

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич  
Должность: врио ректора  
Дата подписания: 06.06.2022 16:44:45  
Уникальный программный ключ:  
69e375c64f7e975d4e8830e7b4f0e2ad1b3548

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»



Утверждаю:  
Руководитель ПА:  
Виноградова М.Г.

*[Signature]*  
01 2022 г.

Рабочая программа дисциплины (или модуля) (с аннотацией)  
Физическая химия

Научная специальность  
1.4.4 Физическая химия

Для аспирантов 2 курса

Составители: д.хим.н., профессор Виноградова М.Г. *[Signature]*

Тверь, 2022

## **I. Аннотация**

### **1. Наименование дисциплины (или модуля) в соответствии с учебным планом** Физическая химия

### **2. Цель и задачи дисциплины (или модуля)**

**Целью освоения дисциплины является:** формирование способности к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1); способности самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1); способности подбора инструментальной базы для решения научных, научной прикладных задач (ПК-1) и способности планировать научные исследования в интересах Тверского региона с учётом его особенностей (ПК-2).

#### **Задачами освоения дисциплины являются:**

– формирование у аспиранта знаний по физико-химическим основам химических процессов на базе которых возможна разработка и создание новых материалов, исследование их физико-химических свойств и анализ поведения в различных условиях эксплуатации;

– научить использовать физико-химические законы для получения новых веществ с комплексом заданных свойств и осуществлять процесс с требуемой скоростью;

– научить аспирантов применять полученные знания для решения конкретных проблем химии.

### **3. Объем дисциплины (или модуля):**

4 зачетных единицы, 144 академических часа, в том числе **контактная работа:** лекции 16 часов; практические занятия 16 часов; **самостоятельная работа:** 112 часа.

### **4. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (или модулю):**

формирование способности к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);

способности самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);

способности подбора инструментальной базы для решения научных, научной прикладных задач (ПК-1);

способности планировать научные исследования в интересах Тверского региона с учётом его особенностей (ПК-2).

### 5. Форма промежуточной аттестации – кандидатский экзамен

**II. Содержание дисциплины (или модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий**

| Учебная программа –<br>наименование разделов и<br>тем   | Всего<br>(час.) | Контактная работа (час.) |                         | Самостоятельн<br>ая работа (час.) |
|---|-----------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
|   |                 | Лекции                   | Практические<br>занятия |                                   |
| 1. Основные понятия химической термодинамики. Термохимия.   | 5               | 0,5                      | 0,5                     | 4                                 |
| 2. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы .   | 6               | 0,5                      | 0,5                     | 5                                 |
| 3. Влияние внешних условий на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изохоры и изобары химической реакции. Расчет констант химического равновесия по табличным данным | 5               | 0,5                      | 0,5                     | 4                                 |
| 4. Диаграммы состояния однокомпонентных и двойных систем. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса  | 6               | 0,5                      | 0,5                     | 5                                 |
| 5. Идеальные растворы. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Коллигативные свойства растворов  | 5               | 0,5                      | 0,5                     | 4                                 |
| 6. Основные понятия статистической термодинамики  | 6               | 0,5                      | 0,5                     | 5                                 |
| 7. Основные понятия кинетики. Кинетика необратимых реакций. Методы определения порядков реакций   | 5               | 0,5                      | 0,5                     | 4                                 |

|  |   |     |     |   |
|--|---|-----|-----|---|
| 8. Кинетика обратимых и параллельных реакций. Кинетика последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.  | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 9. Температурная зависимость скоростей химических реакций. Уравнение Аррениуса.  | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |
| 10. Теория столкновений. Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса.   | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 11. Кинетика цепных реакций  | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |
| 12. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 13. Ферментативный катализ. Коферменты и ингибиторы. Виды ингибирования  | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |
| 14. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций  | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 15. Слабые электролиты, теория Аррениуса, степень и константа диссоциации, следствия теории Аррениуса, ее недостатки   | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |

