

**Белорусский государственный университет**

**Химический факультет  
Кафедра физической химии**

**Л.А.Мечковский  
Л.М.Володкович**

**Развернутая программа дисциплины  
“Физическая химия”  
с контрольными вопросами и заданиями**

Учебно-методическое пособие для студентов  
химического факультета специальности  
Н 03.01.00—химия

**Минск 2004**

УДК .....  
ББК.....

#### Рецензенты

Кандидат химических наук доцент Г.С. Петров  
Кандидат химических наук доцент А.Ф. Полуян

Мечковский Л.А., Володкович Л.М.

Развернутая программа дисциплины “Физическая химия” с контрольными вопросами и заданиями: Учеб.-метод.пособие /

Л.А.Мечковский, Л.М.Володкович – Мн.: БГУ, 2004.- 44 с.

Учебно-методическое пособие содержит развернутую программу курса физической химии, составленную по модульной технологии, рекомендуемую основную и дополнительную литературу, тематику практических занятий, примеры билетов-заданий для теоретических коллоквиумов, список лабораторных работ и контрольные вопросы к каждому модулю.

Предназначено для самостоятельной работы студентов 3-го курса химического факультета.

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Физическая химия является теоретическим фундаментом современной химии, а физико-химические теории химических процессов лежат в основе самого широкого круга научных и технических проблем. Преподавание физической химии ставит следующие цели: раскрыть физический смысл основных физико-химических законов, научить студентов видеть области применимости этих законов и четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных химических проблем. Знание законов протекания химических процессов при различных условиях в природе и технике необходимо для того, чтобы профессионально управлять этими процессами.

Основной задачей изучения физической химии является развитие умения грамотно применять теоретические законы физической химии к решению различных задач, успешно проводить расчеты выхода продуктов химических реакций, умения пользоваться современными справочниками физико-химических величин, умения делать грамотные оценки приближенных значений физико-химических параметров, умения использовать различные диаграммы для предсказания свойств многокомпонентных материалов.

Студент должен знать: основные задачи, положения (постулаты) и законы физической химии, а также их обоснование; границы применимости законов, идеализированных моделей и схем; условия, необходимые для протекания химических процессов и факторы, влияющие на их направление и скорость.

Студент должен уметь квалифицированно спланировать и провести физико-химический эксперимент, обработать и проанализировать его результаты, сопоставить их с предсказаниями теории и сделать правильные выводы.

Расширенная программа курса «Физическая химия» представлена в 14 модулях. После программы каждого модуля следуют вопросы для самоконтроля. Контроль самостоятельной работы (КСР) по каждому модулю включает сдачу теоретических коллоквиумов, тестовый опрос и письменную контрольную работу по решению задач. По результатам КСР определяется индивидуальный рейтинг студента.

Цель учебно-методического пособия состоит в активизации самостоятельной работы студента и предоставлении ему возможности объективного самоконтроля уровня знаний по изученному материалу.

### **РАЗВЕРНУТАЯ ПРОГРАММА КУРСА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

## В В Е Д Е Н И Е

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

Литература [2]11-22; [д.1] 3-7, 8

### **РАЗДЕЛ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»**

#### **МОДУЛЬ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНОЛОГИЯ И ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Предмет и методы исследования термодинамики. Термодинамический и статистический методы исследования, их преимущества и недостатки. Термодинамическая система и окружающая среда. Характеристика граничной (контрольной) поверхности. Типы термодинамических систем: изолированные, закрытые, адиабатически изолированные, замкнутые, открытые. Равновесное состояние системы, его описание. Стационарное состояние системы. Параметры состояния системы, их классификация: внешние и внутренние, интенсивные и экстенсивные, независимые параметры и функции, основные параметры. Функции состояния и функции процесса, их

математическое описание. Термодинамические процессы: равновесные (квазистатические), неравновесные, обратимые, необратимые, циклические (круговые). Характеристики равновесных и обратимых процессов. Уравнения состояния. Термические и калорические уравнения состояния, их значение для полного термодинамического описания системы. Термические коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ , связь между ними. Термические уравнения состояния для газов: Менделеева-Клапейрона, Ван-дер-Ваальса, Бергло, 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. Термические уравнения состояния в приведенной форме. Принцип соответственных состояний и его роль в химии.

**Литература:** [1] 186-193; [3] 6-10, 19-25; [4] 7-22; [д 2] 13-16; [д 6] 10-19.

**Исходные постулаты (положения) 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, вытекающая из исходных постулатов термодинамики, 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. и их интерпретация. Энтальпия, определение. Теплоемкость, 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. Недостатки теории теплоемкости кристаллических тел Эйнштейна и Дебая. Характеристическая температура по Эйнштейну и Дебаю, соотношения между ними. Оценка характеристических температур 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, их обозначения.

**Литература:** [1] 193-234; [2] 23-73; [3] 11-35; [д3] 30-76.

### Вопросы для самоконтроля к модулю I.

1. Какой вид движения материи изучает термодинамика, в чем его особенность?
2. Каковы преимущества и недостатки термодинамического и статистического методов исследования?
3. Дайте определение термодинамической системы, окружающей среды и “вселенной”.
4. С какой целью в термодинамике введено понятие граничной (контрольной) поверхности?

5. Чем термодинамическая система отличается от других объектов исследования?
6. Дайте определение изолированной, закрытой, и открытой системы.
7. К какому типу систем относятся адиабатическая и замкнутая системы?
8. Какие физические величины называют термодинамическими параметрами, в чем их особенность?
9. Приведите классификацию термодинамических параметров.
10. Существует ли принципиальное различие между понятиями “термодинамические параметры”, “термодинамические переменные”, “термодинамические функции состояния”?
11. Какие параметры называются экстенсивными и интенсивными?
12. Приведите примеры обобщенных сил и обобщенных координат. Что они характеризуют?
13. Какие контакты с окружающей средой может иметь термодинамическая система?
14. Какие процессы называют равновесными (квазистатическими), неравновесными, обратимыми, необратимыми?
15. Сформулируйте основные признаки равновесных и обратимых процессов.
16. Приведите примеры термодинамически необратимых процессов.
17. Какие величины называют функциями состояния, а какие—функциями процесса? Что понимают под термином «интегрирующий множитель»?
18. Что связывают уравнения состояния системы?
19. Чем термические уравнения состояния отличаются от калорических? Какова их роль в термодинамике?
20. Какой газ в термодинамике называют идеальным?
21. Можно ли уравнения термодинамики вывести на основании законов термодинамики?
22. Сформулируйте законы Дальтона, Амага и Джоуля для идеального газа.
23. Запишите известные Вам двухпараметрические уравнения состояния реальных газов. На основании каких предположений они были получены?
24. Каково значение уравнения Ван-дер-Ваальса? В каких интервалах температур давлений оно выполняется?
25. Каковы особенности изотермы газа Ван-дер-Ваальса?
26. Покажите, что постоянные «а» и «b» в двухпараметрических уравнениях можно определить через критические параметры.
27. Какие параметры называют приведенными? Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме. В чем его значение?
28. Какой вид имеют уравнения состояния реальных газов в вириальной форме? Чем определяются вириальные коэффициенты этих уравнений?
29. Получите соотношения между термическими коэффициентами  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\beta$
30. Сформулируйте исходное положение (основной постулат) термодинамики. Каково его значение?
31. Дайте определение температуры. Сформулируйте нулевой закон термодинамики.
32. Что утверждает третье исходное положение термодинамики (третий исходный постулат термодинамики).
33. Как в термодинамике определяется внутренняя энергия, теплота, работа? Когда теплоту и работу считают положительными?
34. Почему бесконечно малая величина работы  $\delta W$  и теплоты  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами? Известны ли условия, при которых эти величины приравнивают полным дифференциалам?
35. Что такое «потерянная» работа? Каков ее знак?
36. Запишите формулы для различных видов работы. Какую работу называют «полезной»?

37. Получите уравнения работы обратимого расширения 1 моль реального газа для изобарного, изохорного и изотермического процессов, полагая, что газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.
38. Каковы единицы измерения внутренней энергии, теплоты, работы, энтальпии, теплоемкости?
39. Запишите уравнения первого закона термодинамики в интегральной и дифференциальной формах для изолированных, закрытых, адиабатических, замкнутых, открытых систем.
40. Тождественны ли понятия «закон сохранения энергии» и «первый закон термодинамики»?
41. Как записывается первый закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов?
42. Какой смысл имеют калорические коэффициенты  $C_p$ ,  $C_v$ ,  $h$ ,  $l$ ? С изменением каких функций состояния их связывают?
43. Дайте определение истинной и средней теплоемкости. Каково соотношение между ними?
44. При каких условиях теплоемкость является функцией состояния?
45. Какие значения может принимать теплоемкость? Может ли теплоемкость быть отрицательной величиной?
46. Каково соотношение между  $C_p$  и  $C_v$ ? Всегда ли  $C_p > C_v$ ?
47. Как изменяется соотношение между  $C_p$  и  $C_v$  при повышении температуры?
48. Сформулируйте правила Дюлонга и Пти, Коппа и Неймана. К какому состоянию вещества они относятся?
49. Какой закон лежит в основе классической теории теплоемкости идеальных газов? Каковы основные положения этой теории?
50. Сформулируйте основные положения теории теплоемкости одноатомного кристалла по Эйнштейну?
51. В чем отличие теории теплоемкости одноатомного кристалла по Дебаю от теории Эйнштейна?
52. Перечислите основные недостатки теорий теплоемкости кристаллов Эйнштейна и Дебая. В каком диапазоне температур эти теории можно применять?
53. Попробуйте объяснить, почему теплоемкость металла в газообразном состоянии меньше в два раза значения теплоемкости этого же металла в кристаллическом состоянии.
54. Всегда ли выполняется «закон Т-кубов» Дебая?
55. Как интерпретируют характеристические температуры Эйнштейна и Дебая? Каково между ними соотношение?
56. При каких температурах становится существенным электронный вклад в теплоемкость металла?
57. Приведите эмпирические соотношения для оценки теплоемкости жидкостей. Каковы особенности изменения теплоемкостей жидкости с температурой?
58. Запишите уравнения политропы и адиабаты идеального газа. Изобразите их графически в координатах  $P - V$ . Как соотносятся работы расширения идеального газа в различных процессах?
59. Равнозначны ли понятия «тепловой эффект реакции» и «теплота реакции»?
60. Связан ли закон Гесса с первым законом термодинамики?
61. Приведите различные формулировки закона Гесса и следствий из него. В чем состоит значение этого закона?
62. Как в термодинамике определяется стандартное состояние для газа, жидкости, твердого тела? Каковы рекомендации ИЮПАК?
63. Что понимают под «стандартным состоянием» и «стандартными условиями»? Какую температуру обычно используют в качестве «базисной»?

64. Дайте определение теплоты образования химического соединения. Что принимают за «базисную» форму элемента?
65. Что принимают за нуль отсчета для стандартной теплоты образования?
66. Что понимают под стандартной теплотой сгорания? Как определяют стандартные теплоты сгорания?
67. Запишите соотношение между тепловыми эффектами  $Q_p$  и  $Q_v$ . Какой из них больше?
68. Чем термохимические уравнения отличаются от химических? Чем обусловлено это различие?
69. Каковы рекомендации ИЮПАК для обозначения изменений функций состояния в различных процессах? Какими индексами обозначаются состояния вещества, стандартные состояния, стандартные условия?
70. Всегда ли вычисление теплового эффекта реакции через энергии связей можно считать следствием из закона Гесса?
71. Зависит ли тепловой эффект реакции от температуры? Запишите уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.
72. Какими данными необходимо располагать, чтобы определить зависимость теплового эффекта реакции от температуры?

## **МОДУЛЬ 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ.** **ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Второй закон термодинамики.** Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, их общая характеристика. Положительные и отрицательные процессы, их взаимная компенсация. Направление самопроизвольных процессов и диссипация энергии. Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. Формулировки второго закона термодинамики Клаузиуса, У.Томсона, У.Томсона-Оствальда. Вечный двигатель второго рода. Формулировка второго закона в химической термодинамике. Определение энтропии в термодинамике, статистической физике, теории информации. 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 Хацполуса и Киннана, закон устойчивого равновесия (ЗУР). 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. Температурные шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта. Принципиальные недостатки эмпирических температурных шкал. Температурная шкала газового термометра. Реперные точки. Международная практическая температурная шкала МПТШ—68. 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. Значения энтропий веществ в стандартных условиях, их вычисления, эмпирические соотношения для оценки энтропии в стандартных условиях. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях.

**Литература:** [1] 235—241, 251—260; [2] 74—107; [3] 35-51; [4] 64—84.

**Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции.** Фундаментальное уравнение термодинамики (фундаментальное уравнение Гиббса) для простых и сложных систем. Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Математический аппарат термодинамики. Преобразование Лежандра, его использование в термодинамике. Функции состояния  $H$ ,  $A$ ,  $G$ . Характеристические функции и их свойства. Внутренняя энергия, зависимость внутренней энергии от температуры, объема, давления. Внутреннее давление, внутреннее давление идеальных и реальных газов, веществ в конденсированном состоянии. 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. Графическая зависимость энтальпии от ее естественных переменных. Энергия Гельмгольца, зачем она введена? Энергия Гельмгольца и направление самопроизвольного процесса. Связь энергии Гельмгольца с внутренней энергией, с другими термодинамическими функциями и максимальной работой. Вычисление изменения энергии Гельмгольца как функции температуры и объема (аналитическое и графическое представление). 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. Стабильные, метастабильные и лабильные равновесия. 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 давления. Энтропия плавления. Зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры, аналитические и графические формы. Методы измерения давления насыщенного пара веществ. Уравнение Антуана и другие эмпирические уравнения. Правила Трутона и Гильдебранда, их использование для оценки давления насыщенного пара при заданной температуре.

**Литература:** [1] 235-260, 415-419, 422-429; [2] 108-124, 130-147; [3] 52-70, 101-113, 122-131.

## Вопросы для самоконтроля к модулю 2

1. Перечислите характерные признаки самопроизвольных процессов.
2. Что управляет направлением самопроизвольных процессов?
3. Какие системы называют диссипативными?
4. Является ли второй закон термодинамики постулатом?
5. Приведите различные формулировки второго закона термодинамики.
6. Что представляет вечный двигатель второго рода?
7. Чему равна работа равновесного изотермического циклического процесса?
8. Чему был бы равен КПД вечного двигателя второго рода?
9. Сформулируйте принцип адиабатической недостижимости Каратеодори.
10. Какие дифференциальные уравнения (Пфафовы формы) называются голономными?
11. Покажите, что процессы трения и расширения газа в вакуум необратимы.



