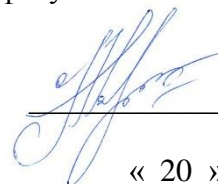


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра общей и физической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 20 » мая 2021 г.

**Рабочая программа дисциплины
«Физическая химия»**

Направление подготовки
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль)
«Физическая химия»

Прием 2021 г.

Форма обучения очная

Программа рассмотрена
на заседании кафедры общей и физической химии
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Зав. кафедрой  Е.М. Плисс

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины «Физическая химия» является формирование у обучающихся представлений об основных понятиях и законах таких областей физической химии как строение вещества, химическая термодинамика, химическая кинетика.

2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Дисциплина «Физическая химия» является обязательной дисциплиной вариативной части (код в учебном плане Б1.В.ОД.1). Данная дисциплина направлена на подготовку к сдаче кандидатского экзамена по научной специальности 02.00.04 «Физическая химия».

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Профессиональные компетенции:

- способностью творчески использовать в научной и производственно технологической деятельности фундаментальные знания по физической химии, применять методические навыки исследования механизмов химических реакций с использованием современной аппаратуры и вычислительных средств (ПК-1).
- способностью оформлять результаты своей научно-исследовательской деятельности в форме НКР по научной специальности 02.00.04 Физическая химия (ПК-4)

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК-1	Знать: – теоретические основы физической химии и способы их использования при решении конкретных химических задач; – методы исследования строения, физико-химических свойств и реакционной способности, а также оборудование и приборы проведения таких исследований; Уметь: – применять законы физической химии к решению задач, в том числе по смежным химическим дисциплинам; – планировать и проводить эксперимент по исследованию закономерностей химических процессов с использованием	1. Имеет общее представление о закономерностях протекания химических процессов, может использовать их при решении конкретных практических задач. 2. Имеет общее представление об основных физических методах исследования в химии и областях их применения. 3. Умеет применять законы физической химии к решению базовых задач. 4. Умеет	1. Знает закономерности протекания химических процессов, но допускает отдельные неточности при их формулировке и оценке условий применимости этих закономерностей при решении конкретных химических задач. 2. Знает основные физические методы исследования в химии, способен предложить метод исследования для конкретной задачи. 3. Умеет применять законы физической химии к решению задач по	1. Знает закономерности протекания химических процессов с участием веществ различной природы, способы их применения при решении практических задач. 2. Знает основные физические методы исследования в химии, способен предложить метод исследования для конкретной задачи и разработать методику проведения соответствующего эксперимента. 3. Умеет применять законы физической химии к решению задач по смежным химическим дисциплинам и может выбирать конкретные

	<p>методов физической химии.</p> <p>Владеть: – основами математического аппарата, применяемого для описания физической химии; – навыками проведения теоретического исследования в различных областях физической химии; – навыками критического анализа и оценки современных научных достижений и результатов деятельности по решению исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях.</p>	<p>планировать и проводить эксперимент по исследованию закономерностей химических процессов, используя литературные методики.</p> <p>5. Владеет основами математического аппарата, применяемого для описания физической химии, способен выводить базовые уравнения.</p> <p>6. Владеет базовыми навыками проведения теоретического исследования, в том числе с использованием методов квантовой химии.</p> <p>7. Владеет базовыми навыками анализа научной литературы и систематизации данных по поставленной проблеме.</p>	<p>физической химии и смежным дисциплинам.</p> <p>4. Умеет самостоятельно планировать и проводить эксперимент по литературной методике (модифицируя ее при необходимости), а также анализировать его результаты.</p> <p>5. Владеет математическим аппаратом, применяемым для описания физической химии, способен выводить уравнения, необходимые для решения сложных задач.</p> <p>6. Владеет навыками проведения теоретического исследования, способен осуществлять квантово-химические расчеты.</p> <p>7. Владеет навыками анализа научной литературы и систематизации данных по поставленной проблеме, способен использовать результаты анализа при планировании собственного эксперимента.</p>	<p>подходы, законы и уравнения физической химии при решении нетривиальных задач.</p> <p>4. Умеет самостоятельно планировать и проводить эксперимент по литературной или составленной методике, а также анализировать и обобщать его результаты.</p> <p>5. В совершенстве владеет математическим аппаратом, применяемым для описания физической химии, способен решать нетривиальные задачи, в том числе с решением систем дифференциальных уравнений.</p> <p>6. Владеет навыками проведения теоретического исследования и осуществления сложных квантово-химических расчетов, способен их применять для решения нетривиальных задач.</p> <p>7. Способен провести анализ научно-технической информации по физической химии и интерпретировать результаты исследований с привлечением сведений из традиционных и новых разделов химии.</p>
--	--	--	--	--

ПК-4	<p>Знать: – нормативные требования, предъявляемые к НКР</p> <p>Уметь: – производить отбор материала для написания литературного обзора по теме НКР</p> <p>Владеть: – навыками написания отдельных разделов НКР</p>	<p>1. Имеет общее представление о структуре НКР.</p> <p>2. Умеет производить поиск статей и других источников информации по теме НКР, испытывает затруднения при отборе материала из данных источников для написания литературного обзора.</p> <p>3. Владеет ограниченными навыками написания отдельных разделов НКР, обращается за помощью к научному руководителю.</p>	<p>1. Знает основные структурные элементы НКР и требования, предъявляемые к их оформлению.</p> <p>2. Умеет производить поиск статей и других источников информации по теме НКР, в отдельных случаях испытывает затруднения при отборе материала (избыточное или недостаточное представление информации).</p> <p>3. Владеет навыками написания отдельных разделов НКР, обращаясь в отдельных случаях за консультацией к научному руководителю.</p>	<p>1. Знает структуру НКР и предъявляемые к ней требования в соответствии с паспортом научной специальности и положением о присуждении ученых степеней.</p> <p>2. Умеет производить поиск статей и других источников информации по теме НКР и производить отбор материала из них для написания литературного обзора.</p> <p>3. Владеет навыками написания отдельных разделов НКР, осуществляя данный процесс самостоятельно.</p>
------	---	--	---	--

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 6 зач. ед., 216 акад.ч.

Дисциплина изучается в течение четырех семестров. Формой итоговой промежуточной аттестации по дисциплине в последнем семестре ее изучения является кандидатский экзамен.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Строение вещества	2	4					
1.	Основы классической теории химического строения	2				0,5	4	Собеседование
2.	Физические основы учения о строении молекул	2	1			0,5	18	Собеседование
3.	Симметрия молекулярных	2	0,5				8	Собеседование

	систем							
4.	Электрические и магнитные свойства	2	0,5				6	Собеседование
5.	Межмолекулярные взаимодействия	2	0,5				4	Собеседование
6.	Основные результаты и закономерности в строении молекул	2	0,5				7	Собеседование
7.	Строение конденсированных фаз	2	1			0,5	15	Собеседование
8.	Поверхность конденсированных фаз.	2				0,5	4	Собеседование
	Итого за семестр		4			2	66	Зачет
II.	Химическая термодинамика	3-4						
1.	Основные понятия и законы термодинамики	3	2				14	Собеседование
2.	Элементы статистической термодинамики	3	1,5				12	Собеседование
3.	Элементы термодинамики необратимых процессов	3	0,5				6	Собеседование
	Итого за семестр		4				32	Зачет
4.	Растворы. Фазовые равновесия	4	2			1	12	Собеседование
5.	Адсорбция и поверхностные явления	4	1			0,5	8	Собеседование
6.	Электрохимические процессы	4	1			0,5	10	Собеседование
	Итого за семестр		4			2	30	Зачет
III.	Кинетика химических реакций	5						
1.	Химическая кинетика	5	2,5			1	32	Собеседование
2.	Катализ	5	1,5			0,5	24	Собеседование
3.	Физическая химия как научная специальность	5				0,5	10	Собеседование
	Итого за семестр		4			2	66	Экзамен
	Всего		16			6	194	

Содержание разделов дисциплины

I. Строение вещества

1. Основы классической теории химического строения. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

2. Физические основы учения о строении молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

3. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

4. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

5. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

6. Основные результаты и закономерности в строении молекул. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

7. Строение конденсированных фаз. Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

8. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

II. Химическая термодинамика

Основные понятия и законы термодинамики

1. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

2. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

3. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

4. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

Элементы статистической термодинамики

5. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем.

Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Элементы термодинамики необратимых процессов

6. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энскога.

