение. Катодное восстановление водорода. Основные положения теории замедленного разряда. Плотность тока как мера скорости электродного процесса. Уравнение Тафеля. Основное уравнение теории замедленного разряда. Ток обмена и его определение. Концентрационная поляризация. Механизмы массопереноса – диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и их использование. Поляризационные кривые.

Электрохимическая коррозия и способы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока и области их применения. Представление о водородной энергетике.

## ЛИТЕРАТУРА

*Основная:*

1. Физическая химия. / Под ред. К.С. Краснова, т.1-2. – М.: Высшая школа. 2001.
2. Курс физической химии. / Под ред. Я.И. Герасимова, т.1-2. – М.: Химия. 1973.
3. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа. 1991.
4. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа. 1974.
5. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: уч. пособие для вузов. – М.: Экзамен. 2005.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: Академия. 2003.
7. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа. 1976.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия. 1985.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа. 1987.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. – Электрохимия. М.: Химия, КолосС. 2006.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа. 1978.

*Дополнительная:*

1. Физическая химия. / Под ред. Б.П.Никольского – Л.: Химия. 1987.
2. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. – М.: Химия. 2000.
3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия. 1975.
4. Эткинс П. Курс физической химии т.1. – М.: Мир. 1980.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир. 1978..
6. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. – М.: МГУ. 1987.
7. Пригожин И., Кондепудис Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир. 2002.
8. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. – М.: АСАДЕМА. 2003.
9. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: МГУ. 1995.
10. Денисов. Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия. 2000.
11. Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К.В.Топчиевой, Н.Ф.Федорович – М.: МГУ. 1981.
12. Пурмаль А.П. А, Б, В...химической кинетики. – М.: Академкнига. 2004.
13. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен. 2006.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа. 1983.
15. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа. 1975.
16. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия. 1978.