12. Всегда ли адиабатический процесс является изоэнтропийным?
13. Запишите аналитическое выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов в изолированных и закрытых системах.
14. Что понимают под «некомпенсированной» теплотой Клаузиуса? Как она связана с «потерянной» работой?
15. Почему энтропию называют тепловой координатой состояния?
16. Как определяют энтропию в термодинамике и статистической физике?
17. Как по изменению энтропии в изолированной системе определить состояние равновесия?
18. Можно ли судить о направлении процесса в закрытой системе по изменению энтропии?
19. Что понимают под энтропийной газовой постоянной?
20. Возможен ли процесс сжатия газа без изменения энтропии?
21. В чем состоит парадокс Гиббса?
22. Процесс диффузии различных газов необратим. Можно ли осуществить смешение газов обратимо?
23. Сформулируйте теорему Гиббса об энтропии газовой смеси.
24. Приведите формулировки третьего закона термодинамики. Что понимают под остаточной энтропией?
25. Какие факторы влияют на величину энтропии в стандартном состоянии?
26. Почему растворение твердого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, а растворение газа вызывает уменьшение энтропии?
27. Какими данными необходимо располагать для определения энтропии в стандартном состоянии по методу Герца, Истмена, Пирсона?
28. Приведите формулу Больцмана. Прокомментируйте формулировки первого и второго законов термодинамики Клаузиуса: «Энергия мира постоянна; энтропия мира стремится к максимуму». Сформулируйте гипотезу «тепловой смерти» Вселенной. Не возникает ли у Вас желания «запретить» второй закон термодинамики?
29. Какие свойства вещества называют термометрическими?
30. Какие допущения использовались при создании эмпирических температурных шкал?
31. Какие состояния вещества принимают за эталон постоянной температуры (реперную точку)?
32. Каковы недостатки эмпирических температурных шкал? Как устанавливалось положение температурного нуля и задавался размер градуса?
33. Приведите характеристики эмпирических шкал Цельсия, Фаренгейта, Реомюра.
34. Как может быть создана объективная физическая шкала температур?
35. Что представляет собой газовый термометр? Для каких целей он используется?
36. Что принято за реперную точку МПТШ-68?
37. Какая связь шкалы газового термометра и абсолютной термодинамической шкалы температур?
38. Какие термодинамические соотношения являются определением абсолютной температуры?
39. Какие методы измерения температур Вам известны? В каком температурном интервале они применяются?
40. Запишите фундаментальное уравнение Гиббса для обратимых и необратимых процессов. Какие переменные в этом уравнении являются независимыми?
41. В чем суть преобразования Лежандра? С какой целью оно применяется в термодинамике?
42. Какие функции состояния называют характеристическими?
43. При каких независимых переменных функции  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  обладают свойством характеристичности?

44. Покажите аналитически и графически, как внутренняя энергия зависит от естественных переменных.
45. Что такое внутреннее давление? Какова его величина для газов и конденсированных тел?:
46. Почему закон Джоуля нельзя доказать только на основании первого закона термодинамики?
47. Как рассчитать изменение внутренней энергии при возрастании температуры и объема вещества?
48. При каких условиях внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом?
49. Запишите полный дифференциал энтальпии для закрытых систем.
50. Покажите аналитически и графически, как энтальпия зависит от температуры, давления, энтропии.
51. При каких независимых переменных энтальпия является термодинамическим потенциалом?
52. С какой целью в термодинамике введены функции  $A$  и  $G$ ?
53. Как энергия Гельмгольца зависит от естественных переменных? Изобразите графически и запишите аналитически.
54. Обосновано ли считать энергию Гельмгольца частью внутренней энергии, которая в обратимых процессах превращается в работу?
55. При каких условиях изменение энергии Гельмгольца определяет направление процесса?
56. Что является мерой изменения энергии Гиббса при повышении температуры при постоянном давлении?
57. Каким соотношением связано изменение энергии Гиббса с максимальной полезной работой?
58. Какими данными необходимо располагать, чтобы рассчитать изменение энергии Гиббса как функции температуры и давления?
59. Запишите уравнение Гиббса-Гельмгольца в дифференциальной и интегральной формах.
60. Как максимальная работа связана с теплотой процесса, проведенного обратимо и необратимо?
61. Дайте определение понятий «фаза», «компонент», «степень свободы».
62. Сформулируйте правило Дюгема для изолированных и закрытых систем. Как определяется вариантность системы, в которой протекают независимые реакции?
63. Запишите условия равновесия в однокомпонентной гетерогенной системе.
64. Является ли уравнение Клапейрона-Клаузиуса термодинамическим?
65. Влияет ли давление на температуру плавления вещества?
66. Чем отличаются фазовые переходы первого и второго рода?
67. Как изменяется энтальпия испарения вещества при повышении температуры?
68. Чему равна энтальпия и энтропия испарения в критической точке?
69. Всегда ли теплоты испарения, определенные калориметрически и по давлению насыщенного пара, совпадают?
70. Влияет ли давление инертного газа на давление насыщенного пара жидкости при постоянной температуре?
71. Сформулируйте правила Трутона и Гильдебранда. Возможно ли их применение для оценки давления насыщенного пара жидкостей?
72. Какими методами определяют давление насыщенного пара.
73. Какими уравнениями описывают зависимость давления насыщенного пара от температуры?
74. Приведите примеры использования уравнения Гиббса-Гельмгольца в химической термодинамике и теории гальванических элементов.

75. Запишите четыре основных соотношений Максвелла. Как получить другие соотношения Максвелла?
76. Получите с помощью соотношения Максвелла уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
77. Используйте соотношения Максвелла для определения зависимости внутренней энергии от объема и энтальпии от давления.
78. Сформулируйте принцип равновесия Гиббса для изолированных и закрытых систем.
79. Экстремумами каких функции характеризуются устойчивые равновесия изолированных и закрытых систем?
80. Запишите общие условия равновесия закрытых систем. Дайте определение стабильных, метастабильных и лабильных равновесий

### **МОДУЛЬ 3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

**Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем.** Внутренняя энергия и другие термодинамические потенциалы открытых систем. Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем. Химический потенциал, его определение через характеристические функции. 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. Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема. Парциальные молярные величины и их определение из опытных данных. Соотношения между парциальными молярными и интегральными величинами. Основные методы (аналитические и графические) вычисления парциальных молярных величин. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов. Закон Дальтона для смеси идеальных газов. Функции смешения. Функции смешения идеальных газов.

**Литература:** [1] 261-265, 375-382; [2] 108-124, 130-147; [3] 71-77, 103-110; [д 2] 55-58, 139-152.

**Растворы.** Определение понятия “раствор”. Различные способы выражения состава раствора. Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Основные направления в развитии теории растворов. 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. Термодинамическое обоснование интенсификации разделения жидкостей путем перегонки. Неидеальные растворы, виды отклонения 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, верхняя и нижняя критическая температура растворения. Равновесие пар-жидкий раствор в системах с ограниченной взаимной растворимостью и полностью 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. Предельно разбавленные, регулярные и атермальные растворы. 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. Эбулиоскопия, повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.

**Литература:** [1] 365-415; [2] 174- 246; [3] 82-103,111-118; [д 2] 178-224.

**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 монокотропные превращения. Двухкомпонентные системы и их анализ на основе правила фаз. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава: с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно. Эвтектические и перитектические точки. Криогидраты. Твердые растворы, условия их образования, правила Гиббса-Розебома. Сингулярные точки, фазы переменного состава, бертолиды и дальтонида. Трехкомпонентные системы. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы, треугольник Гиббса-Розебома. **Литература:** [1] 415-422, 429-440, 442-453, 460-476, 482-491; [2] 329-348, 358-376, 381-395/ 398-411; [3] 119-128.

### Вопросы для самоконтроля к модулю 3

1. В чем состоит отличие фундаментальных уравнений термодинамики для закрытых и открытых систем?
2. Чему равна вариантность  $k$ -компонентной системы с одним внешним параметром?
3. Запишите математически определение химического потенциала.
4. Как определяется химический потенциал индивидуального вещества?
5. Относительно каких параметров характеристические функции являются однородными?
6. Запишите теорему Эйлера для внутренней энергии  $k$ -компонентной системы.
7. Какие характеристики системы связывает уравнение Гиббса-Дюгема.
8. Какая газовая смесь называется идеальной газовой смесью?
9. Каким законам подчиняется идеальная газовая смесь?
10. Всегда ли газы смешиваются неограниченно?
11. Запишите соотношения, показывающие зависимость химического потенциала идеального газа от температуры и давления.
12. Что происходит с химическими потенциалами идеальных газов при их смешении (в условиях постоянства температуры и давления)?
13. Изменится ли химический потенциал идеального газа, находящегося в закрытом сосуде при постоянной температуре, если в этот сосуд ввести другой идеальный газ?
14. Чем определяется величина химического потенциала идеального газа в идеальной газовой смеси?
15. Какие термодинамические функции изменяются при смешении идеальных газов в изобарно-изотермических условиях?
16. В чем состоит парадокс Гиббса?
17. Возможно ли равновесное смешение идеальных газов?
18. Дайте определение парциальных молярных величин, какие параметры при этом фиксируются?
19. Какими соотношениями связаны различные парциальные молярные величины многокомпонентной системы?
20. Как изменяются парциальные молярные свойства растворителя и растворенного вещества при изменении состава раствора?
21. Какие аналитические и графические методы определения парциальных молярных величин Вам известны?

22. Какие системы в термодинамике называют растворами?
23. Из каких агрегатных состояний могут образовываться растворы?
24. В чем отличие истинных растворов от коллоидных растворов и механических смесей?
25. Чем принципиально жидкие растворы отличаются от газообразных?
26. Как интерпретируют образование жидких растворов физическая и химическая теории растворов?
27. Какие растворы называются идеальными (совершенными) растворами?
28. Сформулируйте и запишите аналитически закон Рауля.
29. Докажите, используя закон Рауля, закон Генри.
30. Как изменяются химические потенциалы растворителя и растворенного вещества при образовании идеального раствора?
31. Какому закону подчиняется растворимость смеси газов?
32. Как изменяется растворимость газов в жидкостях с повышением температуры?
33. При добавлении поваренной соли в газированную воду происходит бурное выделение газов. Почему?
34. Существует ли связь температур кипения газов с их растворимостью в жидкости?
35. Совпадает ли состав насыщенного пара с составом идеального раствора?
36. Какой вид имеет диаграмма равновесия жидкость-пар идеального бинарного раствора?
37. Сформулируйте правило рычага. К каким гетерогенным равновесиям оно применимо?
38. В чем различие температур кипения растворов и индивидуальных жидкостей?
39. При каких условиях разделение жидкостей путем перегонки наиболее эффективно?
40. Какие факторы влияют на положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
41. Сформулируйте три закона Гиббса-Коновалова и докажите их на основе уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса.
42. К каким растворам применимы первый и второй законы Гиббса-Коновалова?
43. Какие растворы называют азеотропными? В чем их особенность?
44. Чем азеотропный раствор отличается от химического соединения?
45. Запишите уравнения для химического потенциала компонента в идеальном, предельно разбавленном и реальном растворах.
46. Какие параметры раствора влияют на активность компонента?
47. В чем различие симметричной и несимметричной систем выбора стандартных состояний при определении активности?
48. Какие методы определения активности растворителя и растворенного вещества Вам известны?
49. Какие термодинамические функции называются избыточными?
50. Приведите термодинамическую классификацию растворов.
51. Чему равна избыточная энтропия образования строго регулярных растворов?
52. Какие компоненты могут образовывать атермические растворы?
53. Какие растворы называют насыщенными? Зависит ли идеальная растворимость твердых веществ от природы растворителя?
54. Как влияют температура и давление на идеальную растворимость твердых тел в жидкостях?
55. Как влияют температура и теплота плавления вещества на его растворимость в жидкостях?
56. Какие ограничения принимают при описании коллигативных свойств растворов? Какие коллигативные свойства растворов Вам известны?
57. Запишите уравнения для понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов.
58. Какие величины определяют значения криоскопической и эбулиоскопической постоянной вещества?

59. При каких условиях можно определять молекулярную массу вещества по криоскопическим уравнениям?
60. Какие факторы влияют на величину изотонического коэффициента Вант-Гоффа?
61. Какие явления называют осмотическими? Чем они обусловлены?
62. Для каких растворов выполняется уравнение осмотического давления Вант-Гоффа?
63. Чем обусловлена ограниченная растворимость жидкостей?
64. Что понимают под верхней и нижней температурой растворимости?
65. Как изменяются парциальные давления насыщенного пара компонентов и общее давление в области ограниченной растворимости жидкостей?
66. При какой температуре кипят полностью несмешивающиеся жидкости?
67. Как соотносятся массы компонентов в насыщенном паре над несмешивающимися жидкостями?
68. На чем сована перегонка с водяным паром?
69. Сколько фаз может образовывать индивидуальное вещество?
70. Чем определяется максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в гетерогенной системе?
71. Как записывается правило фаз многокомпонентной системы, если составы фаз совпадают?
72. Какие системы называются нонвариантными? Приведите примеры таких систем.
73. Дайте определение кривых ликвидуса, солидуса.
74. Как записывают эвтектические и перитектические реакции?
75. Что представляет собой твердая эвтектика?
76. Сколько фаз находится в равновесии в перитектической точке двухкомпонентной системы?
77. Каким уравнением описывается линия ликвидус двухкомпонентной системы с одной фазой переменного состава?
78. Как определяют координаты эвтектической точки в двухкомпонентной системе, полагая, что расплав - идеальный раствор?
79. При каких условиях образуются неограниченные твердые растворы?
80. Чем твердая эвтектика отличается от твердых растворов и химических соединений?
81. Сформулируйте законы Гиббса-Розебома.
82. Какова особенность интерметаллических соединений? Чем бертоллиды отличаются от дальтонилов?
83. Какие точки на диаграммах состояния называются сингулярными?
84. Как изображают состав при построении диаграмм состояния трехкомпонентной системы?
85. Каковы свойства линий, параллельных одной из сторон треугольника, и линий, проведенных из вершин треугольника до пересечения с противоположающей стороной?

#### **МОДУЛЬ 4.**

#### **ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ**

Понятие о химическом сродстве. Принцип Бертолло-Томсена и область его применимости. Термодинамическая трактовка понятия химического сродства по Гиббсу и Гельмгольцу, де Донде-Пригожину. Химическая переменная. Условия химического равновесия. Закон действия масс, история открытия и термодинамический вывод. 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. Особенности гетерогенных реакций с участием фаз постоянного состава. Принцип смещения равновесия Ле-Шаталье-Брауна, его термодинамическая трактовка. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и

изохоры реакции и их термодинамический вывод. Влияние давления на химические равновесия. Термодинамическое обоснование получения алмаза из графита. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций, области применимости подобных расчетов. 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. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций. Химические равновесия и тепловая теорема Нернста, следствия. Третий закон термодинамики. Химические равновесия в реальных системах. Реальные газы. Фугитивность (летучесть), методы ее вычисления. Расчет химических равновесий с реальными газами при высоких давлениях.