Растворы. Фазовые равновесия

7. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

8. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Адсорбция и поверхностные явления

9. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

10. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

Электрохимические процессы

11. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

III. Кинетика химических реакций

Химическая кинетика

1. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

2. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

3. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

5. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы

скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

6. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

7. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Электрокаплярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Катализ

8. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

9. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

10. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

11. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основные промышленные каталитические процессы.

5. Образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Академическая лекция (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Требования к академической лекции: современный научный уровень и насыщенная информативность, убедительная аргументация, доступная и понятная речь, четкая структура и логика, наличие ярких примеров, научных доказательств, обоснований, фактов.

6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).

При преподавании дисциплины используются операционные системы семейства Microsoft Windows не ниже версии 7, офисный пакет семейства Microsoft office, кроссплатформенный свободно распространяемый офисный пакет LibreOffice.

В образовательном процессе используются:

- для формирования текстов материалов для промежуточной и текущей аттестации – программы Microsoft Office;
- для поиска учебной литературы библиотеки ЯрГУ – Автоматизированная библиотечная информационная система "БУКИ-NEXT" (АБИС "Буки-Next").

Перечень современных профессиональных баз данных, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине:

1. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. База данных содержит информацию о термодинамических свойствах веществ, спектрах, константах двухатомных молекул и т.п.
2. NIST Chemical Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в газовой фазе.
3. NIST Solution Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/solution/>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в жидкой фазе.

7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых для освоения дисциплины

а) основная литература

1. Казин, В. Н. Физическая химия : учебное пособие для вузов / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 182 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-11119-4. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. <https://urait.ru/bcode/475407>.
2. Артемов А. В. Физическая химия: учебник для вузов. / А. В. Артемов – М.: Академия, 2013. – 284 с.
http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1451168&cat_cd=YARSU
3. Черепанов, В. А. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 130 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-10878-1. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/473812>

б) дополнительная литература

1. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики: учебник для вузов. / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре; М-во высш. и сред. спец. образования СССР – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1823819&cat_cd=YARSU
2. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для вузов / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 259 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-06719-4. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/473081>
3. Решение задач по физической химии: метод. указания. / сост. А. М. Гробов, Е. М. Плисс, А. В. Сирик, И. В. Тихонов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та – Ярославль: ЯрГУ, 2010. – 45 с.

<http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20100309.pdf>

4. Формальная кинетика: метод. указания. / сост. Е. М. Плисс, А. М. Гробов, А. В. Сирик, И. В. Тихонов, А. И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та – Ярославль: Б.и., 2009. – 54 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20090308.pdf>

5. Тихонов И. В. Химическая кинетика [Электронный ресурс]: практикум. / И. В. Тихонов, А. В. Сирик, А. М. Гробов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова – Ярославль: ЯрГУ, 2020. – 48 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20200303.pdf>

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных, в том числе международным реферативным базам данных научных изданий, и информационным справочным системам: реферативные базы данных Web of Science, Scopus; научная электронная библиотека eLIBRARY.RU; электронно-библиотечные системы Юрайт, Проспект, издательства «ЛАНЬ»; базы данных Polpred.com, «Диссертации РГБ (авторефераты)», ProQuest Dissertations and Theses Global; электронные коллекции Springer; издательство Elsevier на платформе ScienceDirect; журналы Science (The American Association for the Advancement of Science (AAAS), Nature Publishing Group, Американского химического общества Core Package Web Edition (American Chemical Society – ACS) и др.) http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net_res.php

8. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав специальные помещения:

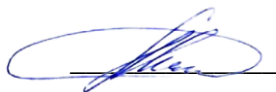
- учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования.

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду организации.

Число посадочных мест в лекционной аудитории больше либо равно списочному составу потока обучающихся.

Автор:

Профессор, зав. кафедрой
общей и физической химии, д.х.н.



Плисс Е.М.

**Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации
аспирантов по дисциплине**

**1. Типовые контрольные задания или иные материалы,
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,
характеризующих этапы формирования компетенций**

1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

Список вопросов к зачету (2 семестр)

1. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.
2. Физические основы учения о строении молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
3. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.
4. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
5. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.
6. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда.
7. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
8. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
9. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.
10. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.
11. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.
12. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

13. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.
14. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.
15. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
16. Основные результаты и закономерности в строении молекул. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.
17. Структурная классификация конденсированных фаз. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
18. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
19. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.
20. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
21. Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.
22. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).
23. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

Список вопросов к зачету (4 семестр)

1. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля.
2. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
3. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления.
4. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
5. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

6. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
7. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
8. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
9. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
10. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.
11. Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
12. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.
13. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
14. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).
15. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов.
16. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
17. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи.
18. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
19. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша.
20. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Список вопросов к экзамену

1. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.
2. Физические основы учения о строении молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
3. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

4. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
5. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.
6. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда.
7. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
8. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
9. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.
10. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.
11. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.
12. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.
13. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.
14. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.
15. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
16. Основные результаты и закономерности в строении молекул. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.
17. Структурная классификация конденсированных фаз. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
18. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
19. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

20. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
21. Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.
22. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).
23. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.
24. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.
25. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
26. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.
27. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.
28. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.
29. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.
30. Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.
31. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и

- неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.
32. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энскога.
 33. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
 34. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
 35. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
 36. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
 37. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
 38. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента. Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
 39. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.
 40. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).
 41. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

42. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
43. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.
44. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.
45. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.
46. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.
47. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).
48. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.
49. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
50. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.
51. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
52. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.
53. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма. Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.
54. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения

- двойного слоя. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.
55. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
 56. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
 57. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
 58. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

Правила выставления оценки на зачете

Устный ответ на зачете оценивается по двухбалльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;
- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов по вопросу билета;
- логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ иллюстрируется примерами, в том числе из собственной практики;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию.

Отметка «не зачтено» ставится, если:

- обнаружено незнание или непонимание аспирантом сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов билета не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию экзамена аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов.

Правила выставления оценки на экзамене

Экзамен по дисциплине проводится в форме кандидатского экзамена. Оценка ответов обучающихся проводится в соответствии с представленными ниже критериями.

Показатели	Критерии
Ответы по вопросам билета	<ul style="list-style-type: none"> - содержание ответа соответствует поставленному вопросу; - раскрываются наиболее значимые факты, научные положения;

	- соблюдается логическая последовательность в изложении материала
Ответы на дополнительные вопросы	- содержание ответа соответствует поставленному вопросу; - раскрываются наиболее значимые факты, научные положения; - соблюдается логическая последовательность в изложении материала

Шкала оценивания: 0 баллов – полное отсутствие критерия; 1 балл – частичное выполнение критерия; 2 балла – полное выполнение критерия

Оценка проставляется по количеству набранных баллов:
 менее 60% от максимально возможного количества баллов – неудовлетворительно,
 60-75% от максимально возможного количества баллов – удовлетворительно,
 76-85% от максимально возможного количества баллов – хорошо,
 86-100% от максимально возможного количества баллов – отлично.

1.2 Контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущей аттестации

Проверка усвоения материала и контроль выполнения заданий для самостоятельной работы осуществляется в форме собеседования.

Задания для самостоятельной работы (2 семестр)

Задания по теме № 1 «Основы классической теории химического строения»

1. Назовите основные положения классической теории химического строения. Назовите существующие виды формул молекул, укажите их достоинства и недостатки с точки зрения однозначности, удобства поиска и индексирования. В чем различие между структурной формулой и графом молекулы?

2. Назовите виды изомерии, приведите примеры соответствующих изомеров. Как проявляются различия в строении изомеров в физических и химических свойствах молекул?

3. Какие конформации молекул существуют? Приведите примеры различных конформаций этана, бутана, циклогексана, метилгидроксиламина.

Задания по теме № 2 «Физические основы учения о строении молекул»

1. Назовите принципы, лежащие в основе построения механической модели молекулы. Какие виды потенциалов парных взаимодействий используются в молекулярной механике? Назовите основные достоинства и недостатки методов молекулярной механики и молекулярной динамики, укажите различия между данными методами и области их применения.

2. Какие постулаты лежат в основе квантовой механики? Как используются методы квантовой механики для описания строения молекул? Какие составляющие входят в гамильтониан молекулы? Как упрощается гамильтониан при использовании адиабатического приближения?