|  |   |     |     |   |
|--|---|-----|-----|---|
| 16. Активность и коэффициенты активности электролитов, средняя ионная активность, закон ионной силы. Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая-Гюккеля   | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 17. Ионные равновесия в растворах: водородный показатель, его определение, буферные системы, кислотно-основное титрование, гидролиз солей, степень и константа гидролиза, произведение растворимости | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |
| 18. Электропроводность растворов электролитов, зависимость от условий. Подвижности ионов. Закон Кольрауша. Измерение электропроводности. Числа переноса ионов, их измерение                          | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |
| 19. Электрохимический потенциал, электрохимическое равновесие. ЭДС как термодинамическая величина. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнение Нернста. Измерение ЭДС.                                   | 5 | 0,5 | 0,5 | 4 |
| 20. Электродные потенциалы как характеристика термодинамики полуреакций. Уравнение Нернста. Использование электродных потенциалов для расчетов электрохимических равновесий                          | 6 | 0,5 | 0,5 | 5 |

|  |            |           |           |            |
|--|------------|-----------|-----------|------------|
| 21. Законы Фарадея. Скорость электродных реакций, лимитирующая стадия. Поляризация электрода, перенапряжение стадии электродной реакции. Поляризационные кривые.   | 6          | 1         | 1         | 4          |
| 22. Поляризация в условиях стационарной и нестационарной диффузии. Основы классической полярографии  | 6          | 1         | 1         | 4          |
| 23. Перенапряжение перехода электрона. Энергия активации стадии перехода. Уравнение Фольмера. Уравнение Тафеля. Влияние состава раствора на перенапряжение перехода  | 6          | 1         | 1         | 4          |
| 24. Перенапряжение гетерогенной химической стадии электродной реакции. Уравнение Тафеля  | 6          | 1         | 1         | 4          |
| 25. Коррозия металлов. Термодинамика коррозии. Коррозионные диаграммы, скорость и потенциал коррозии. Анодное окисление металлов. Пассивация металлов. Электрохимические методы коррозионной защиты. Ингибиторы коррозии | 5          | 1         | 1         | 3          |
| 26. Химические источники тока  | 5          | 1         | 1         | 3          |
| <b>ИТОГО</b>   | <b>144</b> | <b>16</b> | <b>16</b> | <b>112</b> |

### **III. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации**

| <b>Планируемые результаты освоения</b> | <b>Планируемые результаты обучения по дисциплине</b> |
|--|--|
|--|--|

| образовательной программы (формируемые компетенции)  |   |
|--|---|
| <p><b>УК-1</b> Способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях</p>                       | <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- поиском информации в глобальной сети интернет; современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований;</li> <li>- способностью определять и анализировать проблемы в химическом эксперименте, планировать стратегию их решения;</li> <li>- навыками подготовки и участия в обсуждении результатов научных исследований.</li> <li>- навыками химического эксперимента</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <p>принимать нестандартные решения в ходе экспериментальной работы;</p> <p>подготовить стендовый или устный доклад на конференцию, написать отчет с изложением результатов проведенных исследований.</p> <p>применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных.</p> <p><b>Знать:</b></p> <p>-основы современных теорий в области физической химии и способы их применения для решения теоретических и практических задач в любых областях химии</p> |
| <p><b>ОПК-1</b> Способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий</p> | <p><b>Владеть:</b></p> <p>теоретическими знаниями при расчете термодинамических, кинетических и электрохимических задач; основами теории фундаментальных разделов химии;</p> <p><b>Уметь:</b></p> <p>проводить стандартные физико-химические измерения</p> <p><b>Знать:</b></p> <p>основные методы и приёмы экспериментальной работы; расчетные методы термодинамических характеристик химических реакций</p>   |
| <p><b>ПК-1</b> способность подбора инструментальной базы для решения научных, научно-прикладных задач</p>  | <p><b>Владеть:</b> поиском информации в глобальной сети интернет; современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований</p> <p><b>Уметь:</b> применять методы математического моделирования</p> <p><b>Знать:</b> устройство приборов и оборудования, используемых в эксперименте.</p> <p>Методы математического моделирования в физической химии</p>   |