**Литература :** [1] 256-320; [2]247-308; [3] 133-154; [д 2] 54-100.

#### **Вопросы для самоконтроля к модулю 4**

1. Кто впервые выдвинул идею обратимости химических реакций?
2. На основании каких фактов была сформулирована идея обратимости химических реакций?
3. Кто является автором закона «действующих масс» и почему он так называется?
4. Что понимают под химическим средством?
5. Почему скорость химической реакции не может служить мерой химического средства?
6. Что предложили принять за меру химического средства Томсен и Бертло?
7. На основании каких термодинамических критериев может проводиться оценка химического средства?
8. Как химическое средство определяется по де Донде-Пригожину?
9. Следует ли химическое равновесие отделять от обычных равновесных термодинамических процессов?
10. Какую величину называют химической переменной? В каких пределах она может изменяться?
11. Для какого значения химической переменной вычисляют изменения термодинамических функций в химических реакциях?
12. С какой целью в химической термодинамике вводят химическую переменную?
13. Запишите общее условие химического равновесия.
14. Чем химические равновесия отличаются от фазовых равновесий?
15. Приведите термодинамический вывод закона действующих масс?
16. Чем термодинамическая константа равновесия отличается от эмпирических констант равновесия?
17. Какова связь между различными константами равновесия?
18. От каких факторов зависит константа равновесия химических реакций?
19. Чем определяется форма записи закона действующих масс и величина константы равновесия?
20. Запишите уравнение изотермы химической реакции. Какие предположения сделаны при его выводе?
21. Что понимают под стандартной энергией Гиббса химической реакции?
22. Может ли реакция протекать в прямом направлении, если  $\Delta_r G^0 > 0$ ?
23. Какими данными необходимо располагать для расчета выхода продуктов реакции, протекающей в неидеальных растворах?
24. Применим ли закон действующих масс для гетерогенных реакций? Как он в таких случаях записывается и почему?
25. Приведите примеры реакций, для которых константа равновесия равна относительному давлению пара?

26. Изобразите графически зависимость энергии Гиббса от химической переменной при постоянной температуре.
27. В чем особенность гетерогенных реакций с конденсированными фазами постоянного состава?
28. Запишите математически принцип Ле Шаталье-Брауна.
29. Приведите примеры процессов, в которых принцип Ле Шаталье не выполняется.
30. Выведите уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.
31. От чего зависит величина скорости изменения константы равновесия с температурой?
32. В чем различие зависимости констант равновесия химических реакций и давления насыщенного пара вещества от температуры? Проиллюстрируйте графически.
33. Зависит ли состав равновесной смеси в реакциях с идеальными газами от давления?
34. Выведите уравнение Планка-Ван Лаара.
35. Проанализируйте влияние введения инертного газа при постоянном давлении на выход продуктов в реакциях с идеальными газами.
36. На чем основан расчет констант равновесия методом комбинирования реакций?
37. В чем преимущества метода расчета констант равновесия по константам равновесия реакций образования участвующих в реакции веществ?
38. Какими данными необходимо располагать для расчета констант равновесия по методу Темкина-Шварцмана?
39. Какую функцию называют приведенной энергией Гиббса?
40. Почему использование приведенных функций предпочтительнее для расчета констант равновесия?
41. Как определяют приведенную энергию Гиббса газообразных и конденсированных веществ?
42. Как определяют стандартные энтальпии образования веществ при 0 K?
43. Какие экспериментальные факты послужили основой для формулировки Нернстом тепловой теоремы?
44. В чем различие формулировок третьего закона термодинамики Нернста и Планка?
45. Сформулируйте и докажите следствия из теплового закона Нернста.
46. Какие проблемы возникают при описании термодинамических свойств реальных газов?
47. Почему предложенный Вант-Гоффом путь вычисления термодинамических свойств реальных газов не нашел практического применения?
48. В чем состоит формализм Льюиса описания термодинамических свойств реальных систем?
49. Что понимают под фугитивностью (летучестью) газа? Чему она равна для идеального газа?
50. От каких параметров зависит фугитивность и коэффициент фугитивности?
51. Приведите графические и аналитические методы расчета фугитивности газов.
52. Какие допущения принимают при расчете коэффициента фугитивности по объемной поправке?
53. На чем основан метод расчета коэффициента фугитивности по приведенным параметрам?
54. Как рассчитать парциальные фугитивности компонентов в газовой смеси?
55. Что понимают под идеальными смесями (реальных) газов?
56. Сформулируйте правило Льюиса и Рендала для фугитивности компонента в газовой смеси.
57. Каковы особенности расчета равновесий в реальных газовых системах при высоких температурах?
58. Как записывается закон действующих масс для реакций с реальными газами?



59. Какими данными необходимо располагать для расчета равновесного состава в реальной газовой системе при высоком давлении?
60. Сформулируйте принцип детального равновесия. Как определяют число независимых реакций в системе?

## **МОДУЛЬ 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. Число измерений  $\mu$ -,  $\Gamma$ -, и  $\Omega$ - пространств. Взаимное соответствие классического  $\Gamma$ -пространства и квантового  $\Omega$ -пространства. Связь элементов  $\Gamma$ - и  $\Omega$ -пространств. Статистические ансамбли Гиббса: микроканонический, канонический, большой канонический ансамбли. Два вида средних величин, 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. Распределение Гиббса по квантовым состояниям и по уровням энергии. 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 движением. 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.

**Литература:** [1] 320-364; [2] 309-324; [3] 187-281; [д 2] 101-124.

Элементы термодинамики необратимых процессов. 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.

**Литература:**[3] 282-293; [д 2] 289-347; [д 1] 128-154.

### **Вопросы для самоконтроля к модулю 5**

1. Что изучает статистическая термодинамика?
2. Сформулируйте исходное положение статистической термодинамики.
3. В чем заключаются недостатки термодинамического метода описания равновесных состояний макроскопических систем?
4. В чем различаются макроскопические и микроскопические переменные равновесной макроскопической системы?
5. Сколько переменных необходимо задать при микроскопическом описании равновесного состояния макросистемы методами классической и квантовой механики?
6. Какие квантовые статистики Вам известны? В чем их различие?

7. Что такое  $\mu$ - и  $\Gamma$ -фазовые пространства? С какой целью они введены в статистической термодинамике?
8. Что понимают под статистическим ансамблем? Какие статистические ансамбли используются в статистической термодинамике?
9. Что принимают за основную характеристику ансамбля?
10. Сформулируйте основные постулаты статистической термодинамики. Какие теоремы послужили основой для этих постулатов?
11. Чем микроканонические средние отличаются от канонических средних?
12. Что принимают за статистический вес (термодинамическую вероятность) системы?
13. Запишите уравнение, связывающее энтропию системы со статистическим весом. Кто получил это уравнение?
14. Как по Больцману рассчитывают число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние?
15. В чем, согласно Больцману, состоит статистический характер второго закона термодинамики?
16. Для каких систем применим закон распределения молекул по энергиям Больцмана?
17. Получите функцию распределения Больцмана.
18. Что такое молекулярная сумма по состояниям? От каких параметров она зависит?
19. Чем отличается каноническое распределение Гиббса по квантовым состояниям от распределения по уровням энергии?
20. Дайте определение суммы по состояниям системы.
21. Как сумма по состояниям системы связана с суммой по состояниям молекулы для локализованных и нелокализованных частиц?
22. Получите соотношения, связывающие термодинамические функции с суммой по состояниям системы.
23. Как изменятся уравнения термодинамики, если пренебречь множителем  $1/N!$  при вычислении сумм по состояниям газов и жидкостей?
24. От каких параметров зависит сумма по состояниям поступательного движения?
25. Запишите поступательные составляющие термодинамических функций. К каким системам они применимы?
26. Приведите уравнение Закура и Тетроде.
27. Запишите сумму по состояниям для жесткого ротатора. Какие допущения использованы при выводе?
28. Как вычисляют вращательные составляющие термодинамических функций для многоатомных идеальных газов?
29. Что такое заторможенное вращение?
30. Получите выражение для колебательной суммы по состояниям. Какие допущения приняты при выводе?
31. Рассмотрите колебательные составляющие термодинамических функций.
32. Получите уравнения для колебательных составляющих теплоемкости в приближении гармонических осцилляторов.
33. Как вычисляются термодинамические свойства одноатомного твердого тела по теории Эйнштейна?
34. Что такое “замороженные” степени свободы и каковы их свойства?
35. В чем отличие классического и статистического описаний химических равновесий? В каких случаях их целесообразно применять?
36. Кто является основоположниками термодинамики необратимых процессов? Когда она сформировалась?
37. Сформулируйте основные постулаты термодинамики необратимых процессов.
38. Каковы особенности изменения энтропии открытых систем?
39. Дайте определение скорости возникновения (производства) энтропии системы и скорости диссипации энергии.

40. Что понимают под источником энтропии?
41. Запишите соотношение взаимности Онзагера. При каких условиях они выполняются?
42. Что понимают под стационарным состоянием в неравновесных системах? Каким значением производства энтропии они характеризуются?
43. Сформулируйте теорему Генсдорфа-Пригожина.

## **ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»**

### **Основная**

1. Физическая химия. Под ред. Краснова К.С. т.1. М.: Высшая школа. 2001. 512 с.
2. Курс физической химии. Под ред. Герасимова Я.И. т.1. М.: Химия. 1969. 592 с.
3. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа. 1991. 347 с.
4. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа. 1974. 340 с.

### **Дополнительная**

1. Физическая химия. Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия. 1987. 880 с.
2. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия. 2000. 407 с.
3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. 1975. 583 с.
4. Эткинс П. Курс физической химии т.1. М.: Мир. 1980. 580 с.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978. 645 с.
6. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики М.: МГУ. 1987. 191 с.
7. Пригожин И., Кондепудис Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур М.: Мир. 2002. 462 с.
8. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: АСАДЕМА. 2003. 462 с.

## **РАЗДЕЛ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»**

### **МОДУЛЬ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОСТУЛАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**Предмет химической кинетики.** 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: реакция окисления водорода.

**Основные понятия химической кинетики.** Скорость химической реакции, ее размерность. Истинная и средняя скорость химической реакции. Особенности определения скорости химических реакций, 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 на примере реакции образования  $\text{HBr}$ . Временной и концентрационный порядок реакции.

Кинетическая классификация реакций по их порядку. Реакции псевдо n-го порядка.

Молекулярность элементарной химической реакции.

**Закон действия 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.

**Литература:** [1] 93-104,147; [2] 5-12; [3] 9-13,23,255; [4] 13-18

### **Вопросы для самоконтроля к модулю I**

1. Что составляет предмет химической кинетики?
2. В чем состоят особенности кинетического подхода при изучении химических реакций?
3. Может ли стехиометрическое уравнение описать механизм химической реакции? Если «да», то в каких случаях это происходит?
4. Дайте определение скорости химической реакции. В чем измеряется эта величина?
5. Как определить истинную и среднюю скорость реакции на основании экспериментальных данных?
6. Как скорость химической реакции изменяется со временем?
7. Выразите скорость реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  через изменение концентрации каждого из участников реакции.
8. Дайте определение порядка реакции. Какие значения может принимать эта величина?
9. Что такое общий и частный порядок реакции? Как соотносятся между собой эти величины?
10. Может ли порядок реакции изменяться в ходе процесса? С чем это связано?
11. Что понимают под молекулярностью реакции?
12. Какие численные значения может принимать молекулярность реакции?
13. В каких случаях порядок реакции совпадает с ее молекулярностью?
14. Сформулируйте и запишите основной постулат химической кинетики.
15. Каковы границы применимости основного постулата химической кинетики?
16. Поясните особенности применения основного постулата для элементарных стадий и сложной химической реакции.
17. Что такое константа скорости химической реакции? От каких параметров зависит эта величина?
18. Укажите размерность константы скорости для реакций первого, второго и третьего порядков.
19. В чем состоит принцип лимитирующей стадии химической реакции? Ответ поясните примерами.
20. Сформулируйте принципы независимости протекания химических реакций и детального равновесия. Приведите примеры применения этих принципов.

### **МОДУЛЬ 2. КИНЕТИКА 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. Реакции 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.

**Литература:** [1] 105-113; [2] 13-43; [3] 13-22,34-37; [4] 18-24,37-39

**Кинетические особенности протекания сложных необратимых реакций – кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени.** Обратимые реакции первого порядка, нахождение констант скоростей прямой и обратной реакций по экспериментальным данным. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка; анализ кинетических кривых для промежуточного и конечного продуктов реакции. Переходное и вековое равновесия. Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Метод стационарных концентраций Боденштейна и условия его применимости. Лимитирующая стадия сложного процесса. Квазиравновесное приближение.

**Литература:** [1] 112—127; [2] 44-60, 63-77; [3] 22-31, 103; [4] 26-37

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

**Литература:** [1] 127-133; [2] 127-133; [3] 44-53; [4] 45-54

**Зависимость скорости реакции от температуры.** Эмпирическое правило Вант-Гоффа и область его применимости. 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.

**Литература:** [1] 133-137; [2] 83-90,233-237; [3] 37-44; [4] 39-45

## Вопросы для самоконтроля к модулю 2

1. Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка. Проинтегрируйте его и изобразите графически зависимость концентрации исходного вещества и продукта реакции от времени.
2. Что такое время полупревращения? От каких факторов зависит эта величина для реакций нулевого порядка?
3. Реакция  $A \rightarrow (k_1)B$  является реакцией первого порядка. Получите выражения, описывающие изменение во времени концентрации веществ А и В. Изобразите соответствующие зависимости графически.
4. Получите выражения для константы скорости реакции второго порядка  $A+B \rightarrow C+D$  в случаях а)  $C_A = C_B$  б)  $C_A \neq C_B$
5. Получите выражение для константы скорости реакции  $3A \rightarrow B$ . Зависит ли время полупревращения от концентрации исходного вещества?