3. Что такое поверхность потенциальной энергии (ППЭ)? Какова размерность ППЭ? Какой вид имеет простейшая ППЭ для двухатомной молекулы? Назовите основные точки на ППЭ, имеющие значение для химии.

4. Каким точкам на ППЭ соответствуют: равновесная конфигурация молекулы, структурные изомеры молекулы, заслоненная конформация этана, переходное состояние химической реакции?

5. Какие существуют виды колебаний в молекулах? Какое приближение используется для описания колебательного движения в молекулах? Что такое колебательные уровни молекул и энергия нулевых колебаний? Как учитываются эти величины при квантово-химическом расчете энтальпий реакций? В чем состоит особенность математического описания колебаний с большой амплитудой?

6. Какое приближение используется для описания вращения молекул? Назовите типы молекулярных волчков. Как экспериментально обнаружить существование вращательных уровней энергии?

7. Назовите правила заполнения атомных орбиталей электронами. От каких квантовых чисел зависит энергия электронов в атомах водорода и кислорода? Приведите устойчивые термы атомов натрия и углерода.

8. В основе каких методов квантовой химии лежит одноэлектронное приближение? Назовите преимущества, недостатки данного приближения и пределы его применимости. Что такое электронная корреляция? Какие методы используются для ее учета? При расчете каких свойств молекулы обязательно необходим учет электронной корреляции?

9. Назовите сходства и различия между атомными и молекулярными орбиталями. Приведите примеры корреляционных орбитальных диаграмм для молекул водорода, азота, кислорода, иона OH^- . Как можно оценить потенциал ионизации молекулы, зная энергии молекулярных орбиталей?

10. Что такое электронная плотность с точки зрения квантовой химии? Приведите примеры симметричного и несимметричного распределения электронной плотности в двухатомных молекулах. Каким параметром определяется способность атома оттягивать на себя электронную плотность?

11. Назовите основные индексы реакционной способности молекул. Приведите примеры зарядово и орбитально контролируемых реакций.

Задания по теме № 3 «Симметрия молекулярных систем»

1. Назовите основные элементы симметрии. Приведите примеры точечных групп симметрии. К каким группам симметрии относятся молекулы этанола, метана, воды, бензола, SF_6 , PCl_5 ?

2. Каким образом симметрия молекул используется в квантово-химических расчетах? Какими с точки зрения симметрии могут быть молекулярные орбитали в симметричной молекуле? Какую симметрию имеют связывающие и разрыхляющие орбитали в молекулах?

3. Рассмотрите реакцию димеризации этилена в бутан и реакцию Дильса-Альдера с точки зрения сохранения орбитальной симметрии. Постройте корреляционные диаграммы данных реакций. В каких условиях может протекать запрещенная по симметрии реакция?

Задания по теме № 4 «Электрические и магнитные свойства»

1. Какие виды взаимодействий в многоэлектронном атоме приводят к сложной структуре атомных спектров? При каких внешних воздействиях может происходить дополнительное расщепление линий атомных спектров?

2. В основе каких методов исследования лежат взаимодействия спинов ядер и электронов с внешними полями? Назовите области применения данных методов.

3. Назовите виды оптических спектров молекул и области спектрального диапазона, в которых они регистрируются. Какие характеристики молекул могут быть получены при анализе данных спектров?

Задания по теме № 5 «Межмолекулярные взаимодействия»

1. Назовите основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Приведите примеры молекул (комплексов), образованных при помощи неспецифических и специфических взаимодействий. Приведите примеры кластеров и супермолекул. В чем сходства и различия этих структур с «классическими» молекулами.

2. Приведите примеры высокомолекулярных соединений в живом организме, в образовании пространственной структуры которых играет важную роль водородные связи.

Задания по теме № 6 «Основные результаты и закономерности в строении молекул»

1. Приведите примеры простых и координационных неорганических соединений. Какие типы связей присутствуют в данных молекулах? Каким количественным параметром определяется устойчивость координационных соединений?

2. Приведите примеры элементоорганических соединений. Где находят применение магнийорганические, кремнийорганические соединения? Приведите примеры элементоорганических полимеров. Назовите важнейшие биополимеры.

Задания по теме № 7 «Строение конденсированных фаз»

1. В чем состоит различие между кристаллической решеткой и кристаллической структурой? Приведите примеры кристаллических решеток различных сингоний с разными способами центрировки. Назовите возможные виды дефектов кристаллической решетки в реальных кристаллах.

2. Оси симметрии какого порядка могут присутствовать в кристаллической решетке? Приведите правила сложения элементов симметрии в кристалле. Назовите основные кристаллографические точечные группы симметрии.

3. Приведите примеры соединений, имеющих атомную, ионную, молекулярную, металлическую кристаллическую решетку. Как отражается тип кристалла на его физических свойствах? К какому типу ковалентных кристаллов относятся: алмаз, графит, полиэтилен?

4. Приведите примеры твердых растворов. При каких условиях могут образовываться упорядоченные твердые растворы?

5. Приведите примеры аморфных веществ. Назовите признаки, которые роднят аморфные вещества с кристаллическими веществами и жидкостями.

6. Назовите основные положения зонной теории кристаллов. На какие группы делятся кристаллы с точки зрения данной теории? Какие виды проводимости возможны в металлах и полупроводниках?

7. Назовите основные свойства жидкого состояния вещества. Приведите схему образования ассоциатов и кластеров молекул воды. Как происходит гидратация ионов в водных растворах?

8. Что такое мицелла? Приведите примеры прямых и обратных мицелл. В чем состоит явление солюбилизации?

9. Что собой представляют жидкие кристаллы? Какими свойствами они обладают? Назовите области применения жидких кристаллов.

Задания по теме № 8 «Поверхность конденсированных фаз»

1. Назовите основные методы исследования поверхности твердой фазы. Какими свойствами обладают дефекты поверхности твердой фазы?

2. Какую структуру имеет адсорбционный слой ПАВ на поверхности «жидкость-газ», «жидкость-твердое вещество»?

Задания для самостоятельной работы (3 семестр)

Задания по теме № 1 «Основные понятия и законы термодинамики»

1. Приведите примеры изолированной, закрытой и открытой систем; равновесной и неравновесной систем; интенсивных и экстенсивных переменных. Какие из приведенных переменных являются функциями состояния системы?

2. Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

3. Найдите вириальные коэффициенты для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

4. Рассчитайте давление, под которым находятся 32 г кислорода в объеме 0,6 л при температуре 20°C, используя: а) уравнение Менделеева–Клапейрона, б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Поясните различие между двумя результатами.

5. Полагая, что углекислый газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, вычислите критические параметры CO_2 – температуру, давление и мольный объём. Примите, что постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса для CO_2 следующие: $a = 3,592 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}$, $b = 0,04267 \text{ л/моль}$.

6. 5 л гелия (одноатомный идеальный газ) находится под давлением 200 кПа и имеет температуру 298 К. Рассчитайте работу и изменение внутренней энергии при расширении газа до объема 10 л, если процесс протекает а) изобарно, б) изотермически, в) адиабатически. Определите конечную температуру газа в каждом случае.

7. Стандартная теплота сгорания метана равна $-890,3 \text{ кДж/моль}$. Определите стандартную теплоту образования метана, если стандартные теплоты образования углекислого газа и жидкой воды равны $-393,5$ и $-285,8 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

8. Молярная теплота испарения бензола при 273 К равна $32,7 \text{ кДж/моль}$. Определите молярную теплоту испарения при 353 К, если средние удельные теплоемкости жидкого бензола и его паров в этом температурном интервале составляют 1,721 и 1,248 Дж/(г·К) соответственно.

9. 1 моль кислорода, взятый при 25°C и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Молярная теплоемкость кислорода дается выражением: $C_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}/T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии для этого процесса. Кислород можно считать идеальным газом.

10. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления аммиака кислородом до оксида азота (II) и воды в жидком состоянии при 298 К по значениям тепловых эффектов реакций:



11. Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

12. Используя первый закон и определение теплоемкости, найдите разность изобарной и изохорной теплоемкостей для произвольной термодинамической системы.

13. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м^3 воздуха из азота и кислорода (объемная доля 20%) при температуре 25°C и давлении 1 атм.

14. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C , к 200 г воды (100°C) в изолированном сосуде. Удельная теплота плавления льда равна 335 Дж/г , удельная теплоемкость воды $4,184 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$.

15. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при $270,15 \text{ К}$. Молярная теплота плавления льда при $273,15 \text{ К}$ равна 6008 Дж/моль . Удельные теплоемкости льда и воды равны 2,12 и 4,18 Дж/(г·К), соответственно. Необратимый процесс замерзания переохлажденной воды представьте в виде суммы трех обратимых процессов: нагрев воды до $273,15 \text{ К}$, обратимое замерзание воды при $273,15 \text{ К}$ и охлаждение льда до $270,15 \text{ К}$.

16. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

17. Один моль O_2 ($C_p = 29,36 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $S_{298}^0 = 205,03 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$) нагревают от 298 до 500 К при $P = 1 \text{ атм}$. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе.

18. Внутренняя энергия некоторой системы известна как функция энтропии и объема, $U(S, V)$. Найдите температуру и теплоемкость этой системы.

19. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

20. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом: $F = a + T(b - c - b \cdot \ln T - d \cdot \ln V)$, где a, b, c, d – константы. Найдите

давление, энтропию и теплоемкость C_V этого тела. Дайте физическую интерпретацию константам a, b, d .

21. Для некоторой системы известна энергия Гиббса: $G(T, p) = aT(1 - \ln T) + RT \cdot \ln p - TS_0 + U_0$, где a, R, S_0, U_0 – постоянные. Найдите уравнение состояния $p(V, T)$ и зависимость $U(V, T)$ для этой системы.

22. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95°C и 1 атм равно 546 Дж/моль. Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C , если энтропия жидкой воды равна $87,0$ Дж/(моль · К). При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95°C ?

23. Дана температурная зависимость константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_{2(\text{г})} = 2\text{HBr}$. Найдите температурные зависимости величин $\Delta_r G_T^0$, $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ и определите их значения при 500 К.

$$\lg K_p = \frac{5153}{T} - 1,465 \cdot \lg T + 0,203 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,075 \cdot 10^5}{T^2} + 5,31$$

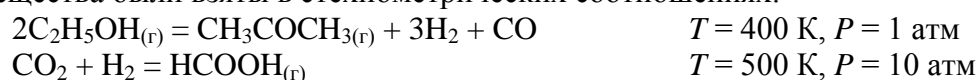
24. Константа равновесия K_p реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при 25°C равна $0,143$. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

25. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 800 К равна $4,12$. Смесь, содержащая 20% CO и 80% H_2O , нагрета до 800 К. Определите состав смеси при достижении равновесия и выход водорода, если взят 1 кг водяного пара.

26. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $\text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}$ содержится 17% (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2 ?

27. Определите, возможно ли образование метана при 1000 К по реакции $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, если поступающая в реактор смесь содержит 80% H_2 и 10% CH_4 по объему, а значение $\Delta_r G_{1000}^0 = 19,27$ кДж/моль.

28. Рассчитайте константы равновесия для данных реакций при указанной температуре. Стандартные энтальпии и энтропии образования, коэффициенты в уравнении теплоемкости и коэффициенты Темкина-Шварцмана возьмите из справочника. Рассчитайте объемный состав равновесной смеси при указанном давлении при условии, что исходные вещества были взяты в стехиометрических соотношениях.



Задания по теме № 2 «Элементы статистической термодинамики»

1. В сосуде находится 1 моль а) гелия, б) азота. Чему равно число степеней свободы такой системы. Какова размерность фазового пространства?

2. Постройте фазовую траекторию для тела массы m , которое движется под действием упругой силы $F = -kx$ вдоль прямой линии.

3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: $0, 1500$ и 2800 см^{-1} . Нижний уровень невырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы и заселенность каждого уровня при 2000 К.

4. Сравните мольные теплоемкости газообразных воды и углекислого газа при 300 К в предположении, что вкладами электронных и колебательных движений можно пренебречь.

5. При каком значении вращательного квантового числа заселенность вращательного уровня в основном электронно-колебательном состоянии молекулы S_2 ($B = 0,296$ см^{-1}) максимальна при температуре 300 К?

6. Рассчитайте молекулярную вращательную сумму по состояниям Q_{rot} и вращательные вклады в мольные энтропию и приведенную энергию Гиббса для молекулярного фтора при 1500 К. Вращательная постоянная F_2 равна $B = 0,89$ см^{-1} .

7. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям Q_{transl} и поступательные вклады в мольные энтропию и приведенную энергию Гиббса для молекулярного фтора F_2 при температуре 2000 К и давлении 1 атм.

8. Определите среднюю скорость и наиболее вероятную скорость атомов гелия при температуре 300 К.

9. Определите число симметрии для молекулы циклобутана.

10. Рассчитайте молекулярную колебательную сумму по состояниям Q_{vib} и колебательный вклад в мольную приведенную энергию Гиббса для оксида углерода (IV) при 500 К. Частоты колебаний: $\nu_1 = 1388.2 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 667.4 \text{ см}^{-1}$ (двукратное вырождение), $\nu_3 = 2349.2 \text{ см}^{-1}$.

11. Вычислите мольную теплоемкость газообразной окиси азота NO при $T = 300 \text{ К}$. Разность энергий основного и первого возбужденного электронных состояний равна $(\epsilon_1 - \epsilon_0) / k = \epsilon / k = 172 \text{ К}$, статистические веса состояний $g_0 = 2$, $g_1 = 4$, межъядерное расстояние равно $1.1508 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Вращательное движение молекул описать классически, колебательные степени свободы не учитывать.

12. Статистическая сумма некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна: $Z(T, V, N) = A \cdot T^{3N/2} \cdot V^N \cdot \exp\left(\frac{aN^2}{V}\right)$. Найдите внутреннюю

энергию $(U - U_0)$ и уравнение состояния $(pV = \dots)$ этой системы.

13. Вычислите электронную сумму по состояниям и среднюю электронную энергию атома серы при 1200 К:

Состояние	Энергия (см^{-1})	ρ_i
Основное	0	5
Первое возбужденное	396,09	3
Второе возбужденное	573,65	1
Третье возбужденное	9238,58	5

14. Не проводя вычислений, сравните теплоемкости C_V оксида серы SO_2 и оксида углерода CO_2 при низких температурах с использованием следующих молекулярных постоянных:

Молекула	Частоты колебаний (см^{-1})			Вращательные постоянные, см^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_3	A	B	C
CO_2	1334	667 ($d_2 = 2$)	2350	–	0,390	–
SO_2	1152	517,8	1362	2,027	0,344	0,294

15. Рассчитать энтропию S° , высокотемпературную составляющую энтальпии $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ и теплоемкость C_p° кислорода в состоянии идеального газа при давлении 1 бар $= 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и различных температурах. $\omega = 1579.8 \text{ см}^{-1}$, $B = 1.447 \text{ см}^{-1}$, $\rho_0 = 3$.

16. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции диссоциации $AlCl = Al + Cl$ при 3800 К. Молекулярные постоянные AlCl: $\omega = 479 \text{ см}^{-1}$, $B = 0.24 \text{ см}^{-1}$, $\rho_0 = 1$. Основные электронные состояния атомов алюминия и хлора двукратно вырождены. $\Delta U_0 = 119 \text{ ккал/моль}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

17. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ при температуре 600 К. Молекулярные постоянные:

N_2 $\omega = 2358.0 \text{ см}^{-1}$, $B = 2.00 \text{ см}^{-1}$, $\rho_0 = 1$;

O_2 $\omega = 1579.8 \text{ см}^{-1}$, $B = 1.447 \text{ см}^{-1}$, $\rho_0 = 3$;

NO $\omega = 1904.4 \text{ см}^{-1}$, $B = 1.705 \text{ см}^{-1}$, $\rho_0 = 4$.

$\Delta U_0 = 180.3 \text{ кДж/моль}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

Задания по теме № 3 «Элементы термодинамики необратимых процессов»

1. Какие дополнительные (по отношению к трем «началам» классической равновесной термодинамики) постулаты используются в построении теории термодинамики неравновесных процессов?

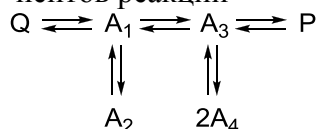
2. Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т.е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного “чисто кинетического” описания? Почему?

3. Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку. Чему равна термодинамическая сила для диффузии вещества?

4. В чем смысл теоремы Пригожина о минимуме скорости производства энтропии? Каковы условия применимости этой теоремы?