|   |  |
|---|--|
| <p><b>ПК-2</b><br/>         способность планировать научные исследования в интересах Тверского региона с учётом его особенностей.</p> | <p><b>Владеть:</b> - необходимыми методами исследования,<br/> <b>Уметь:</b> - на основе закономерностей химической науки прогнозировать поведение химических систем (в контексте производственных задач).<br/> <b>Знать:</b> - современные технические средства, технологии и материалы, понимать экологические последствия их применения; основные подходы решения производственных задач на основе физической химии.</p> |
|---|--|

| <b>Этап формирования компетенции УК-1, в котором участвует дисциплина</b>   | <b>Перечень заданий для оценки знаний, умений, навыков</b>  |
|---|---|
| <p><b>Владеть:</b> - поиском информации в глобальной сети интернет; - современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований;<br/>         - способностью определять и анализировать проблемы в химическом эксперименте, планировать стратегию их решения;<br/>         - навыками подготовки и участия в обсуждении результатов научных исследований.<br/>         - навыками химического эксперимента</p> | <p>Какие из утверждений неверны:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Теплоемкость вещества может быть определена с помощью калориметра;</li> <li>2. Теплоемкость вещества может быть определена с помощью колориметра;</li> <li>3. Теплоемкость вещества может быть определена (рассчитана) исходя из видимого и УФ-спектра</li> <li>4. Теплоемкость вещества может быть определена (рассчитана) исходя из ИК-спектра</li> </ol> <p>2. Обычно скорость гомогенной химической реакции при постоянном объеме определяют как изменение концентрации в единицу времени. Существуют ли физические или физико-химические способы прямого определения этой величины?</p> |
| <p><b>уметь:</b><br/>         принимать нестандартные решения в ходе экспериментальной работы;<br/>         подготовить стендовый или устный доклад на конференцию, написать отчет с изложением результатов проведенных исследований.<br/>         применять основные законы химии при обсуждении</p>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Протекают две параллельные реакции <math>2A = R</math> и <math>A = 3S</math>/ Определить выход продукта R, степень превращения реагента A и селективность по продукту R, если на выходе из реактора известны количества веществ: <math>N_A=2</math> моля, <math>N_R= N_S=3</math> моля.</li> <li>2. Написать уравнение закона действия масс для реакций: <math>CO_2 + H_2 = CO + H_2O</math> (пар), <math>CO_2 + C</math> (твердый) = <math>2CO</math> (газ) 2. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза?</li> </ol>   |



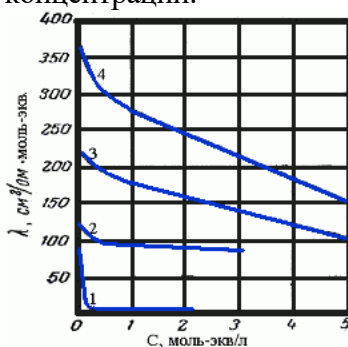
|   |  |
|---|--|
| полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных.   |  |
| <p><b>Знать:</b> основы современных теорий в области физической химии и способы их применения для решения теоретических и практических задач в любых областях химии</p> | <p>1. Теория Дебая-Хюккеля позволяет рассчитать:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Степень диссоциации слабого электролита;</li> <li>2. Коэффициент активности ионов в разбавленном водном растворе;</li> <li>3. Энергию Гиббса раствора электролита</li> <li>4. Эквивалентную электропроводность раствора</li> </ol> <p>2. Теория активных столкновений предложенная Тратцем и Льюисом позволяет рассчитать:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Энергию активации реакции;</li> <li>2. Эффективный диаметр соударений</li> <li>3. Константу скорости реакции</li> <li>4. Стерический фактор</li> </ol> <p>3. Теория Линдемана позволяет объяснить особенности протекания реакций:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Мономолекулярных</li> <li>2. Бимолекулярных</li> <li>3. Произвольной молекулярности, но только элементарных</li> <li>4. Тримолекулярных</li> </ol> <p>1. Иногда предэкспоненциальный множитель рассчитываемый в теории активированного комплекса называют частотным фактором. Это связано с :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. частотой столкновений молекул;</li> <li>2. частотой (длиной волны) света, вызывающего реакцию;</li> <li>3. частотой колебаний разрывающейся связи;</li> <li>4. частотой активных столкновений молекул, приводящих к реакции</li> </ol> |