6. Запишите выражения для времени полупревращения реакции второго порядка. Как изменится время полупревращения при уменьшении начальной концентрации исходного вещества в три раза?
7. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций первого порядка, если период полупревращения первой реакции в три раза больше, чем второй?
8. На примере реакций нулевого, первого и второго порядков поясните методику определения константы скорости реакции графическим методом.
9. В чем различие понятий «временной» и «концентрационный» порядок реакции?
10. Опишите известные Вам интегральные методы определения порядка.
11. В чем состоит дифференциальный метод Вант-Гоффа?
12. Как следует спланировать эксперимент для определения а) временного б) концентрационного порядка?
13. В чем состоит принцип Оствальда, используемый при определении порядка реакции?
14. Как можно рассчитать скорость прямой реакции, если известна константа скорости обратной реакции?
15. Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для обратимой реакции первого порядка и проинтегрируйте его.
16. Изобразите графически изменение концентрации во времени для всех участников реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  в случае а)  $C_{\text{HI}}=0$  б)  $C_{\text{HI}} \neq 0$ .
17. Как изменяются с течением времени скорости прямой и обратной реакции в реакции типа  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ ?
18. Можно ли на основании кинетической кривой для реакции  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ , снятой по изменению концентрации вещества А, сделать вывод о том, обратима ли реакция?
19. Предложите методику отдельного определения констант скорости прямой и обратной реакции в случае протекания обратимого процесса  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ .
20. Запишите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для параллельной реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}(k_1)$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{C}(k_2)$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{D}(k_3)$  и изобразите графически кинетические кривые для всех участников реакции.
21. Как экспериментально определить константы  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  (см. вопрос 20) отдельно?
22. Запишите дифференциальные кинетические уравнения для последовательной реакции типа  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  и изобразите графически кинетические кривые для всех участников реакции.
23. Получите интегральные выражения, описывающие изменение концентрации всех участников последовательной реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  во времени.
24. Как изменится величина  $t(\text{max})$  в реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  с ростом отношения  $k_2/k_1$  при неизменном значении  $k_1$ ?
25. Изобразите графически зависимость концентрации промежуточного продукта в реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  при различном соотношении констант скоростей, при условии, что константа скорости первой реакции остается неизменной: а)  $k_2/k_1=10$  б)  $k_2/k_1=100$
26. Изобразите зависимость от времени концентрации промежуточного продукта в реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  для случаев  $(k_2-k_1)=a$ ,  $(k_2-k_1)=b$ ,  $(k_2-k_1)=c$ , причем  $a > b > c$ , а отношение констант во всех случаях одинаково.
27. При каких условиях в реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}$  достигается «переходное состояние»?
28. В каких случаях может применяться метод стационарных концентраций Боденштейна?
29. Проанализируйте возможности метода стационарных концентраций на примере реакции  $\text{A} \rightarrow (k_1)\text{B} \rightarrow (k_2)\text{C}(k_3) \rightarrow \text{D}$  в случаях: а)  $k_3 \gg k_2 \gg k_1$  б)  $k_3, k_2 \cong k_1$
30. При каком соотношении констант скоростей метод стационарных концентраций может быть применен для определения концентрации вещества В в реакции  $\text{A} \leftrightarrow (k_1, k_{-1})\text{B} \rightarrow (k_3)\text{C}$ ? Получите выражение для  $C_{\text{B}}$ .
31. Получите выражение для скорости процесса  $\text{A} \leftrightarrow (k_1, k_{-1})\text{B} \leftrightarrow (k_2, k_{-2})\text{C} \rightarrow (k_3) \rightarrow \text{D} \rightarrow (k_4)\text{E}$

- при условии  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_4 \gg k_3$ , используя метод стационарных концентраций Боденштейна.
32. В чем состоит метод квазиравновесного приближения? Ответ поясните примером.
  33. Охарактеризуйте особенности протекания химических процессов в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения.
  34. Как понимается термин «стационарный режим» при проведении реакций в потоке?
  35. Рассмотрите кинетику протекания реакции типа  $A \rightarrow B$  в реакторе идеального смешения и покажите, что при установившемся режиме скорость реакции остается постоянной во времени.
  36. Как рассчитать скорость подачи реагентов, обеспечивающую заданный выход продукта реакции в реакторе идеального смешения?
  37. Рассмотрите кинетику протекания реакции обратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения. Какие параметры определяют соотношение концентраций участников реакции?
  38. Достигаются ли в реакторе идеального смешения равновесные концентрации участников реакции?
  39. Получите выражение для текущей концентрации  $C_A$  в реакции  $A \rightarrow B$ , протекающей в реакторе идеального вытеснения.
  40. В реакторе какого типа достигается большая степень превращения вещества при одинаковой скорости подачи реагентов? Почему?
  41. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Можно ли, пользуясь этим правилом, оценить скорость реакции, протекающей при температуре 500 К, если известна скорость при температуре 510 К?
  42. Зависит ли температурный коэффициент реакции  $\gamma$  от температуры?
  43. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 25 до 100 °С, если энергия активации реакции равна 120 кДж/моль? Рассчитайте температурный коэффициент реакции.
  44. Запишите интегральную и дифференциальную формы уравнения Аррениуса и поясните смысл входящих в него параметров
  45. Каков физический смысл и размерность энергии активации?
  46. Зависит ли энергия активации от температуры?
  47. Какие способы активации молекул Вы знаете?
  48. Какие предположения использованы Аррениусом при выводе уравнения, описывающего температурную зависимость константы скорости?
  49. Какой минимум экспериментальных данных необходим для определения энергии активации?
  50. Как меняется  $\ln k$  с ростом величины  $1/T$ ? Изобразите зависимость графически.
  51. В чем состоит различие понятий «истинная» и «кажущаяся» энергия активации?
  52. Существуют ли химические процессы с нулевой энергией активации? Если «да», то приведите примеры.
  53. В каких пределах изменяется энергия активации для реакций различных типов?
  54. Можно ли рассчитать тепловой эффект химической реакции, если известны значения энергии активации для прямой и обратной реакций?
  55. Какова природа теплового взрыва?
  56. Охарактеризуйте условия теплообмена, при которых в системе возможно установление устойчивого теплового равновесия.
  57. Поясните, каким образом можно оценить для данной реакции температуру, выше которой тепловой взрыв неизбежен

### **МОДУЛЬ 3. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**Теория активных соударений.** Основы молекулярно-кинетической теории газов: распределение молекул по энергиям и скоростям, общее число и частота двойных соударений, эффективные диаметр и сечение соударения. Бимолекулярные реакции в теории активных соударений. Скорость реакции и число активных соударений. Стерический фактор. Расчет константы скорости бимолекулярной химической реакции. Истинная энергия активации. Достоинства и недостатки теории активных соударений. Мономолекулярные реакции в теории активных соударений. Схема Линдемана и ее значение. Причины неточности схемы Линдемана и возможные пути ее уточнения (поправки Гиншельвуда и Касселя, понятие о теории РРKM). Тримолекулярные реакции в теории активных соударений – реакции рекомбинации, ассоциации с участием молекул, реакции взаимодействия валентно-насыщенных молекул.

**Литература:** [1] 137–141; [2] 131-138, 148-156, 157-189; [3] 106-115, 149- 158; [4] 84-92, 114-125, 145-156.

**Теория активированного комплекса.** Основные положения теории, адиабатическое приближение. Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов и способы ее расчета. Активированный комплекс и его свойства. Статистический расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Трансмиссионный коэффициент. Особенности применения 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. Различные формы записи основного уравнения теории. «Опытная» и «истинная» энергия активации. Достоинства и недостатки теории активированного комплекса.

**Литература:** [1] 141-159; [2] 190-199; 205-215; [3] 134-148; 165-170; [4] 131-144, 153-170 .

### Вопросы для самоконтроля к модулю 3

1. Как описывается распределение молекул в газе по скоростям и энергиям?
2. От каких факторов зависит общее число двойных столкновений в газе?
3. Влияет ли на число столкновений природа молекул?
4. В чем отличие упругого и неупругого ударов при столкновении двух частиц?
5. Запишите формулы, позволяющие рассчитать число двойных столкновений в случае
  - а) столкновений молекул одного вида
  - б) столкновений молекул различных видов
6. Что понимают под эффективным диаметром столкновения? Как эта величина соотносится с диаметрами сталкивающихся частиц?
7. Как определяют эффективный диаметр столкновения экспериментально?
8. Что такое сечение столкновения?
9. Что понимают под термином «активное столкновение» и как соотносится число активных столкновений и общее число столкновений молекул в газовой фазе?
10. Проанализируйте влияние температуры и давления на общее число двойных столкновений и число активных столкновений молекул в газовой фазе.
11. Получите формулу для расчета константы скорости бимолекулярной реакции на основании представлений теории активных столкновений.
12. Запишите основное уравнение теории активных столкновений в таком виде, чтобы получить следующую размерность константы: а)  $\text{см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$  б)  $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$  в)  $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$  г)  $\text{л}/\text{молек} \cdot \text{с}$
13. Какие причины требуют введения в уравнение для константы скорости бимолекулярной реакции стерического множителя  $P$  ?
14. Каков смысл стерического множителя, и в каких пределах может изменяться эта характеристика?



15. Приведите примеры реакций с различным значением фактора Р.
16. Чем различаются понятия «аррениусовская» и «истинная» энергия активации? Получите соотношение, связывающее эти величины.
17. Энергия активации реакции разложения HI составляет 184 кДж/моль. Рассчитайте долю активных молекул при температурах 500 и 1000К.
18. Каков смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса согласно представлениям теории активных столкновений?
19. Каким образом теория активных столкновений объясняет процесс активации при протекании мономолекулярной газовой реакции?
20. Какие ранние теории мономолекулярных реакций Вы знаете?
21. Рассмотрите схему Линдемана и получите уравнение для скорости мономолекулярной газовой реакции.
22. Каким образом схема Линдемана объясняет изменение порядка реакции с изменением давления газа в системе?
23. Как с помощью схемы Линдемана оценить давление, при котором произойдет смена порядка мономолекулярной газовой реакции?
24. Существует ли с точки зрения схемы Линдемана разница между моно- и бимолекулярными газофазными реакциями?
25. Как объяснить влияние инертных газовых добавок на изменение порядка мономолекулярных реакций?
26. В чем состоит основной недостаток схемы Линдемана?
27. Поясните, каким образом теории Гинцельвуда, Касселя и Слейтера пытаются решить проблему несовпадения экспериментальных и расчетных значений скорости мономолекулярных газовых реакций.
28. Известно, что многие тримолекулярные реакции хорошо описываются с помощью теории активных соударений в предположении механизма, состоящего из последовательности бимолекулярных стадий. Каков порядок реакции ассоциации при высоких и низких давлениях, если она идет с участием инертной частицы М по двухстадийному механизму : а)  $A+B \leftrightarrow (k_1, k_{-1}) AB^*$  б)  $AB^*+M \rightarrow (k_2) AB+M$ ?
29. В предположении механизма, состоящего из совокупности бимолекулярных стадий, покажите, что реакция  $A+B+C \rightarrow P$  действительно может иметь третий порядок.
30. Какова основная задача теории активированного комплекса (ТАК)? Почему ее иногда называют теорией абсолютных скоростей реакций?
31. Сформулируйте основные положения ТАК?
32. В чем состоит в применении к ТАК адиабатическое приближение?
33. Что понимают под термином «активированный комплекс»? Можно ли рассматривать его как обычную молекулу?
34. Запишите уравнение Морзе и объясните смысл входящих в него величин.
35. Как выглядит график, характеризующий зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов от расстояния между ними?
36. Как рассчитать потенциальную энергию системы, состоящей из трех частиц? Запишите и проанализируйте уравнение Лондона.
37. Каким образом изменяется энергия системы в ходе бимолекулярной реакции  $X+YZ \rightarrow XY+Z$ ?
38. Что понимают под термином «путь реакции»? Поясните ответ с помощью графика и покажите на нем точку, соответствующую образованию в системе активированного комплекса.
39. Каков механизм протекания бимолекулярной реакции согласно ТАК?
40. Запишите выражения для расчета константы равновесия через статистические суммы по состояниям.
41. Отличаются ли по числу колебательных степеней свободы активированный комплекс и обычная молекула? Почему?

42. Получите выражение для расчета константы скорости бимолекулярной реакции в теории активированного комплекса.
43. Что учитывает трансмиссионный коэффициент  $\chi$ , и какие значения может принимать эта величина?
44. Приведите примеры реакций с различным значением  $\chi$ .
45. Что понимают под эффективной скоростью перехода через энергетический барьер?
46. Зависит ли эффективная скорость от температуры? От концентрации участников реакции?
47. Объясните смысл стерического фактора  $P$  с точки зрения теории активированного комплекса.
48. Как объяснить, что с увеличением молекулярных весов реагирующих молекул фактор  $P$  должен уменьшаться?
49. Запишите термодинамический вариант основного уравнение теории активированного комплекса для реакций, протекающих при  $V, T = \text{const}$ .
50. Что такое энтропия активации и как ее можно рассчитать?
51. Может ли энтропия активации быть отрицательной величиной?
52. Для некоторой мономолекулярной реакции предэкспоненциальный множитель равен  $10^{17} \text{ сек}^{-1}$ . Рассчитайте энтропию активации этой реакции..
53. Получите соотношение между  $\Delta S^*_p$  и  $\Delta S^*_c$ .
54. Для каких реакций и почему численное значение энтропии активации ( $\Delta S^*_p$  и  $\Delta S^*_c$ ) не зависит от выбора стандартного состояния?
55. Как связаны между собой теплота активации и экспериментально определяемая энергия активации?
56. Как можно представить механизм протекания мономолекулярной реакции согласно представлениям ТАК?
57. В чем состоят особенности расчета константы равновесия процесса активации через статистические суммы по состояниям в случае мономолекулярных реакций?
58. Как описываются в теории активированного комплекса тримолекулярные реакции?
59. Какую геометрическую конфигурацию можно предположить для активированного комплекса в реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ ?
60. Как с точки зрения ТАК можно объяснить уменьшение скорости тримолекулярных реакций с ростом температуры?
61. В чем состоят основные достоинства и недостатки теории активированного комплекса?

#### **МОДУЛЬ 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ РЕАКЦИЙ**

**Кинетика реакций в растворах.** Число соударений частиц в растворе, возможность применения к реакциям в растворе уравнений формальной кинетики. «Клеточный» эффект. Диффузионный механизм реакций в растворе. Применение основного уравнения теории активированного комплекса к реакциям в растворе. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Реакции между ионами в растворе. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Первичный и вторичные солевые эффекты.

**Литература:** [1] 166-181; [2] 296-299; [3] 170-186; [4] 170-178,273

**Кинетика цепных реакций.** Цепные реакции, их открытие и особенности протекания. Элементарные процессы возникновения, продолжения, развития и обрыва цепи. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Длина цепи. Особенности кинетики неразветвленных цепных реакций на примере реакции образования  $\text{HCl}$ . Применение метода Боденштейна для описания кинетики неразветвленных цепных реакций. Особенности кинетики разветвленных цепных реакций на примере реакции окисления водорода. Предельные явления – первый, второй и третий пределы воспламенения и их природа. Полуостров воспламенения Уравнение Семенова и его анализ. Метод

квазистационарных концентраций Семенова. Особенности кинетики взаимодействия водорода и кислорода в окрестностях первого и второго пределов воспламенения.

**Литература:** [1] 181-189; [2] 216-233; [3] 208-224,230-253; [4] 183-198,204-214

**Кинетика фотохимических реакций.** Основные законы фотохимии – законы Гротгуса, Вант-Гоффа и Эйнштейна. Квантовый выход. Процессы, происходящие при поглощении света веществом. Кинетика фотохимических реакций на примере флуоресценции. Механизм Штерна-Фольмера. Определение кинетических параметров фотохимических реакций по экспериментальным данным.