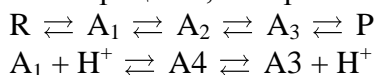
5. Что называют диссипативными структурами? В чем заключается различие обычного стационарного состояния и диссипативной структуры?

6. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции



в стационарном процессе превращения исходного реагента Q в продукт P? A_i – промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Применима ли для данной системы теорема Пригожина о минимуме скорости производства энтропии и если “да”, то при каких условиях?

7. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i – промежуточные соединения, H^+ – протон из растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R \rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

8. Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние теплопроводности и химических брутто-превращений в пространственно изотропной системе?

9. Для гомогенной изотермической системы написать уравнения Онзагера для трех взаимодействующих мономолекулярных реакций $A \rightleftharpoons B$; $A \rightleftharpoons C$; $A \rightleftharpoons D$. Объяснить смысл всех входящих в эти выражения величин и написать известные вам соотношения между ними. Как будут выглядеть эти уравнения, если концентрация компонента D является стационарной?

10. Биотехнологический синтез фермента АНД₈₀ осуществляется хорошо клонированным штаммом микроорганизмов в ходе процессов, сопряженных с реакцией ассимиляции глюкозы, которая характеризуется химическим сродством 42 кДж/моль. Оцените, с какой скоростью должна происходить ассимиляция глюкозы в замкнутом ферментере с температурой 37 °С, если скорость убывания энтропии в ферментере, за счет реакции синтеза фермента составляет 8 Дж/ч · К.

Задания для самостоятельной работы (4 семестр)

Задания по теме № 1 «Растворы. Фазовые равновесия»

Раздел «Различные типы растворов»

1. Рассчитайте состав раствора этанол – метанол, который при нормальном давлении кипит при температуре 63,5°С, а также состав образующегося пара. Раствор

считайте идеальным. При данной температуре давление пара этанола равно 533 кПа, а метанола 1059 кПа.

2. Давление пара над растворителем при температуре T_1 равно p_1 . При добавлении в g_1 г растворителя g_2 г маннита давление пара над раствором понизилось до p_2 . Найдите молярную массу маннита, если молярная масса растворителя равна M_1 , а раствор идеальный. Чем определяется точность определения молярной массы этим методом?

3. Докажите, что для идеального раствора выполнение закона Рауля для растворителя влечёт за собой выполнение закона Генри для растворённого вещества. Воспользуйтесь уравнением Гиббса–Дюгема.

4. При температуре 298 К давление паров воды составляет 3159,7 Па. Какое давление паров воды будет над раствором, содержащим 5 весовых процентов глицерина?

5. Покажите, что если для бинарного раствора $\ln \gamma_2 = kx_1^2$, то $\ln \gamma_1 = kx_2^2$, где x_1 , x_2 , γ_1 , γ_2 – мольные доли и коэффициенты активности обоих компонентов раствора соответственно, а k – постоянная.

6. В бинарном жидком растворе давление пара над чистым вторым компонентом равно p_2^0 . Известно, что в области малых концентраций этого вещества (при мольной доле $x_2 < 0,5$) зависимость его давления от x_2 описывается законом Генри с константой K_2 . Найдите отношение коэффициентов активности второго компонента в симметричной и несимметричной системах сравнения при $x_2 = 0,5$. Изменится ли эта величина при изменении x_2 ?

7. Давление паров изопропилового спирта над его водным раствором, содержащим ω массовых процентов спирта, равно p_1 , а давление паров воды равно p_2 . Найдите активности и коэффициенты активности обоих компонентов в симметричной системе сравнения. Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

8. Покажите, что численное значение эбуллиоскопической постоянной растворителя ϵ меньше значения его криоскопической постоянной K .

9. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64,7°C, теплота испарения 262,8 кал/г. Температура кипения хлороформа 61,5°C, теплота испарения 59,0 кал/г. Рассчитайте эбуллиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

10. Рассчитайте понижение температуры замерзания и осмотическое давление физиологического раствора (0,9%-ный водный раствор NaCl), при условии, что кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в растворе равна 0,9. Криоскопическая постоянная воды 1,86 К·кг/моль.

11. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на 0,350°C ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Криоскопическая постоянная бензола 5,16 К·кг/моль.

12. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см³ воды при 25°C в паскалях и в миллиметрах столбика раствора. Примите плотность раствора равной 1,0 г/см³.

13. Рассчитайте объём азота, содержащегося в воздухе, который может раствориться в 1 л воды при 25 °C и атмосферном давлении 1 атм, если константа Генри для азота в этих условиях $7,25 \cdot 10^{-4}$ моль/(атм·кг).

14. Дайте определения понятий «мольная величина» и «парциальная мольная величина» и объясните их физический смысл. Объясните, почему при смешении двух веществ объём полученного раствора часто отличается от суммы объёмов компонентов.

15. Парциальные мольные объёмы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0,4 равны 17,35 и 39,01 см³/моль соответственно. Рассчитайте объём раствора, содержащего 0,4 моль метанола и 0,6 моль воды, а также объём до смешения. Плотности воды и метанола равны 0,998 и 0,791 г/см³ соответственно.

16. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25°C равна 0,914 г/см³. Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен 17,4 см³/моль.

17. Зависимость парциального молярного объема растворённого вещества V_2 в разбавленном растворе от моляльности раствора m может быть представлена в виде: $V_2 = a + bm$, где a и b – постоянные. Выразите парциальный молярный объем растворителя через a , b , m и количественные характеристики растворителя.

18. Изобразите зависимости функций смешения $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$, $\Delta_{\text{mix}}G$ и $\Delta_{\text{mix}}V$ от состава идеального жидкого бинарного раствора при температуре T_1 . Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта увеличить?

19. Получите выражение для химического потенциала компонента А бинарного жидкого раствора компонентов А и В, если молярная энергия Гиббса смешения может быть записана в виде $\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B$, где x_A и x_B – молярные доли компонентов.

20. Дайте определения идеального, атермального и регулярного растворов. Для какого раствора наблюдается следующее соотношение между функциями смешения: $\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S$?

Раздел «Гетерогенные системы»

21. В закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Из скольких фаз состоит эта система, каков их состав? Изменится ли (если да, то как) число и состав фаз, если к воде добавить некоторое количество: а) спирта, б) ртути?

22. Может ли чистое вещество иметь четыре разных фазовых состояния? Если да, то могут ли все четыре фазы данного вещества находиться в равновесии при каких-либо условиях?

23. Изобразите диаграмму состояния воды. Как соотносятся для этого вещества величины удельных энтропий и удельных объемов всех его фаз вблизи тройной точки?

24. Какому состоянию воды на её диаграмме состояния отвечает кривая испарения, продлённая в область температур ниже тройной точки? Соответствует ли какому-либо реальному состоянию воды участок кривой сублимации выше тройной точки?

25. Покажите, что на диаграмме состояния «давление – температура» однокомпонентной системы линия равновесия жидкость – пар всегда имеет положительный наклон. Объясните, почему вблизи тройной точки на фазовой диаграмме состояния воды кривая плавления имеет отрицательный наклон, а на фазовой диаграмме CO_2 – положительный.

26. Используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса, покажите, что вблизи тройной точки однокомпонентной системы кривая температурной зависимости давления насыщенного пара над твёрдым веществом имеет бóльший наклон, чем аналогичная кривая для жидкости.

27. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 (кальцит и арагонит) находятся в равновесии при 25°C. $(\Delta G_{298}^0)^f$ кальцита и арагонита равны –1128,79 и –1127,75 кДж/моль соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны 2,71 и 2,93 г/см³ соответственно и не зависят от давления.

28. Теплота плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки (234,29 К) равны соответственно $11,8 \cdot 10^3$ Дж/кг, 13690 и 14193 кг/м³. Вычислите давление, при котором температура плавления станет равной 235,29 К.

29. Давление пара бромистого метила при –20°C равно 275,8 мм рт. ст., а при –10°C – 435,1 мм рт. ст. Определите молярную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения бромистого метила.

30. Давление пара (в мм.рт. ст.) твердого и жидкого триоксида серы выражается уравнениями: $\lg P_{(\text{тв})} = 11,96 - 2860/T$; $\lg P_{(\text{ж})} = 9,89 - 2230/T$. Рассчитайте температуру, давление и энтальпию плавления в тройной точке.