| Этап формирования компетенции ОПК-1, в котором участвует дисциплина   | Перечень заданий для оценки знаний, умений, навыков   |
|---|---|
| <p><b>Владеть:</b> теоретическими знаниями при расчете термодинамических, кинетических и электрохимических задач; основами теории фундаментальных разделов химии;</p> | <p>1. Не производя вычислений, установить знак <math>\Delta S^0</math> для следующего процесса:<br/> <math display="block">\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}</math> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\Delta S^0 \leq 0</math></li> <li>2. <math>\Delta S^0 \geq 0</math></li> <li>3. <math>\Delta S^0 = 0</math></li> <li>4. <math>\Delta S^0 &gt; 0</math></li> <li>5. <math>\Delta S^0 &lt; 0</math></li> </ol> </p> <p>2. Что является признаком равновесия системы?</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\Delta G = 0</math>;</li> <li>2. <math>\Delta H &lt; 0</math>;</li> <li>3. <math>\Delta G &gt; 0</math>;</li> </ol> |

|  |   |
|--|---|
|  | <p>4. <math>p, T = \text{const};</math><br/> 5. <math>\Delta G &lt; 0.</math></p> <p><b>3. Изобарно-изотермический потенциал связан с энтальпией и энтропией следующим соотношением:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta G = \Delta H + T\Delta S;</math></li> <li><math>\Delta G = \Delta H - T\Delta S;</math></li> <li><math>\Delta G / T = \Delta H + \Delta S;</math></li> <li><math>\Delta G = T\Delta H + \Delta S;</math></li> <li><math>\Delta G = \Delta H + \Delta S / T</math></li> </ol> <p><b>3. Уравнение химической реакции, стандартное изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298К</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(тв)}</math></li> <li><math>\text{Ca}_{(тв)} + 1/2 \text{O}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(тв)}</math></li> <li><math>\text{Ca}_{(тв)} + 3/2 \text{O}_{2(г)} + \text{C}_{(тв, \text{графит})} = \text{CaCO}_{3(тв)}</math></li> <li><math>\text{Ca}_{(тв)} + 3/2 \text{O}_{2(г)} + \text{C}_{(тв, \text{алмаз})} = \text{CaCO}_{3(тв)}</math></li> <li><math>\text{CaCl}_{2(р-р)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(р-р)} = \text{CaCO}_{3(тв)} + 2\text{NaCl}_{(р-р)}</math></li> <li><math>\text{Ca}(\text{OH})_{2(р-р)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}</math></li> </ol> <p><b>4. При бесконечном разведении эквивалентная электропроводность водного раствора электролита равна</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>нулю</li> <li>электропроводности воды</li> <li>сумме предельных подвижностей ионов</li> <li>разности предельных подвижностей ионов</li> <li>произведению предельных подвижностей ионов</li> </ol> <p><b>5. Выберите гальванический элемент, по измерениям стандартной ЭДС которого возможно определить константу равновесия реакции</b><br/> <math>2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Cu} \text{Zn} \text{ZnCl}_{2(р-р)}  \text{CuCl}_{2(р-р)} \text{Cu}</math></li> <li><math>\text{Zn} \text{ZnCl}_{2(р-р)}  \text{ZnCl}_{2(р-р)} \text{Zn}</math></li> <li><math>\text{Ag} \text{Zn} \text{ZnCl}_{2(р-р)}  \text{KCl}_{(р-р)} \text{AgCl}_{(тв)} \text{Ag}</math></li> <li><math>\text{Ag} \text{AgCl}_{(тв)} \text{KCl}_{(р-р)}  \text{KCl}_{(р-р)} \text{AgCl}_{(тв)} \text{Ag}</math></li> <li><math>\text{Pt} \text{Ag} \text{AgCl}_{(тв)} \text{KCl}_{(р-р)} \text{Cl}_2, \text{Pt}</math></li> <li><math>\text{Ag} \text{Zn} \text{ZnCl}_{2(р-р)} \text{AgCl}_{(тв)} \text{Ag}</math></li> </ol> |
| <p><b>уметь:</b><br/> проводить стандартные физико-химические измерения;</p> | <ol style="list-style-type: none"> <li>Экспериментальные теплоты сгорания веществ определяют в специальном приборе, называемом ...</li> </ol> <ol style="list-style-type: none"> <li>спектрофотометром;</li> <li>калориметром;</li> <li>аппаратом Киппа;</li> <li>колориметром;</li> <li>дериватографом.</li> </ol> <p>3. Какие приборы из названных, могут быть использованы для измерения удельной электропроводности</p>   |