**Литература:** [1] 189-196; [2] 238-256; [3] 306-324; [4] 306-324

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

**Литература:** [2] 341-351; [3] 341-351

#### Вопросы для самоконтроля к модулю 4

1. Обоснуйте тот факт, что кинетика реакций в растворах, как правило, хорошо описывается уравнениями, выведенными для реакций в газовой фазе.
2. В чем проявляется «клеточный эффект» и как он влияет на число активных столкновений молекул в растворе?
3. Для реакции в растворе, протекающей по механизму  $A+B \leftrightarrow AB \rightarrow P$ , получите выражение для эффективной константы скорости. При каком соотношении констант скоростей отдельных стадий суммарная скорость процесса будет лимитироваться стадией диффузии молекул в растворе?
4. В чем состоит I закон Фика? Запишите соответствующее выражение и поясните смысл входящих в него величин.
5. В каких единицах измеряется коэффициент диффузии?
6. Зависит ли, и если «да», то как, эффективная константа скорости реакции, протекающей по механизму, описанному в вопросе 3, от геометрических размеров сталкивающихся молекул? От свойств растворителя?
7. Запишите уравнение Бренстеда-Бьеррума для реакций в растворе.
8. В каких случаях константа скорости реакции, протекающей в растворе, близка к константе скорости той же реакции, но протекающей в газовой фазе?
9. Влияет ли сольватация участников реакции на величину энергии активации процесса?
10. Что такое ионная сила раствора? Рассчитайте величину ионной силы в случае а) 0,1 М раствора  $Ca(NO_3)_2$  б) 0,01 N раствора  $MnCl_3$
11. В каких случаях увеличение ионной силы увеличивает, и в каких случаях – уменьшает скорость реакции в растворе?
12. Изобразите графически зависимость  $\lg k/k_0 - \sqrt{I}$  для реакции между ионами  $Co(NH_3)_5NO_2^-$  и  $OH^-$  в растворе. Чему равен тангенс угла наклона графика к оси абсцисс?
13. Во сколько раз изменится константа скорости реакции между  $C_2H_5BrCOO^-$  и  $S_2O_3^{2-}$ , если ионную силу изменить от 0,01 до 0,04?
14. Рассмотрите кинетику реакции взаимодействия в растворе иона и нейтральной молекулы. Как в этом случае константа скорости зависит от величины ионной силы?
15. Скажется ли, и если «да», то каким образом, на скорости реакции между ионами  $Fe^{3+}$  и  $I^-$  прибавление к раствору  $K_2SO_4$ ?
16. Что понимают под первичным и вторичным солевыми эффектами? Ответ проиллюстрируйте примерами.

17. Что понимают под цепными реакциями? Приведите 3-4 примера реакций, протекающих по цепному механизму.
18. Какие основные элементарные стадии можно выделить в цепной реакции? Приведите примеры различных стадий.
19. Поясните термины «неразветвленная» и «разветвленная» цепная реакция.
20. Что такое длина цепи?
21. При некоторых условиях реакция разложения ацетальдегида может протекать по следующему цепному механизму: а).  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{CHO}^*$   
 б).  $\text{CH}_3^* + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}^*$  в).  $\text{CH}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{CO}$   
 г).  $2\text{CH}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOSCH}_3$ . Проклассифицируйте отдельные стадии и выделите звено цепи.
22. Какие процессы могут привести к образованию свободных атомов и радикалов из валентно-насыщенных молекул?
23. Каким может быть механизм стадии обрыва цепи? Приведите примеры обрыва цепи по различным механизмам.
24. Как Вы объясните тот факт, что скорость цепной реакции, проводимой при одинаковых температурах в реакторах равного объема, изготовленных из одного и того же материала, зависит от формы сосуда? Где она будет большей - в сферическом или в цилиндрическом сосуде?
25. Проанализируйте особенности кинетики неразветвленных цепных реакций на примере реакции взаимодействия  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Как соотносятся между собой скорости отдельных элементарных стадий при установившемся стационарном режиме процесса?
26. Как можно оценить эффективную энергию активации цепного процесса на основании значений энергии активации отдельных элементарных стадий? Какая из стадий дает наиболее значимый вклад в величину  $E_{\text{эф}}$ . в случае реакции между  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ?
27. Что Вам известно о предельных явлениях в разветвленных цепных реакциях? Какова природа первого, второго и третьего пределов воспламенения?
28. Можно ли перевести в режим воспламенения систему, находящуюся ниже первого предела воспламенения, если постепенно добавлять в нее инертный газ?
29. На примере реакции окисления водорода рассмотрите особенности кинетики разветвленных цепных реакций. Выделите главные процессы на стадиях зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.
30. В чем состоит сущность метода квазистационарных концентраций Семенова?
31. Запишите уравнение Семенова и проанализируйте его .
32. Что понимают под терминами «удельная скорость стадии обрыва» и «удельная скорость стадии разветвления»?
- 33.. Изобразите график зависимости скорости разветвленной цепной реакции от времени, если удельные скорости стадий обрыва и разветвления близки между собой.
34. При каком соотношении удельных скоростей разветвленной реакция будет проходить по законам неразветвленного цепного процесса?
35. Можно ли, и если «да» - то как, уменьшить нижний предел воспламенения, начиная с которого разветвленная цепная реакция развивается со скоростью взрыва?
36. Проанализируйте влияние температуры на величину первого ( $P_1$ ) и второго ( $P_2$ ) пределов воспламенения. Почему рост температуры вызывает уменьшение  $P_1$  и увеличение  $P_2$ ?
37. Как можно опытным путем установить природу взрыва - цепной он или тепловой?
38. В чем состоит воздействие света на вещество с точки зрения теорий химической кинетики?
39. Сформулируйте основные законы фотохимии- закон Гротгуса, закон Вант-Гоффа и закон Эйнштейна.
40. В чем состоит основное преимущество фотохимического способа активации по сравнению с тепловым?

41. Запишите математическое выражение закона светопоглощения Ламберта –Бугера-Бера
42. В каком случае средняя скорость фотохимической реакции будет практически совпадать с локальной (местной) скоростью?
43. Сформулируйте и обоснуйте условия, при которых фотохимическая реакция типа  $A \rightarrow B$  будет протекать как а) реакция первого порядка б) реакция нулевого порядка.
44. Что понимают под квантовым выходом реакции? Приведите примеры реакций, для которых квантовый выход существенно выше и существенно ниже единицы. Каковы причины таких различий в величине квантового выхода?
45. Что понимают под вторичными процессами при протекании фотохимических реакций?
46. Поясните термины «излучательный переход», «безизлучательный переход», «тушение».
47. К какому типу вторичных процессов относятся флуоресценция и фосфоресценция? В чем их различие?
48. Фотохимическая реакция  $A \rightarrow B + C$  протекает по механизму Штерна-Фольмера. Каким образом следует организовать эксперимент, если необходимо определить квантовый выход реакции?
49. Может ли при данном механизме реакции (см. вопрос 47) квантовый выход быть больше единицы?
50. Экспериментально установлено, что для некоторого фотохимического процесса скорость пропорциональна первой степени интенсивности падающего света. Можно ли на основании этих данных высказать мотивированное предположение о механизме рекомбинации активных частиц (рекомбинация на стенке или рекомбинация в объеме)?
51. Кинетика фотохимического хлорирования муравьиной кислоты в газовой фазе описывается уравнением 
$$-\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = kC_{Cl_2}C_{HCOOH}$$
. Высокий квантовый выход позволяет предположить цепной механизм : а).  $Cl_2 + h\nu \rightarrow (k_1) 2Cl^*$  б).  $Cl^* + HCOOH \rightarrow (k_2) HCl + COOH^*$  в).  $Cl_2 + COOH^* \rightarrow (k_3) HCl + CO_2 + Cl^*$  г).  $Cl^* + \text{стенка} \rightarrow (k_3) Cl_{\text{адсорб.}}$ . Покажите, что предложенный механизм действительно дает возможность получить приведенное выше дифференциальное кинетическое уравнение..
52. Что понимают под скоростью гетерогенной реакции?
53. Известно, что лимитирующей стадией многих гетерогенных процессов является стадия диффузии. Приведите примеры таких процессов. От каких факторов зависит в этом случае скорость реакции?
54. Что понимают под стационарной диффузией?
55. Рассмотрите гетерогенную поверхностную реакцию типа  $A \rightarrow B$  в условиях установившегося стационарного процесса. В каком случае реакция будет протекать в диффузионной, а в каком – в кинетической области?
56. Каким образом можно перевести гетерогенный процесс из кинетической области в диффузионную?
57. Сравните влияние температуры на скорость гетерогенной реакции, протекающей а) в диффузионной б) в кинетической области.
58. Изобразите в аррениусовских координатах зависимость константы скорости гетерогенной химической реакции от температуры, если известно, что при температуре  $T$  происходит переход реакции из диффузионной области в кинетическую.
59. Какие способы перевода реакции  $A(\text{газ}) + B(\text{тв}) = P(\text{тв})$  из одной области в другую Вы можете предложить?
60. Для процесса  $A_{\text{адсорб.}} \rightarrow B_{\text{адсорб.}}$ , протекающего на энергетически однородной поверхности, получите выражение для скорости поверхностной реакции в условиях адсорбционного равновесия. В каком случае процесс будет протекать как реакция а) первого б) нулевого порядка?

61. Какие реакции относят к топохимическим?
62. Как объяснить тот факт, что скорость реакций, протекающих на границе «тв-тв» с течением времени сначала увеличивается, а затем уменьшается? Изобразите зависимость графически.
63. Как скорость топохимической реакции соотносится со степенью превращения участников реакции?
64. Выведите уравнение Ерофеева-Колмогорова, используя предположение о том, что рост ядер новой фазы происходит по степенному закону  $N_t = Kt^3$ .
65. Каким образом, пользуясь уравнением Ерофеева-Колмогорова, можно найти скорость роста ядра? Приведите соответствующую графическую зависимость, выбрав необходимые координаты.

## МОДУЛЬ 5. КАТАЛИЗ

Определение катализа. Роль катализаторов в химии. Активность катализатора. Активаторы и ингибиторы. Основные механизмы катализа. Специфичность и селективность катализатора.

**Гомогенные каталитические реакции.** Механизм и энергетический профиль каталитической реакции. Промежуточные вещества Аррениуса и промежуточные вещества Вант-Гоффа. Скорость каталитической реакции. Автокатализ – возможные механизмы и скорость автокаталитической реакции. Кислотно-основной катализ. Классификация и механизмы реакций кислотно-основного типа. Кинетические особенности реакций специфического кислотного катализа. Функция кислотности Гамета и ее влияние на скорость каталитического процесса. Кинетические особенности реакций общего кислотного катализа. Соотношение Бренстеда-Поляни. Солевые эффекты в кислотно-основном катализе. Ферментативный катализ. Причины высокой каталитической активности ферментов. Механизм реакций ферментативного катализа. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса. Методы определения кинетических параметров уравнения Михаэлиса-Ментен по экспериментальным данным. Влияние температуры и pH среды на скорость ферментативной реакции. Ингибирование ферментативных реакций.

**Литература:** [1] 228-273; [2] 301-321; [3] 372-378, 387-407, 504-525; [4] 255-265, 269-276

**Гетерогенные каталитические реакции.** Общие принципы гетерогенного катализа. Активационный процесс в гетерогенном катализе. Роль адсорбции. Энергетический профиль каталитической реакции. Истинная и кажущаяся энергия активации гетерогенного каталитического процесса. Кинетика гетерогенной каталитической реакции на равнодоступной поверхности. Механизмы Ленгмюра-Гиншельвуда и Риделя-Или. Учет массопереноса в гетерогенном катализе. Внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая области протекания процесса. Теории гетерогенного катализа. Теория активных центров. Отравление катализатора. Мультиплетная теория Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Теория активных ансамблей Кобозева; основное уравнение теории и его применение для определения состава активного центра.

Важнейшие классы промышленных катализаторов.

**Литература:** [1] 273-303; [3] 441-488; [4] 311-341

### Вопросы для самоконтроля к модулю 5

1. Что понимают под катализом?
2. В чем проявляется и чем характеризуется участие катализатора в реакции?
3. В чем состоит принципиальное отличие катализатора и инициатора реакции?

4. Охарактеризуйте возможные механизмы каталитических процессов и приведите примеры реакций, протекающих по различным механизмам.
5. Каким образом каталитические реакции классифицируют по фазовому составу участников?
6. Почему реакции ферментативного катализа иногда относят к микрогетерогенным процессам?
7. Что такое «число оборотов катализатора»? Как рассчитывают эту характеристику для гомогенных каталитических реакций?
8. Что понимают под специфичностью и селективностью катализатора? Для какого типа катализаторов селективность максимальна? Почему?
9. С чем связано уменьшение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической?
10. Зависит ли скорость гомогенной каталитической реакции от концентрации катализатора? От концентрации исходных веществ? Рассмотрите эти зависимости на примере реакции  $A + B \rightarrow P$ , идущей в присутствии катализатора К.
11. Что понимают под термином «автокатализ»? Изобразите кинетическую кривую для автокаталитической реакции.
12. Чем объясняется S-образный вид кинетической кривой для автокаталитической реакции? Для каких еще реакций характерен подобный вид кинетических кривых?
13. В чем состоят особенности механизма автокатализа? Приведите соответствующие кинетические схемы и примеры реакций, протекающих по указанным Вами схемам.
14. Известно, что окисление сульфит-ионов пероксидом водорода является автокаталитической реакцией, в которой роль катализатора выполняют ионы водорода:
  - а)  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_2\text{OO}^-$  ;
  - б)  $\text{HSO}_2\text{OO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_2\text{OOH} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 Запишите дифференциальное кинетическое уравнение, описывающее этот процесс.
15. Приведите примеры кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда и Льюиса, являющихся катализаторами в реакциях кислотно-основного катализа.
16. Что понимают под специфическим и общим кислотным (основным) катализом?
17. Приведите уравнения, характеризующие механизм специфического и общего кислотного (основного) катализа.
18. Получите уравнение для скорости реакции, протекающей по механизму специфического кислотного катализа, и покажите, что в этом случае скорость процесса действительно не зависит от природы кислоты.
19. Поясните термины «кислотность» и «функция кислотности Гаммета». Как они связаны друг с другом и с pH среды?
20. Как скорость реакций специфического кислотного катализа зависит от pH среды?
21. Запишите корреляционное соотношение Бренстеда-Поляни и поясните смысл входящих в него параметров. Чем полезно это соотношение?
22. В чем заключаются первичный и вторичный солевые эффекты в кислотно-основном катализе?
23. Каковы основные причины высокой каталитической активности ферментов?
24. Рассмотрите механизм Михаэлиса для реакции ферментативного катализа типа  $S \rightarrow P$  и получите выражение для скорости реакции (уравнение Михаэлиса-Ментен).
25. Проанализируйте уравнение Михаэлиса-Ментен и объясните, почему порядок реакции по субстрату может изменяться от единицы до нуля.
26. Какой физический смысл имеет константа Михаэлиса?
27. В каком случае константа Михаэлиса будет совпадать с константой диссоциации ферментно-субстратного комплекса?
28. Охарактеризуйте известные Вам способы нахождения кинетических параметров уравнения Михаэлиса по экспериментальным данным (координаты Лайнуивера-Берка и координаты Эдди-Хофсти). Изобразите соответствующие графики.
29. Зависит ли скорость ферментативной реакции от температуры? От pH среды? Почему?