31. Покажите на графике схематичное изменение энергии Гиббса, энтропии и изобарной теплоемкости при фазовых переходах 1-го и 2-го рода.

32. Рассмотрите фазовую диаграмму плавкости системы с образованием химического соединения между компонентами. Выделите гомогенные и гетерогенные области, определите число степеней свободы в них.

33. Рассмотрите диаграмму кипения смеси ацетон–хлороформ с образованием азеотропа. Выделите гомогенные и гетерогенные области, определите число степеней свободы в них. Как определить температуру начала и окончания кипения для смеси произвольного состава?

Задания по теме № 2 «Адсорбция и поверхностные явления»

Раздел «Адсорбция»

1. Что такое адсорбция? Назовите виды адсорбции. Какие единицы измерения применяются для количественной характеристики адсорбции?

2. Рассмотрите термодинамику процесса адсорбции. Что такое изотерма, изобара, изопикна адсорбции?

3. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Как определить A_∞ и b графическим способом? Объясните физический смысл констант в уравнении Ленгмюра.

4. Какая связь существует между уравнением адсорбции Гиббса и Ленгмюра?

5. Что такое адсорбционный объем, адсорбционный потенциал, характеристическая кривая?

6. Каковы основные положения теории БЭТ и ее практическое значение? Какую важнейшую характеристику адсорбента получают, пользуясь этой теорией?

7. Как Вы понимаете термины «мономолекулярная адсорбция» и «полимолекулярная адсорбция»? В чем заключаются основные положения теории мономолекулярной адсорбции? Назовите основные положения полимолекулярной адсорбции Поляни? Входит ли в теорию Поляни представления о локализованной адсорбции?

8. Охарактеризуйте практические возможности теории Поляни исходя из того, что Вы имеете изотерму адсорбции вещества на адсорбенте. Какие зависимости можно получить, пользуясь этой теорией и экспериментальной изотермой адсорбции?

9. В чем заключаются особенности адсорбции из растворов? Объясните, почему при высоких концентрациях растворенного вещества удельная адсорбция часто становится отрицательной величиной, т. е. кривая зависимости удельной адсорбции от концентрации опускается ниже оси абсцисс.

10. Будет ли отличаться ориентация молекул ПАВ при адсорбции из водных растворов на угле и силикагеле?

11. Покажите, что адсорбция метана на слюде подчиняется уравнению Ленгмюра, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, $P \cdot 10^{-5}$ Па	19,2	15,2	1,6	1,2	0,4
Адсорбированное количество, $\text{мм}^3/\text{см}^2$	65,0	59,9	11,7	11,2	4,0

12. Количество V азота (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-5}$, Па	1,62	5,30	17,30	30,70	44,50
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	0,31	0,99	3,04	5,10	6,90

Постройте изотерму адсорбции $V = f(P)$ и $p/V = f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

13. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на TiO_2 (рутиле) при 75 К:

$P \cdot 10^2$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	275,25
A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Постройте график соответствующий линейному уравнению БЭТ. Найдите константы A_∞ и C . Рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Давление насыщенного пара азота при указанной температуре $P_s = 78\,300$ Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота, $S_0 = 0,16$ нм².

Раздел «Поверхность раздела фаз»

14. В чем заключается принципиальная особенность высокодисперсных систем? Как изменяются термодинамические параметры в пределах фазы и в пределах поверхностного слоя?

15. Что такое внутреннее давление? Дайте силовое и энергетическое определение поверхностного натяжения. Поясните, за счет чего возникает поверхностное натяжение. Какие силы ответственны за его проявление? Как зависит поверхностное натяжение от температуры?

16. На чем основано термодинамическое описание поверхности разрыва? Поясните, в чем суть двух методов выражения термодинамических функций поверхностного слоя.

17. Выразите энергию Гельмгольца для дисперсной системы, следуя методу Гиббса и методу слоя конечной толщины.

18. Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0,2 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м², мольный объем 18,05 см³/моль.

19. Определите свободную поверхностную энергию G_s 10 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7$ м⁻¹. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

20. Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром 1,2 мм, если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно $473,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²?

21. Во сколько раз увеличится свободная поверхностная энергия системы при пептизации геля Fe(OH)₃, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м?

22. Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $0,4 \cdot 10^{-3}$ м он поднимается на высоту $27 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность глицерина равна $1,26 \cdot 10^3$ кг/м³. Краевой угол смачивания равен нулю.

23. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при 293 К, если известен краевой угол смачивания $\alpha = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475$ мДж/м². Найдите коэффициент растекания ртути по стеклу.

24. Опишите явления, которые будут иметь место при погружении стеклянного и полиэтиленового капилляра в воду. Какие величины влияют на высоту капиллярного поднятия жидкости?

25. Для какой жидкости: уксусной или пропионовой кислоты разность давления в капле и над поверхностью капли будет больше?

26. В чем состоит явление капиллярной конденсации? Обоснуйте его с использованием уравнения Кельвина.

27. Какие процессы будут происходить с шероховатой поверхностью кристалла в растворителе при условии ограниченной растворимости вещества? Используйте при ответе закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха.

Задания по теме № 3 «Электрохимические процессы»

1. Какие процессы в растворах электролитов приводят к необходимости использования понятия «активность»? В каких случаях вместо активности могут быть использованы концентрации?

2. Что такое средняя активность, как она связана с активностью отдельных ионов? Какая из этих величин может быть определена экспериментально?

3. Назовите основные положения теории Дебая – Хюккеля. Каковы границы применимости этой теории?

4. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,20 моль/кг NaCl и 0,10 моль/кг BaCl₂.
5. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Al³⁺, NO₃⁻ и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе Al(NO₃)₃ при 25°C.
6. Произведение растворимости AgCl в воде при 25°C равно $1,7 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость AgCl в 0,05 моль/кг водном растворе KCl, в котором $\gamma_{\pm} = 0,816$.
7. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна 0,100 моль/кг.
8. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Pb⁴⁺|Pb²⁺, если известны стандартные электродные потенциалы Pb⁴⁺|Pb (+0,77 В), Pb²⁺|Pb (-0,13 В).
9. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для хлоридсеребряного (+0,222 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.
10. Определите стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, если стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен +1,69 В.
11. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25°C.
12. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна 0,456 В при 298 К и 0,439 В при 293 К. Рассчитайте ΔG , ΔH и ΔS реакции.
13. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1,015$ В и температурный коэффициент ЭДС $= -4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К.
14. ЭДС элемента Pt|H₂|HBr|AgBr|Ag описывается уравнением:

$$E^0 (\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$
 Рассчитайте ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 реакции, протекающей в элементе, при 25°C.
15. В чем состоят электрофоретический и релаксационный эффект, как они влияют на электропроводность? При каких условиях данные эффекты могут быть устранены?
16. Как на практике измеряют электропроводность растворов. Почему для этих целей используют переменное напряжение?
17. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C. Ионное произведение воды при 25°C равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.
18. Молярная электропроводность бесконечно разбавленных растворов NaBr, NaNO₃ и AgNO₃ при 25°C равна соответственно 126,0, 121,5 и 133,3 См·см²/моль. Какова молярная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgBr при 25°C?
19. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты при 25°C равна $1,36 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте концентрацию кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,05, и молярную электропроводность раствора при этой концентрации.
20. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна $2,28 \cdot 10^{-4}$ См/м, а удельная электропроводность воды $1,16 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте растворимость в воде (моль/л) и произведение растворимости AgCl при 25°C.
21. Рассчитайте удельную электропроводность $2,0 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора HCl при 25°C, считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 5 см, заключенный между электродами площадью 2 см² пропускают ток силой 0,5 мА. Какое расстояние пройдут ионы H⁺ и Cl⁻ за 1 час?

22. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Каково будет число переноса H^+ , если к этому раствору добавить $NaNO_3$ до концентрации 1,0 моль/л?

Задания для самостоятельной работы (5 семестр)

Задания по теме № 1 «Химическая кинетика»

1. В чем отличие молекулярности реакции от порядка? Почему порядок химической реакции может не совпадать с молекулярностью и меняться с изменением концентрации реагентов? Какие значения могут принимать молекулярность реакции и порядок сложного химического процесса: -1 ; 0 ; $0,5$; 1 ; 2 ; 4 .

2. Реакцию первого порядка проводят с различными количествами исходного вещества. Пересекутся ли в одной точке на оси абсцисс касательные к начальным участкам кинетических кривых? Ответ поясните.