30. Какие вещества могут вызывать ингибирование ферментативных реакций?
31. Чем отличаются действия на фермент ингибитора и ферментного яда?
32. Поясните механизмы конкурентного и неконкурентного ингибирования. Что такое «ингибирование субстратом»?
33. Каким образом на практике можно установить механизм ингибирования фермента?
34. Что представляет собой гетерогенный катализатор, и какие общие требования к нему предъявляются?
35. Какие вещества называются промоторами и как они влияют на каталитический процесс?
36. Какие вещества являются каталитическими ядами, и как можно оценить степень отравления катализатора?
37. Какие стадии можно выделить в гетерогенной каталитической реакции?
38. С чем связано существенное уменьшение энергии активации каталитического процесса по сравнению с некаталитическим?
39. Сравните энергетический профиль некаталитической и гетерогенной каталитической реакций. Как соотносятся между собой истинная и кажущаяся энергии активации каталитического процесса?
40. Как понимают термин «равнодоступная поверхность» в применении к гетерогенным каталитическим процессам? В каком случае можно считать, что процесс происходит на равнодоступной поверхности?
41. В чем состоят механизмы Ленгмюра-Гиншельвуда и Риделя-Или? Поясните особенности этих механизмов на примере бимолекулярной каталитической реакции.
42. Для гетерогенной каталитической реакции  $A \rightarrow B$ , идущей по механизму  $A(\text{газ}) + Z \leftrightarrow (AZ)_{\text{адсорб.}} \rightarrow B(\text{газ}) + Z$ , где  $Z$  – активный центр катализатора, получите уравнение для скорости реакции.
43. Проанализируйте зависимость скорости гетерогенной каталитической реакции  $A + B \rightarrow C + D$ , идущей по механизму Ленгмюра-Гиншельвуда, от давления исходных веществ в случае, если адсорбция веществ  $A$  и  $B$  происходит а) на одних б) на различных активных центрах.
44. Предложите методику экспериментального определения механизма гетерогенной каталитической реакции типа  $A + B \rightarrow C + D$
45. Какие процессы необходимо учитывать, если поверхность катализатора не является однородной, и катализатор имеет пористую структуру?
46. Охарактеризуйте кинетическую, внешнедиффузионную и внутридиффузионную области протекания гетерогенного каталитического процесса. Каким образом можно перевести реакцию из одной области в другую?
47. Для какой из возможных областей протекания гетерогенной каталитической реакции эффективная энергия активации будет наименьшей? Наибольшей?
48. Какие экспериментальные данные доказывают существование на поверхности катализатора активных каталитических центров?
49. Являются ли понятия «каталитический центр» и «адсорбционный центр» синонимами? Как это можно доказать?
50. Различаются ли каталитические центры своей активностью? Как это можно проверить?
51. В чем состоят принципы геометрического и энергетического соответствия в мультиплетной теории Баландина?
52. Что такое «мультиплет»? Какое количество атомов он может содержать?
53. Из каких стадий, согласно мультиплетной теории, складывается гетерогенная каталитическая реакция типа  $A + B \rightarrow C + D$ ?
54. Охарактеризуйте энергетику отдельных стадий (см. вопрос 53) и свяжите ее с тепловым эффектом каталитической реакции.



55. Каким образом, основываясь на представлениях мультиплетной теории, можно подобрать наиболее эффективный катализатор, если известны экспериментальные данные по теплоте адсорбции исходных веществ и продуктов?
56. Какие экспериментальные факты послужили основой для создания теории активных ансамблей Кобозева?
57. Изложите основные положения теории Кобозева. Что является носителем каталитической активности? Поясните термин «активный ансамбль».
58. Что понимают под степенью заполнения катализатора? Каким образом, имея экспериментальные данные по зависимости общей и удельной активности катализатора от степени заполнения, можно оценить число атомов в активном каталитическом центре?
59. Назовите известные вам промышленные катализаторы. В каких процессах они используются?
60. Какова роль носителей для промышленных катализаторов? Какие вещества часто используются в этом качестве?
61. Приведите примеры природных веществ и веществ искусственного происхождения, используемых как промышленные катализаторы

## **ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»**

### **Основная**

1. Физическая химия. Под ред. Краснова. т.2, М.: Высшая школа. 2001. 319 с.
2. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа. 1976. 375 с.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985. 592 с.
4. Курс физической химии. Под ред. Герасимова Я.И. т.2. М.: Химия. 1973. 634 с.

### **Дополнительная**

1. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: МГУ. 1995. 351 с.
2. Денисов. Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000. 568 с.
3. Физическая химия. Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия. 1987. 880 с.
4. Физическая химия в вопросах и ответах. Под ред. Топчиевой К.В., Федорович Н.Ф. М.: МГУ. 1981. 264 с.
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия. 2003. 256 с.
7. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. М.: Академкнига. 2004. 277 с.

## **РАЗДЕЛ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

### **МОДУЛЬ 1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ЭЛЕКТРОХИМИИ. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

Предмет и основные разделы электрохимии. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций, их особенности. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Законы Фарадея. Выход по току.

**Литература:** [1] 3-8; [2] 4-6; [3] 4-6, 30-32

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.  
**Литература:** [1] 9-20; [2] 9-20; [3] 9-20

**Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов.** Механизм образования растворов. 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.

**Литература:** [1] 21-33; [2] 17-28 [3] 22-30

**Ион-ионные взаимодействия в растворах электролитов.** Термодинамика реальных растворов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности, их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основы теории Дебая-Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Радиус ионной атмосферы. Уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая-Гюккеля. Применение результатов теории Дебая-Гюккеля к слабым электролитам. Ионная ассоциация и современные представления о растворах электролитов. Полиэлектролиты.

**Литература:** [1] 32-59; [2] 28-52; [3] 10-23

### Вопросы для самоконтроля к модулю 1

1. Что составляет предмет электрохимии?
2. В чем состоит различие химической и электрохимической реакций?
3. Какие вещества относят к проводникам 1-го и 2-го рода?
4. Какой процесс (окисление или восстановление) происходит на катоде гальванического элемента?
5. Что представляет собой электрохимическая цепь? Из каких элементов она состоит?
6. Сформулируйте законы Фарадея. Какой физический смысл имеет константа Фарадея и чему равно ее численное значение?
7. Что такое электрохимический эквивалент и как он рассчитывается?
8. Что понимают под термином «выход по току»? Можно ли рассчитать эту величину на основании законов Фарадея?
9. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Какие вещества подвергаются диссоциации в водных растворах? Почему?
10. Почему теплота нейтрализации сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах практически постоянна ( $\approx 57$  кДж/моль) и не зависит от природы реагирующих веществ?
11. В чем состоит различие сильных и слабых электролитов?
12. Что такое «изотонический коэффициент»? Как он связан со степенью диссоциации? Как можно определить его численное значение экспериментально?
13. Какие вещества называют ионогенами и ионофорами? Чем различается механизм процесса диссоциации этих веществ?
14. Дайте определение кислот и оснований по Аррениусу.
15. Зависит ли величина pH раствора от температуры? Ответ мотивируйте.
16. Какие вещества подвергаются гидролизу? Как связана константа гидролиза с константой диссоциации кислоты (или основания)?
17. Объясните буферность соответствующих растворов с позиций теории Аррениуса. Что такое буферная емкость и как она может быть рассчитана? Как приготовить буферный раствор с максимальной буферной емкостью?
18. Охарактеризуйте основные достоинства и недостатки теории Аррениуса.
19. Что понимают под термином «энергия кристаллической решетки»? Каков порядок этой величины?

20. Как можно оценить энергию кристаллической решетки методом Борна?
21. Какой смысл имеет константа Маделунга?
22. Совпадает ли величина энергии кристаллической решетки с величиной энтальпии разрушения кристаллической решетки?
23. Что понимают под термином «энергия сольватации»? Как соотносится эта величина с энтальпией сольватации?
24. Рассмотрите модель Борна для расчета энергии сольватации. Каков порядок величины энергии сольватации?
25. Каким образом можно определить энергию сольватации отдельного иона на основании экспериментальных данных? Какие модельные допущения при этом приходится применять?
26. Как можно рассчитать энтропию сольватации? Какой знак имеет эта величина? Почему?
27. Что такое число сольватации? Совпадает ли эта величина с характерным для данного иона координационным числом?
28. В чем состоят особенности гидратации протонов и как они сказываются на подвижности протонов в водном растворе:?
29. В чем проявляются отличия в строении идеальных и реальных растворов?
30. Как связана активность соли с активностью образующих ее ионов?
31. Что такое средняя ионная активность? Можно ли определить активность отдельного иона?
32. Какой физический смысл имеет коэффициент активности? Если коэффициент активности больше единицы, то, как Вы можете охарактеризовать взаимодействие ионов в данном реальном растворе по сравнению с идеальным?
33. В чем состоит проблема выбора стандартного состояния для раствора электролита?
34. Получите выражение, связывающее среднюю ионную активность с моляльностью раствора.
35. Сформулируйте основные положения теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля.
36. Что такое «ионная атмосфера», и с какой целью это понятие вводится в теорию Дебая-Гюккеля?
37. От каких параметров зависит потенциал ионной атмосферы? Получите и проанализируйте соответствующее выражение.
38. Что понимают под радиусом ионной атмосферы?
39. Зависит ли, и если «да», то каким образом, радиус ионной атмосферы от природы и концентрации электролита?
40. Изменится ли радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая проницаемость 81) к спиртовому раствору (диэлектрическая проницаемость 24) при той же концентрации раствора электролита?
41. Приведите уравнение, используемое для расчета коэффициента активности в первом приближении теории Дебая-Гюккеля. В какой области концентрации результаты теории совпадают с экспериментально определяемыми коэффициентами активности? Почему?
42. В чем состоят особенности второго и третьего приближения теории Дебая-Гюккеля?
43. Можно ли применять основные уравнения теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля для расчета коэффициентов активности в растворах слабых электролитов?
44. Что Вам известно о строении реальных растворов? Какого типа ассоциаты могут в них образовываться?
45. Как образование ассоциатов сказывается на свойствах растворов?
46. Что такое «ионная пара»? Каково условие образования ионной пары с точки зрения энергетики взаимодействия частиц?
47. Приведите примеры полиэлектролитов. В чем проявляются особенности их диссоциации?

## **МОДУЛЬ 2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Диффузия и миграция ионов в растворе. Уравнение Нернста-Эйнштейна.

Диффузионный потенциал.

**Литература:** [1] 60-65; [2] 52-57; [3] 55-56

Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность электролитов. Методы измерения электропроводности. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

Экспериментальное определение предельной подвижности, степени и константы диссоциации. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов. Основы теории Дебая-Гюккеля-Онзагера. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.

**Литература:** [1] 65-69, 77-83; [2] 57-61, 67-75; [3] 37-43

Числа переноса, их зависимость от концентрации. Определения чисел переноса методами движущейся границы и Гитторфа. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила. Электропроводность неводных растворов, ионных расплавов и твердых электролитов.

**Литература:** [1] 69-74, 83-88, 98-110; [2] 61-67, 75-79, 89-99; [3] 32-37, 44-49

### **Вопросы для самоконтроля к модулю 2**

1. Какие причины могут вызывать диффузию ионов в растворе? Какие законы, описывающие этот процесс, Вам известны? Сформулируйте их и запишите соответствующие математические выражения.
2. Что понимают под термином «миграция ионов»? Какие причины ее вызывают?
3. Что такое «поток диффузии» и «поток миграции»? Как их рассчитать?
4. Что такое «электрохимический потенциал» и как он связан с химическим потенциалом?
5. Получите уравнение Нернста-Эйнштейна для коэффициента диффузии. В какой области концентраций оно применимо?
6. Что понимают под диффузионным потенциалом, и каков механизм его возникновения?
7. Получите выражение, позволяющее рассчитать величину диффузионного потенциала на основании значений коэффициентов диффузии отдельных ионов.
8. В каком случае диффузионный потенциал на границе двух электролитов различной концентрации и природы будет отсутствовать?
9. Что понимают под удельной, эквивалентной и молярной электропроводностью электролита? В каких единицах они измеряются?
10. Почему электропроводность растворов электролитов измеряют, как правило, на переменном токе?
11. Какие основные требования предъявляются к устройству ячейки для измерения электропроводности?
12. Если известна эквивалентная электропроводность раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , то как рассчитать его молярную электропроводность?
13. Запишите выражение, связывающее сопротивление раствора электролита с его удельной электропроводностью. Какой смысл имеет постоянная ячейки, и как ее определяют?
14. Как связаны между собой удельная и эквивалентная электропроводность электролита?
15. Получите выражение, связывающее эквивалентную электропроводность электролита со скоростями образующих его ионов.
16. Какие из приведенных ниже факторов влияют на эквивалентную электропроводность? -степень диссоциации, температура, постоянная сосуда, площадь электродов, вязкость раствора.
17. Что такое подвижность, как она связана с абсолютной скоростью движения иона и в каких единицах измеряется?

18. Запишите математическое выражение закона Кольрауша. Почему он носит название «закон независимого движения ионов»?
19. Как рассчитать предельную эквивалентную электропроводность раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , если известны предельные подвижности ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ?
20. Проанализируйте и объясните зависимость подвижности от радиуса иона в ряду  $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  (воспользуйтесь справочником).
21. Каким образом на основании данных измерения электропроводности рассчитывают степень и константу диссоциации слабых электролитов?
22. Каким образом следует построить эксперимент, чтобы на основании данных по электропроводности раствора слабого электролита можно было рассчитать энтальпию диссоциации этого электролита?
23. Какой смысл имеет величина  $\lambda / \lambda_\infty$  для сильных электролитов? Как называется это отношение?
24. Какие эмпирические зависимости используют на практике для определения предельной эквивалентной электропроводности? Запишите известные Вам соотношения и поясните, как следует их использовать.
25. На одном графике изобразите зависимость удельной электропроводности сильного и слабого электролитов от концентрации. В чем сходство и в чем различие этих зависимостей? Объясните приводе наблюдаемых зависимостей.
26. Как зависит от концентрации эквивалентная электропроводность сильных и слабых электролитов? Приведите соответствующие графические зависимости и поясните их.
27. Зависят ли, и если «да», то каким образом удельная и эквивалентная проводимость от температуры?
28. Что такое температурный коэффициент электропроводности? Каков порядок этой величины?
29. Зависит ли от температуры предельная эквивалентная электропроводность? Почему?
30. Какова природа электрофоретического и релаксационного эффектов? Как они влияют на подвижность ионов в растворе?
31. Чем теория Дебая-Гюккеля -Онзагера отличается от классической теории Дебая-Гюккеля?
32. Сравните уравнение Онзагера и уравнение корня квадратного Кольрауша. В чем состоит сходство и различие этих уравнений?
33. Запишите и проанализируйте уравнение Онзагера-Фуосса. Можно ли это уравнение применять для описания проводимости слабых электролитов?
34. В чем заключается эффект Вина? При каких значениях напряженности электрического поля он наблюдается, и какова его природа?
35. В чем состоят особенности проявления эффекта Вина для сильных и слабых электролитов? Для каких электролитов он будет более существенным?
36. В чем заключается эффект Дебая-Фалькенгагена, в каких случаях и почему он проявляется?
37. Что понимают под числом переноса иона?
38. Каким образом числа переноса отдельных ионов зависят от концентрации? От температуры?
39. Может ли число переноса иона принимать отрицательные значения?
40. Существуют ли электролиты, для которых число переноса отдельного иона равно единице?
41. Зависит ли число переноса иона от природы растворителя?
43. В чем отличие кажущихся и истинных чисел переноса? Как определяют истинные числа переноса?
42. Опишите методику определения чисел переноса ионов в растворе  $\text{KCl}$  методом Гитторфа с инертными электродами и получите выражение, связывающее число переноса по иону калия с изменением концентрации электролита в анодном пространстве.

43. В чем состоит метод движущейся границы? Приведите основное соотношение, используемое в этом методу для определения чисел переноса.
44. Что такое «регулирующее соотношение Кольрауша» и зачем оно используется?
45. Каковы причины аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах?
46. Объясните, почему растворы некоторых металлов в жидком аммиаке характеризуются чрезвычайно высокой проводимостью. В чем состоит электронно-ионный механизм проводимости этих растворов?
47. Известно, что для ряда неводных растворов в определенных областях концентрации эквивалентная проводимость растет (а не уменьшается, как обычно это наблюдается) с увеличением концентрации. Как можно объяснить этот факт?
48. Объясните ион-дырочный механизм проводимости ионных расплавов.
49. Что понимают под униполярной проводимостью? Для каких веществ она характерна?
50. Приведите примеры твердых электролитов с собственной и примесной разупорядоченностью.
51. Каковы возможные механизмы проводимости для твердого электролита с собственной разупорядоченностью? Что представляют собой дефекты по Френкелю и по Шоттки?
52. Каким образом введение примесного иона может сказываться на проводимости твердого электролита?
53. Поясните термин «ионный сверхпроводник». Приведите примеры таких соединений. В чем состоят особенности их структуры, обеспечивающие высокую проводимость?

### **МОДУЛЬ 3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз. Электрохимический потенциал. Гальвани-потенциал и уравнение Нернста для гальвани-потенциала. Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Равновесие в электрохимической цепи. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Формула Нернста. Понятие электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал. Экспериментальное измерение ЭДС гальванического элемента. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах.

**Литература:** [1] 111-130, 134-140; [2] 100-118; [3] 49-55, 60-64

Классификация электродов. Электроды первого рода, обратимые по катиону и аниону, амальгамные электроды; элемент Вестона. Электроды второго и третьего рода, насыщенный каломельный электрод. Окислительно-восстановительные и газовые электроды. Стандартный водородный электрод. Стекланный электрод. Классификация электрохимических цепей. Физические, химические и концентрационные цепи. Простые и сложные цепи. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. 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.

**Литература:** [1] 130-134, 140-154; [2] 118-134; [3] 54-74, 75-92

#### **Вопросы для самоконтроля к модулю 3**

1. Что является движущей силой для возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз?

2. Перечислите возможные причины возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Оказывает ли влияние на этот процесс природа растворителя? Свойства границы раздела фаз?
3. Поясните смысл термина «поверхностный потенциал». Какова причина его возникновения?
4. Что понимают под внутренним и внешним потенциалами? Как соотносятся между собой поверхностный, внутренний и внешний потенциалы?
5. Можно ли экспериментально определить разность потенциалов  $\Delta\phi$  между двумя точками, находящимися внутри одной фазы? Между точками различных фаз? Почему?
6. Что понимают под термином «гальвани-потенциал»?
7. Рассмотрите электрохимическое равновесие на границе
  - а). металл-металл б). металл-раствор. Получите выражения, связывающие величину скачка потенциала на границе раздела фаз с химическими потенциалами участников равновесия.
8. Если процесс переноса заряда через границу раздела фаз происходит равновесно, то чему равна работа по переносу этого заряда?
9. Рассмотрите задание вопроса №7 при условии, что на границе раздела фаз одновременно существуют и электронное, и ионное равновесия.
10. Каково термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?
11. Из чего складывается ЭДС электрохимической цепи? В качестве примера рассмотрите цепь  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(a_1)/\text{AgNO}_3(a_2)/\text{Ag}$ .
12. Что такое «правильно разомкнутая электрохимическая цепь»? Какие еще условия должны выполняться для того, чтобы можно было измерить ЭДС электрохимической цепи?
13. Расскажите о компенсационном методе измерения ЭДС. В чем состоят его достоинства? Можно ли измерить ЭДС с помощью обычного вольтметра?
14. Запишите выражение, связывающее величину ЭДС с изменением энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе.
15. Какими данными нужно располагать, чтобы рассчитать величину электрической работы, совершаемой гальваническим элементом?
16. Запишите уравнение Нернста для электрохимической цепи. Что такое стандартная ЭДС цепи, и в каком случае ЭДС будет совпадать со стандартным значением?
17. Поясните термины «электродный потенциал» и «стандартный электродный потенциал». В чем их различие? Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала и поясните смысл всех входящих в него параметров.
18. Каковы правила записи отдельного электрода, электрохимической цепи, происходящих в них электрохимических процессов? Приведите примеры.
19. Какая реакция (окисление или восстановление) протекает на правом электроде гальванического элемента?
20. Какие типы электродов Вам известны?
21. Приведите примеры электродов первого рода, обратимых по катиону и по аниону, и запишите для них уравнение Нернста.
22. Приведите примеры электродов второго рода. Что такое «насыщенный каломельный электрод» и почему он находит широкое применение?
23. Запишите состав ртутно-оксидного электрода. Как будет изменяться его потенциал при увеличении pH?
24. Как связаны между собой потенциалы электродов  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{I}^-/\text{PbI}_2, \text{Pb}$ ? Получите выражение, позволяющее рассчитать ПР соединения  $\text{PbI}_2$  на основании значений стандартных потенциалов указанных электродов.
25. Что представляют собой электроды третьего рода?
26. К какому типу электродов относится электрод, на котором протекает реакция

- $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu(Hg)}$ ? Запишите уравнение Нернста для этого электрода.
27. Что представляет собой элемент Вестона? Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах этого элемента и уравнение суммарной потенциалобразующей реакции.
28. Охарактеризуйте газовые электроды. Почему в качестве инертного металлического проводника в них чаще всего используется платинированная платина?
29. Как устроен стандартный водородный электрод? Запишите для него электродную реакцию, уравнение Нернста и поясните, как с помощью этого электрода можно определить электродный потенциал электрода  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ .
30. Зависит ли потенциал кислородного электрода от pH среды? От давления газообразного кислорода? Ответ поясните.
31. Приведите примеры простых и сложных окислительно-восстановительных электродов, запишите для них электродные реакции и выражения для электродного потенциала.
32. В чем состоит правило Лютера? Проиллюстрируйте его на примере электродов  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ .
33. Как устроен стеклянный электрод? Поясните возможность использования этого электрода для определения pH среды. Может ли стеклянный электрод использоваться для количественного определения активности ионов металла в растворе?
34. Приведите принятую классификацию электрохимических цепей. Приведите соответствующие примеры.
35. Приведите условную запись гальванических элементов, в которых протекают следующие потенциалобразующие реакции: а)  $\text{Cu} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$   
б)  $2 \text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2 \text{AgCl} + 2 \text{Hg}$ . К какому типу цепей относятся эти гальванические элементы? Запишите реакции, протекающие на электродах и уравнение Нернста для ЭДС цепей.
36. Гальванический элемент составлен из водородного и кислородного электродов. Как изменится его ЭДС, если давление обоих газов увеличить в 10 раз?
37. Что такое «электрохимическая цепь без переноса»? Приведите примеры химических и концентрационных цепей с переносом и без переноса и запишите уравнения Нернста для ЭДС этих цепей.
38. К какому типу гальванических элементов (концентрационный, химический, с переносом, без переноса) относится элемент Вестона?
39. С какой целью в гальванических элементах применяют солевые мостики? Каков принцип подбора веществ, используемых в солевых мостиках?
40. Можно ли вычислить ЭДС гальванического элемента на основании таблиц стандартных термодинамических характеристик участников потенциалопределяющей реакции?
41. Поясните методику определения  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  потенциалобразующих реакций методом измерения ЭДС гальванических элементов. Составьте гальванический элемент, который может быть использован для определения термодинамических характеристик реакции  $2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
42. Изменяется ли, и если «да», то как, ЭДС гальванического элемента, который в условиях обратимости работает с выделением тепла?
43. Приведите 2-3 примера гальванических элементов, которые могут быть использованы для определения pH раствора соляной кислоты. Какой электрод Вы порекомендуете использовать в качестве электрода сравнения?
44. Приведите примеры гальванических элементов, которые могут быть использованы для определения произведения растворимости  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Запишите выражения для ЭДС этих элементов таким образом, чтобы они включали в себя ПР указанных солей.
45. Каким образом, используя методику измерения ЭДС гальванических элементов, можно определить среднюю ионную активность в растворах  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{KCl}$ ? Предложите соответствующие гальванические элементы.



46. Расскажите об определении с помощью метода измерения ЭДС средних ионных коэффициентов активности.
47. Можно ли методом ЭДС определить константу равновесия химической реакции? Ответ поясните на примере реакции  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{+}$ .
48. Какого типа гальванические элементы (химические, концентрационные) обычно используются для определения чисел переноса ионов в растворе? Предложите гальванический элемент для определения чисел переноса ионов в растворе нитрата серебра и поясните методику расчета.
49. Каким образом, основываясь на данных метода ЭДС, можно определить величину диффузионного потенциала?
50. Каким образом величина диффузионного потенциала сказывается на значении ЭДС гальванического элемента?

#### **МОДУЛЬ 4. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**Двойной электрический слой на границе электрод-электролит.** Причины возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Электрокапиллярные и электрокинетические явления. Уравнения Липпмана. Потенциал нулевого заряда и его экспериментальное определение. Емкость двойного электрического слоя. Идеально поляризуемый электрод. Модели строения двойного электрического слоя: теории Гельмгольца, Гуи-Чепмена и Штерна.

**Литература:** [1] 163-180, 185-200; [2] 142-168; [3] 56-69

**Основы электрохимической кинетики.** Стадии электродного процесса. Электродное перенапряжение. Катодное восстановление водорода. Основные положения теории замедленного разряда. Плотность тока как мера скорости электродного процесса. Уравнение Тафеля. Вывод основного уравнения теории замедленного разряда. Ток обмена и его определение. Концентрационная поляризация. Механизмы массопереноса. Три основных уравнения диффузионной кинетики и их использование. Поляризационные кривые. Электрохимическая коррозия и способы защиты от коррозии.

**Литература:** [1] 201-208, 212-227, 251-259; [2] 169-177, 179-191, 209-216

#### **Вопросы для самоконтроля к модулю 4**

1. Какие экспериментальные результаты служат доказательством существования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе «электрод-электролит»?
2. Перечислите, и кратко охарактеризуйте известные Вам электрокинетические и электрокапиллярные явления.
3. Что понимают под поверхностным натяжением и какова его природа? В каких единицах измеряется эта величина?
4. Опишите устройство капиллярного электрометра Липпмана. С какой целью применяют этот прибор?
5. Изобразите типичную электрокапиллярную кривую и запишите описывающее ее I-е уравнение Липпмана. Как, основываясь на этом уравнении, можно показать изменение знака заряда поверхности электрода?
6. Почему в среде поверхностно-активных электролитов максимум электрокапиллярных кривых сдвигается в сторону отрицательных потенциалов?
7. Что такое «потенциал нулевого заряда»? Как его можно определить? Можно ли утверждать, что при потенциале нулевого заряда ДЭС на границе «электрод-электролит» отсутствует?

8. Как, на основании I-го уравнения Липпмана можно определить емкость двойного электрического слоя? Запишите II-е уравнение Липпмана и изобразите типичную кривую зависимости емкости ДЭС от потенциала поверхности электрода.
9. Что понимают под термином «идеально поляризуемый электрод»? Почему при экспериментальном определении потенциала нулевого заряда на основании I I-го уравнения Липпмана важно, чтобы электрод по свойствам приближался к идеально поляризуемому?
10. Каково строение ДЭС по Гельмгольцу, Гуи-Чепмену и Штерну?
11. Изобразите графически зависимость потенциала электрода от расстояния от границы раздела «электрод-электролит» для различных моделей строения ДЭС.
12. Какая из теорий строения ДЭС учитывает возможность специфической адсорбции ионов на поверхности электрода?
13. Каким образом можно объяснить возможную перезарядку поверхности электрода с точки зрения современных представлений о строении ДЭС?
14. Изобразите зависимость потенциала электрода как функцию расстояния от границы раздела фаз в случае специфической адсорбции катионов и анионов на положительно заряженной поверхности.
15. Влияет ли концентрация электролита на строение и свойства ДЭС?
16. В чем состоят сходство и различие в протекании электрохимической реакции и обычной гетерогенной реакции на границе раздела фаз? Какая величина является мерой скорости электрохимической реакции?
17. Почему реальный КПД электрохимических систем всегда меньше единицы?
18. Что понимают под поляризацией электрода? Какова природа этого явления?
19. Поясните смысл терминов «концентрационная поляризация» и «электродное перенапряжение». Какая из стадий электрохимического процесса является лимитирующей в первом и втором случаях?
20. Какие стадии можно выделить в процессе катодного восстановления водорода? Какая из них является лимитирующей?
21. Может ли, и если «да», то каким образом, специфическая адсорбция ионов на поверхности электрода сказываться на величине электродного перенапряжения?
22. Запишите уравнение Тафеля и поясните смысл входящих в него параметров. Как экспериментально можно определить значения постоянных в уравнении Тафеля?
23. Запишите и проанализируйте основное уравнение теории замедленного разряда для случаев малой и высокой поляризации. В каком случае уравнение совпадает по форме с уравнением Тафеля?
24. Что понимают под термином «ток обмена»?
25. Чему равны ток обмена и величина электродного перенапряжения для идеально поляризуемого электрода?
26. Изобразите графически типичный вид поляризационной кривой и поясните, как на основании этой кривой может быть экспериментально определен ток обмена.
27. К какому типу электрода - идеально поляризуемый или идеально неполяризуемый - должен приближаться по свойствам электрод сравнения?
28. Что понимают под безактивационным и безбарьерным режимом протекания электрохимического процесса?
29. Какие основные механизмы массопереноса вещества к поверхности электрода Вам известны, и какой из них является основной причиной концентрационной поляризации электродов?
30. Запишите первое уравнение диффузионной кинетики. От каких факторов, согласно этому уравнению, зависит скорость электрохимической реакции на поверхности электрода?

31. Получите и запишите второе основное уравнение диффузионной кинетики. С чем, согласно этому уравнению, связано изменение потенциала электрода при наличии концентрационной поляризации?
32. Запишите уравнение, описывающее изменение во времени концентрации окисленной или восстановленной формы соединения в приэлектродном пространстве (третье уравнение диффузионной кинетики).
33. Изобразите графически поляризационную кривую, и поясните, с применением основных уравнений диффузионной кинетики, при каких условиях будет достигаться предельное значение диффузионного тока.
34. Что Вам известно об электрохимической коррозии металлов? Почему чистые металлы, как правило, более устойчивы к коррозии, чем металлы, содержащие примеси?
35. Какими способами можно защитить металл от коррозии? Охарактеризуйте более подробно способ катодной поляризации металла.