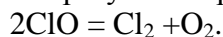
3. Реакция первого порядка $A \rightarrow 2B$ протекает в газовой фазе. Начальное давление равно p_0 (B отсутствует). Найдите зависимость общего давления от времени. Через какое время давление увеличится в 1,5 раза по сравнению с первоначальным? Какова степень протекания реакции к этому времени?

4. Какая из реакций – первого, второго или третьего порядка – закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль/л и все константы скорости, выраженные через моль/л и с, равны 1?

5. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и $ФГ^-$ (фенилглиоксинат) в молекулу $НФГ$ при 298 К равна $k = 10^{11,59}$ л/(моль·с). Рассчитайте время, в течение которого реакция прошла на 99,999%, если исходные концентрации обоих ионов равны 0,001 моль/л.

6. Автокаталитическая реакция $A \rightarrow P$ описывается кинетическим уравнением: $d[P]/dt = k[A]^2[P]$. Решите это уравнение при начальных концентрациях $[A]_0 = a$ и $[P]_0 = p$. Рассчитайте время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

7. Радикал ClO быстро распадается в результате реакции:



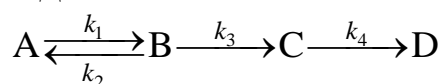
Были получены следующие кинетические данные:

$t \cdot 10^3, c$	0,12	0,62	0,96	1,60	3,20	4,00	5,75
$[ClO] \cdot 10^6, \text{ моль/л}$	8,49	7,69	7,10	6,38	5,20	4,77	3,95

Определите порядок и константу скорости данной реакции.

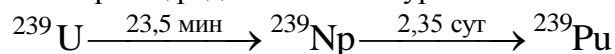
8. При изменении начальной концентрации от 0,42 до 1,06 моль/л период полураспада уменьшился с 30 до 12 мин. Определите порядок реакции и константу скорости.

9. Дана кинетическая схема:



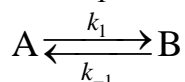
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). Когда достигается максимум концентрации промежуточного вещества B ?

10. Образец радиоактивного урана массой 50 г распадается по схеме:



(над стрелкой указаны периоды полураспада). Рассчитайте массы нептуния и плутония через 2 часа после начала распада. Определите максимальную массу нептуния, которая может быть получена из данного образца урана.

11. Для обратимой реакции первого порядка



были получены следующие экспериментальные данные:

t , мин	0	2	4	8	12	∞
$[A]$, моль/л	1,60	1,51	1,44	1,32	1,25	1,10

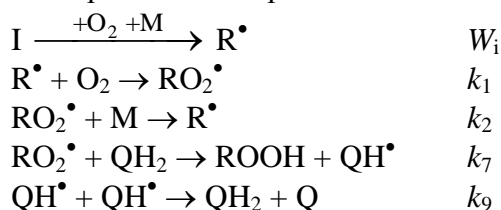
Определить константы скоростей прямой и обратной реакций, если начальная концентрация вещества В равна нулю.

12. В процессе окисления стирола происходит поглощение молекулярного кислорода. Скорость поглощения кислорода определяют по скорости подъема жидкости в капилляре волюмометра (в мм/мин). Для определения порядка реакции окисления по инициатору АИБН было проведено несколько опытов при различных концентрациях АИБН:

$[AIBN]$, моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05
W , мм/мин	7	10	15	23

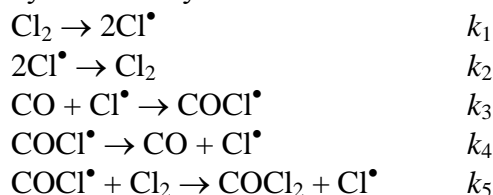
Определить порядок процесса окисления по АИБН.

13. Механизм окисления стирола (М), ингибированного гидрохиноном (QH_2) при отсутствии квадратичного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиrolу, гидрохинону, кислороду и инициатору.

14. Реакция образования фосгена $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ может протекать по следующему механизму:



Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования фосгена.

15. При благоприятных условиях длина цепи в реакции водорода с хлором достигает 10^6 . Оценить время развития одной такой цепи при комнатной температуре и атмосферном давлении. Энергии активации реакций $H + Cl_2$ и $Cl + H_2$ равны соответственно 7,5 и 23 кДж/моль.

16. В какую сторону и во сколько раз изменится квантовый выход фотохимической неразветвленной цепной реакции при увеличении в 10 раз интенсивности поглощенного света при линейном и квадратичном обрыве?

17. В ходе цепной неразветвленной реакции $A \rightarrow B + C$ в газовой фазе давление в системе в течение некоторого времени увеличивается со скоростью 1,8 Торр/с. После введения в систему 1 Торр NO давление в системе не менялось в течение 5 мин, а затем реакция возобновилась с прежней скоростью. Найти длину цепи, предполагая, что реакция идет с участием алкильных радикалов, которые дезактивируются в реакции с NO.

18. Выведите уравнения, определяющие стационарные концентрации вещества А в реакторах идеального смешения и вытеснения. В реакторах происходит необратимая реакция первого порядка $A \rightarrow B$.

22. Что такое «устойчивое и неустойчивое стационарные состояния» для химической реакции? Что такое точка бифуркации?

23. Какие концентрации испытывают периодические колебания при колебательной химической реакции?

24. Чем определяется скорость гетерогенной реакции, протекающей в системе жидкость – твердое тело? Предложите пути интенсификации подобных реакций.

25. Приведите примеры диффузионно-контролируемых реакций. От каких параметров системы зависит скорость данных реакций?

26. В соответствии с уравнением Аррениуса, скорость реакции экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Всегда ли это справедливо? При какой температуре прекратится экспоненциальный рост скорости реакции, если энергия активации $E = 250$ кДж/моль. Можно ли экспериментально обнаружить это явление?

27. По значениям констант скоростей при двух температурах определить энергию активации, константу скорости при температуре T_3 и температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант-Гоффа: $T_1 = 273$ К; $k_1 = 0,0336$ л/(моль·мин); $T_2 = 303$ К; $k_2 = 2,125$ л/(моль·мин); $T_3 = 288$ К.

28. Термическое разложение ацетальдегида – бимолекулярная реакция. Опытная энергия активации равна 45,5 ккал/моль, а диаметр молекулы – 4,5 А. Рассчитайте период полупревращения этой реакции при давлении 1 атм и температуре 800 К.

29. Опытная константа скорости реакции $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ равна $1,77 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при 787 К. Средний диаметр молекулы этилена – 2 А, молекулы водорода – 1 А, стерический множитель равен 0,05. Найдите истинную энергию активации этой реакции.

30. Для реакции $CO + O_2 = CO_2 + O$ зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид: $k(T) \sim T^{-3/2} \cdot \exp(-E_0/RT)$. Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

31. Разложение перекиси ди-трет-бутила в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в s^{-1}) зависит от температуры следующим образом: $k = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-4700/T)$. Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 200 °С.

32. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0,14. Сколько калорий света необходимо для разложения 1 г аммиака?

33. В фотохимической реакции $A \rightarrow 2B + C$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0,300 моль вещества А образовалось $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

34. Фотохимическое хлорирование хлороформа в газовой фазе следует закону скорости $d[CCl_4]/dt = k[Cl_2]^{1/2} I_a^{1/2}$. Предложите механизм, который приведет к этому закону скорости при очень высоких давлениях хлора.

35. В каких реакциях сильнее всего проявляется клеточный эффект? Как зависит величина этого эффекта от свойств растворителя?

36. Приведите примеры реакций в растворе, в которых проявляется первичный и вторичный солевой эффекты?

37. Изложите основы метода полярографии. Какие характеристики полярограмм используются для качественной и количественной идентификации веществ?

Задания по теме № 2 «Катализ»

1. Как влияет катализатор на: а) скорость, б) равновесие, в) механизм, г) энергию активации химической реакции. Может ли концентрация катализатора в ходе реакции а) уменьшаться, б) увеличиваться?

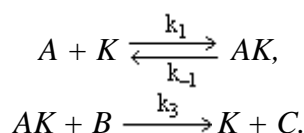
2. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных каталитических процессов. Изменение каких факторов в данных процессах может повысить скорость реакции?

3. Как зависит эффективная константа скорости специфического кислотного катализа от рН среды?