## **ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

### **Основная**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа. 1987. 295 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа. 1978. 239 с.
3. Физическая химия. Под ред. Краснова. т.2, М.: Высшая школа. 2001. 319 с.

### **Дополнительная**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983. 416 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975. 560 с.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1978. 400 с.
4. Физическая химия в вопросах и ответах. Под ред. Топчиевой К.В., Федорович Н.Ф. М.: МГУ. 1981. 264 с.

## **ТЕМАТИКА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

### **РАЗДЕЛ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»**

1. Уравнения состояния идеальных и реальных газов.
2. Первый закон термодинамики.
3. Энтальпия, теплоемкость, адиабатическое расширение газов.
4. Термохимические расчеты.
5. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в необратимых процессах. Абсолютная энтропия.
6. Характеристические функции.
7. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.
8. Термодинамика растворов. Коллигативные свойства растворов. Активность.
9. Растворимость газов и твердых тел в жидкостях.
10. Химические равновесия. Расчет констант равновесия по таблицам стандартных значений термодинамических функций.
11. Термодинамика реальных газов. Химические равновесия в реальных системах

### **Контрольные работы**

Контрольная работа №1: Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Первый закон термодинамики и его приложения.

Контрольная работа №2: Второй закон термодинамики. Характеристические функции. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Контрольная работа №3: Химические равновесия Термодинамика реальных газов.

## **РАЗДЕЛЫ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ», «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

1. Основные понятия химической кинетики. Расчет скорости и константы скорости по экспериментальным данным.
2. Методы определения порядка реакции.
3. Кинетические особенности сложных (обратимых, параллельных, последовательных) реакций.
4. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса .
5. Теория активных соударений.
6. Теория активированного комплекса.
7. Термодинамический аспект теории активированного комплекса.
8. Электролиз, законы Фарадея.
9. Теория электролитической диссоциации. Электропроводность растворов электролитов. Закон Кольрауша.
10. Числа переноса и методы их определения.
11. ЭДС электрохимической цепи. Измерение ЭДС как метод электрохимического анализа.
12. Термодинамика электрохимических цепей.

### **Контрольные работы**

Контрольная работа №1: Кинетика простых и сложных реакций в статических условиях. Зависимость скорости реакции от температуры.

Контрольная работа №2: Теории химической кинетики. Термодинамический аспект теории активированного комплекса.

Контрольная работа №3: Неравновесные явления в растворах электролитов.

Контрольная работа №4: Электродные равновесия. Термодинамика электрохимических цепей.

## **ПЕРЕЧЕНЬ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО КУРСУ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

### **РАЗДЕЛ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»**

1. Определение теплоты растворения неорганических соединений.
2. Определение теплоты ионизации воды.
3. Определение теплоты образования твердых растворов.
4. Определение теплоты образования кристаллогидратов.
5. Определение дифференциальной теплоты растворения соли.
6. Определение давления насыщенного пара и энтропии испарения индивидуальных жидкостей статическим методом.
7. Определение давления пара и теплоты сублимации иода методом потока.
8. Исследование кристаллизации легкоплавких систем методом термического анализа. Построение диаграмм плавкости.
9. Построение изотермы взаимной растворимости в трехкомпонентной системе.
10. Определение молекулярного веса вещества криоскопическим методом.

11. Определение изотонического коэффициента и константы диссоциации слабого электролита криоскопическим методом.
12. Определение константы равновесия реакции взаимодействия салициловой кислоты с хлорным железом оптическим методом.
13. Определение константы равновесия и энтальпии реакции взаимодействия хлорного железа с иодистым калием с использованием методов химического анализа..
14. Определение энтальпии реакции взаимодействия хлорного железа с иодистым калием. по температурной зависимости константы равновесия.
15. Определение энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции, протекающей в гальваническом элементе.

## РАЗДЕЛЫ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ», «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

1. Определение порядка реакции окисления иодид-ионов ионами трехвалентного железа дифференциальным методом Вант-Гоффа.
2. Определение константы скорости инверсии тростникового сахара оптическим методом
  - а). Определение константы скорости реакции в присутствии сильной или/и слабой кислоты.
  - б). Определение температурной зависимости константы скорости реакции и энергии активации процесса. Расчет температурного коэффициента реакции
  - в). Изучение зависимости скорости реакции от концентрации катализатора.
 Определение порядка реакции по катализатору и сахарозе.
3. Иодирование ацетона в кислой среде с использованием методов химического анализа.
  - а). Изучение зависимости константы скорости от начальной концентрации катализатора. Определение порядка реакции по катализатору
  - б). Изучение первичного солевого эффекта
  - в). Изучение вторичного солевого эффекта
  - г). Изучение температурной зависимости скорости реакции и определение энергии активации процесса
4. Кинетика каталитического разложение перекиси водорода газометрическим методом.
  - а). Определение константы скорости гомогенно-каталитического процесса в присутствии ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
  - б). Определение константы скорости гомогенно-каталитического процесса в присутствии  $\text{SiSO}_4$
  - в). Изучение зависимости скорости реакции от концентрации катализатора определение порядка реакции по катализатору
  - г). Изучение температурной зависимости константы скорости и определение энергии активации реакции
5. Изучение кинетики реакции омыления эфира методом измерения проводимости
  - а). Изучение кинетики омыления эфира при заданной температуре в присутствии различных щелочей. Расчет константы скорости процесса
  - б). Изучение кинетики омыления эфира щелочью при различных температурах. Расчет энергии активации процесса
6. Изучение кинетики разложения мурексида в кислой среде фотокалориметрическим методом.
  - а). Изучение кинетики разложения мурексида в присутствии сильной и/или слабой кислоты
  - б). Изучение зависимости константы скорости реакции от концентрации ионов водорода и определение порядка реакции по катализатору
  - в). Определение степени и константы диссоциации слабой кислоты на основании данных по кинетике разложения мурексида в кислой сред

7. Измерение электропроводности электролитов различной природы
  - а). Изучение зависимости удельной и эквивалентной проводимости сильного (или слабого) электролита от концентрации при заданной температуре. Расчет коэффициента электропроводности сильного электролита (или степени и константы диссоциации слабого электролита)
  - б). Изучение зависимости удельной и эквивалентной электропроводности сильного или слабого электролита заданной концентрации от температуры. Вычисление температурного коэффициента электропроводности
  - в). Определение степени и константы диссоциации слабого электролита заданной концентрации при различных температурах. Расчет энтальпии диссоциации слабого электролита
8. Определение растворимости и произведения растворимости труднорастворимой соли методом измерения электропроводности
9. Кондуктометрическое титрование
10. Определение чисел переноса ионов
  - а). Определение чисел переноса ионов в растворе серной кислоты (или смеси  $\text{SiSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) методом Гитторфа
  - б). Определение чисел переноса ионов в растворе  $\text{AgNO}_3$  методом измерения ЭДС концентрационных гальванических элементов
11. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля и определение потенциала отдельных электродов.
12. Определение стандартного потенциала окислительно-восстановительного ферро-ферри электрода и константы равновесия между окисленной и восстановленной формами
  - а). Измерение потенциала ферро-ферри электрода при различных соотношениях концентрации окисленной и восстановленной формы в растворе. Вычисление константы равновесия.
  - б). Изучение влияния концентрации различных комплексообразующих добавок на потенциал ферро-ферри электрода
13. Измерение температурного коэффициента ЭДС гальванического элемента и расчет термодинамических параметров потенциалобразующей реакции
14. Определение произведения растворимости труднорастворимого соединений серебра методом измерения ЭДС гальванических элементов
15. Определение рН раствора с помощью хингидронного электрода. Определение буферной емкости ацетатного буфера
16. Определение среднего ионного коэффициента активности в растворе  $\text{HCl}$  методом измерения ЭДС
18. Определение кинетических параметров реакции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на платиновом электроде
19. Исследование кинетических параметров электродов никель-водородного аккумулятора

### **Работы, выполняемые с использованием персонального компьютера**

1. Моделирование лабораторной работы «Кинетика гидролиза малахитового зеленого. Влияние ионной силы раствора на скорость гидролиза».
2. Комплект обучающе-контролирующих программ к лабораторному практикуму по разделу «Химическая кинетика и катализ».
  - а). Определение порядка химической реакции.
  - б). Определение константы скорости инверсии тростникового сахара
  - в). Кинетика иодирования ацетона в кислой среде
  - г). Кинетика каталитического разложения перекиси водорода
  - д). Кинетика разложения мурексида в кислой среде

## **ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ-ЗАДАНИЙ ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОЛЛОКВИУМОВ**

### **Первый закон термодинамики и термохимия**

1. Какие из указанных величин являются функциями состояния или функциями процесса :  $W$ ,  $U$ ,  $\rho$ , (плотность),  $C$  (теплоемкость),  $Q$ ,  $C_p$ ,  $T$ ,  $S$  ?
2. Теплоемкость твердых тел, теории Эйнштейна, Дебая, эмпирические соотношения и правила.
3. Вычислить  $\Delta_r H^0(1000)$  реакции  $C_2H_5OH(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$  используя  $H^0(1000) - H^0(0)$ .
4. Стандартное состояние вещества и стандартные условия.
5. Вывести уравнения адиабат идеального газа.

### **Второй закон термодинамики. Характеристические функции**

1. Математическая запись 11 закона термодинамики для изолированных и закрытых систем в обратимых и необратимых процессах. Как определяется энтропия в термодинамике и статистической физике?
2. Внутренняя энергия как характеристическая функция. Доказательство закона Джоуля. Внутреннее давление идеальных и реальных газов, конденсированных веществ.
3. Условие равновесия фаз в однокомпонентных системах, уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
4. Тождественны ли понятия адиабатический и изотропный процесс?
5. Определите знаки  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  при изотермическом сжатии идеального газа.

### **Термодинамика растворов**

1. Дайте определение парциальных молярных величин. Какие аналитические и графические методы определения парциальных молярных величин Вам известны?
2. Какие растворы называются идеальными (совершенными)? Докажите закон Генри.
3. При каких условиях разделение жидкостей путем перегонки будет наиболее эффективно?
4. В каком соотношении находятся величины химических потенциалов компонента в ненасыщенном, насыщенном и пересыщенном растворах ?
5. Какие свойства растворов называют коллигативными ? Какие ограничения принимаются при их выводе.

### **Химические равновесия**

1. Что понимают под химическим сродством, как оно определяется по де Донде-Пригожину?
2. Приведите термодинамический вывод закона действующих масс.
3. Какие проблемы возникают при вычислении термодинамических свойств реальных газов, в чем состоит формализм Льюиса?
4. Какими данными необходимо располагать для расчета термодинамической константы равновесия по методу Темкина-Шварцмана и приведенной энергии Гиббса?
5. В чем особенность гетерогенных реакций с конденсированными фазами постоянного состава?

### **Элементы статистической термодинамики**

1. Сформулируйте основные постулаты статистической термодинамики. На основании каких теорем они сформулированы?
2. Дайте определение статистического ансамбля. Какие ансамбли используются в статистической термодинамике?
3. Чем отличается каноническое распределение Гиббса по квантовым состояниям от распределения по уровням энергии?
4. Получите выражение для колебательной суммы по состояниям. Какие допущения приняты при этом?
5. Запишите формулу и закон распределения Больцмана. В чем состоит статистический характер второго закона термодинамики?

### **Формальная кинетика. Зависимость скорости реакции от температуры**

1. Реакция  $A \rightarrow (k_1)B$  является реакцией первого порядка. Получите выражения, описывающие изменение во времени концентрации веществ А и В. Изобразите соответствующие кинетические кривые.
2. Как следует спланировать эксперимент для определения
  - а) временного
  - б) концентрационного
 порядка по ионам железа в реакции  $Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + 1/2 I_2$ ?
3. Рассмотрите кинетику протекания реакции типа  $A \rightarrow B$  в реакторе идеального смешения и покажите, что при установившемся режиме скорость реакции остается постоянной во времени. Как рассчитать скорость подачи реагентов, обеспечивающую заданный выход продукта реакции?
4. Получите уравнение, связывающее значения  $E_{эф.}$ ,  $E_1$  и  $E_2$  для параллельной реакции  $A \rightarrow (k_1, E_1)B$ ;  $A \rightarrow (k_2, E_2)C$ .

### **Теории химической кинетики. Кинетика отдельных типов реакций**

1. Основные законы фотохимии. Понятие квантового выхода. Кинетика фотохимических процессов на примере флуоресценции
2. Дайте определение понятию «эффективный диаметр столкновения». Какие способы экспериментального определения этой характеристики Вам известны?
3. Каким образом (количественно) общее число двойных соударений зависит от температуры и давления?
4. Каков механизм протекания бимолекулярной реакции согласно ТАК? Запишите выражение для расчета константы скорости через статистические суммы по состояниям.

### **Катализ. Неравновесные явления в растворах электролитов**

1. Реакция  $A \rightarrow B + C$  является автокаталитической (роль катализатора играет вещество В). Получите дифференциальное уравнение для скорости реакции и изобразите кинетические кривые, характеризующие изменение во времени концентрации веществ А и С.
2. Что понимают под терминами «общий кислотный катализ»(1) и «специфический кислотный катализ»(2)? Каков механизм этих процессов? Приведите примеры веществ, в присутствии которых реакции кислотно-основного катализа пойдут по механизмам (1) и (2).
3. Каковы причины диффузии и миграции ионов в растворе? Что такое поток диффузии и поток миграции и какими данными необходимо располагать, чтобы рассчитать эти характеристики для отдельного иона?
4. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении в растворе  $CH_3COOH$  в 1.5 раза больше, чем соответствующая величина в растворе  $NH_4OH$ . Раствор  $CH_3COOH$  концентрации 0,1 Н и раствор  $NH_4OH$  концентрации 0,05 Н имеют одинаковую



эквивалентную электропроводность. Как соотносятся между собой степени диссоциации этих электролитов?

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

1. Получите термодинамические выражения для равновесного скачка потенциала на границах раздела фаз «металл-металл» и «металл-раствор». Поясните термины «гальванический потенциал» и «вольта-потенциал».
2. Как изменяются потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления соответственно водорода и хлора? Почему?
3. На конкретном примере (по Вашему выбору) получите основное выражение, описывающее термодинамику гальванического элемента. Рассмотрите возможности применения метода измерения ЭДС гальванических элементов для определения рН и ПР труднорастворимых соединений
4. К какому типу элементов (концентрационный, химический, с переносом, без переноса) относится элемент Вестона? Запишите реакции на электродах и суммарную потенциалобразующую реакцию.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Развернутая программа курса «Физическая химия» .....	3
Раздел «Химическая термодинамика».....	3
Раздел «Химическая кинетика и катализ».....	19
Раздел «Электрохимия».....	33
2. Тематика практических занятий по физической химии.....	43
3. Перечень лабораторных работ по курсу физическая химия .....	44
4. Примеры билетов-заданий для теоретических коллоквиумов.....	46