4. Реакция $S \rightarrow P$ катализируется рядом кислот по механизму общего катализа. Измерены эффективные константы скорости для нескольких кислот. Для кислоты НА измерения не проводились. Как предсказать величину эффективной константы для НА?

5. Сравните функцию рН и функцию кислотности по Гаммету. Чему равна кислотность по Гаммету для суперкислот?

6. Каталитическая реакция идёт по схеме

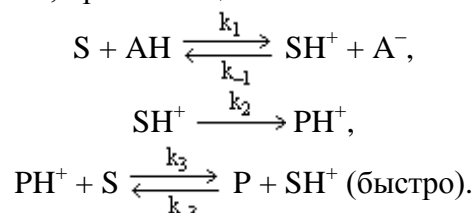


В двух опытах при следующих начальных концентрациях реагентов были получены приведённые в таблице значения времён превращения A на 50 % и 75 %.

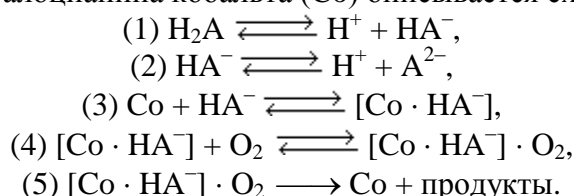
$[K]_0$ моль/л	$[A]_0$ моль/л	$[B]_0$ моль/л	$\tau_{50\%}$	$\tau_{75\%}$
10^{-6}	0,1	0,2	8 ч 50 мин	18 ч
10^{-6}	0,1	0,3	6 ч 30 мин	

Найдите константы скорости k_1, k_2, k_3 . Концентрацию AK считать стационарной.

7. Выведите выражение, связывающее кислотность среды h_0 и скорость $W_{\text{кат}}$ каталитической реакции $S \xrightarrow{AH} P$, протекающей в сильнокислотной среде по механизму



8. Окисление щавелевой кислоты H_2A в водном растворе в присутствии водорастворимого сульфогфталоцианина кобальта (Co) описывается схемой



Найдите суммарное кинетическое уравнение для скорости реакции, в том числе зависимость этой скорости от pH. Стадии (1)–(4) равновесные.

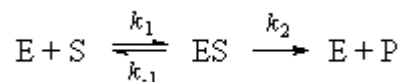
9. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/(л · с). Найдите максимальную скорость этой реакции.

10. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]$, моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$W \cdot 10^6$, моль/(л · с)	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

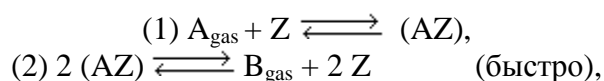
11. В некоторых случаях кинетические исследования ферментативных реакций проводят в условиях избытка фермента. Выведите уравнение Михаэлиса-Ментен, описывающее зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальных концентраций фермента и субстрата в системе



при условии, что концентрация фермента намного больше концентрации субстрата.

12. Гетерогенно-каталитическая реакция $CO_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CO + H_2O$ проводится в условиях непрерывного удаления продуктов реакции. Скорость реакции при низком давлении CO_2 пропорциональна P_{CO_2} , а при высоком – обратно пропорциональна квадрату P_{CO_2} . Максимум скорости (при $P_{H_2} = \text{const}$) наблюдается при $P_{CO_2} = 200$ торр. В широком интервале давлений H_2 скорость реакции пропорциональна P_{H_2} . Найдите величину константы равновесия адсорбции CO_2 на Pt в единицах торр $^{-1}$. Выведите выражение для времени полупревращения при различных начальных давлениях P_{H_2} и P_{CO_2} .

13. Реакция $2 A_{\text{gas}} \rightleftharpoons B_{\text{gas}}$ идёт по схеме



где Z – пустая ячейка поверхности. Установите соотношение между скоростями прямой и обратной реакции.

14. Окисление метана на платине может происходить по двум параллельным каналам: а) путём реакции адсорбированных молекул кислорода и метана; б) путём «удара» молекулы метана, налетающей из газовой фазы, по адсорбированной молекуле кислорода. Найдите выражение для общей скорости реакции и порядки реакции по концентрации обоих компонентов в газовой фазе. Изобразите зависимость скорости каталитической реакции от концентрации кислорода.

15. Перечислите основные свойства катализаторов. Каким сочетанием свойств должны удовлетворять катализаторы, применяющиеся в технологических процессах?

Задания по теме № 3 «Физическая химия как научная специальность»

1. Паспорт специальности 02.00.04 Физическая химия: формула специальности, области исследований, отрасли наук.

2. Ученая степень кандидата наук: требования к соискателю, порядок присуждения.

3. Требования, предъявляемые к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук и публикациям соискателя.

4. Структура диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Введение к диссертации и его обязательные разделы.

5. Автореферат диссертации: структура, назначение и функции, процедура рассылки.

6. Процедура представления и защиты диссертации.

Правила выставления оценки по результатам собеседования

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности, либо задание решено полностью.

- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе, либо задание выполнено с незначительными ошибками.

- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе, либо обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения.

- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе, либо обучающийся не приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.

Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Физическая химия» является самостоятельная работа. Это связано с ограниченностью времени, отводимого на аудиторские занятия. Базовые понятия и положения дисциплины излагаются преподавателем на лекциях с применением электронных презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется аспиранту в электронном виде. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо самостоятельно прорабатывать и дополнять информацией из рекомендуемой учебной литературы и интернет-ресурсов.

Практические и лабораторные занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор и решение основных расчетных задач происходит в рамках лекций и консультаций. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить фундаментальные понятия и основы физической химии.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде устного опроса. Также проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце 2 и 4 семестров аспиранты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования. Завершается изучение дисциплины кандидатским экзаменом по специальности.

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов по дисциплине

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе № 7 данной рабочей программы.

Также в процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

1. Учебные материалы по физической химии электронной библиотеки химического факультета МГУ (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть 1. Химическая термодинамика (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin1/welcome.html>)

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html>)

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kubasov/welcome.html>)

Семиохин И.А. Сборник задач по химической термодинамике (часть I)

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/semiochin/part1.pdf>)

Семиохин И.А. Сборник задач по химической термодинамике (часть II)

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/semiochin/part11.pdf>)

Семиохин И.А. Сборник задач по электрохимии

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/semiochin/elektrochimia/all.pdf>)

Семиохин И.А. Сборник задач по химической кинетике

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/semiochin/kinetika1/all.pdf>)

2. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) База данных содержит сведения об экспериментальных термодинамических свойствах веществ, а также о константах скорости большого количества элементарных реакций.

3. Сайты издательств научных журналов и базы данных:

eLibrary.ru – Электронная научная библиотека (<http://elibrary.ru/>)

Портал издательства RSC Publishing (<http://pubs.rsc.org/>)

Портал издательства ACS Publications (<http://pubs.acs.org/>)

Портал Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com/>)

Портал Sciencedirect (<http://www.sciencedirect.com/>)

Портал издательства Annual Reviews (<http://www.annualreviews.org/>)

Портал SpringerLink (<http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/>)

Портал издательства Taylor & Francis Group (<http://www.informaworld.com/>)

Портал издательства Science (<http://www.sciencemag.org/journals/>)

Портал издательства Nature (<http://www.nature.com/nature/index.html>)

База данных ВИНТИ РАН

(http://www2.viniti.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=100)

База данных NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

База данных ChemSpider (<http://chemspider.com>)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_login.php) дает возможность доступа к списку выданной в автоматизированном режиме литературы, просмотра и копирования электронных версий изданий сотрудников университета (учеб. и метод. пособия, тексты лекций и т.д.) Для работы в «Личном кабинете» необходимо зайти на сайт Научной библиотеки ЯрГУ с любой точки, имеющей доступ в Internet, в пункт меню «Электронный каталог»; пройти процедуру авторизации, выбрав вкладку «Авторизация», и заполнить представленные поля информации.

2. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ

(http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php) содержит более 2500 полных текстов учебных и учебно-методических материалов по основным изучаемым дисциплинам, изданных в университете. Доступ в сети университета, либо по логину/паролю.

3. Электронная картотека «Книгообеспеченность»

(http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_bookreq_find.php) раскрывает учебный фонд научной библиотеки ЯрГУ, предоставляет оперативную информацию о состоянии книгообеспеченности дисциплин основной и дополнительной литературой, а также цикла дисциплин и специальностей. Электронная картотека «Книгообеспеченность» доступна в сети университета и через Личный кабинет.