1. потенциостат;
2. калориметром;
3. потенциометр постоянного тока;
4. мост переменного тока;
5. кондуктометр

4. Даны графики зависимости эквивалентной электрической проводимости водных растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{HCl}$  от концентрации.



Укажите номер кривой для водного раствора  $\text{KCl}$ .

5. Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени линейризуется в координатах  $\ln(C_i) - t$ , какому порядку реакции отвечает при данных условиях реакция?

**Знать:**  
основные методы и приёмы экспериментальной работы; расчетные методы термодинамических характеристик химических реакций

1. Для оценки возможности самопроизвольного химического процесса необходимо рассчитать:

1. Тепловой эффект процесса
2. Энтальпию процесса
3. Свободную энергию процесса
4. Энтропию процесса

Выбрать наиболее значимый критерий.

Для наиболее точного определения молекулярной массы нелетучего вещества криоскопическим методом предпочтительнее использовать:

1. воду ( $K=1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ )
2. бензол ( $K=5,16 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ )
3. уксусную кислоту ( $K=3,90 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ )
4. камфору ( $K= 40,00 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ )

2. В совокупности стадий неразветвленной цепной реакции образования хлоро-водорода ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ) стадией квадратичного обрыва цепи является:

1.  $\text{H} + \text{стенка} \rightarrow \text{Надс}$
2.  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$
3.  $\text{H} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{HCl} + \text{M}$
4.  $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2^* \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$

| Этап формирования компетенции ПК-1, в котором участвует дисциплина   | Перечень заданий для оценки знаний, умений, навыков   |
|--|---|
| <p><b>Владеть:</b> поиском информации в глобальной сети интернет; современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передачи информации при проведении самостоятельных научных исследований</p> | <p>1. На состояние равновесия химического процесса в газовой фазе всегда влияет:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Общее давление</li> <li>2. Температура</li> <li>3. Состав газовой смеси</li> <li>4. Теплообмен с окружающей средой</li> </ol> <p>2. Какие из утверждений неверны:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Теплоемкость вещества может быть определена с помощью калориметра;</li> <li>2. Теплоемкость вещества может быть определена с помощью колориметра;</li> <li>3. Теплоемкость вещества может быть определена (рассчитана) исходя из видимого и УФ-спектра</li> <li>4. Теплоемкость вещества может быть определена (рассчитана) исходя из ИК-спектра</li> </ol> <p>3. Обычно скорость гомогенной химической реакции при постоянном объеме определяют как изменение концентрации в единицу времени. Существуют ли физические или физико-химические способы прямого определения этой величины?</p> |
| <p><b>Уметь:</b> применять методы математического моделирования</p>  | <p><b>Общая погрешность решения задачи складывается из:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Погрешности математической модели;</li> <li>2. Погрешности метода решения задачи, к которой приводит модель;</li> <li>3. Погрешности математической модели + погрешности метода решения задачи, к которой приводит модель, + вычислительной погрешности.</li> </ol> <p>2. Коэффициент диффузии при моделировании методом молекулярной динамики может быть рассчитан из уравнения Эйнштейна-Смолохувского и как интеграл от автокорреляционной функции скорости. Почему обычно используют первый способ и как это реализуется.</p>   |
| <p><b>Знать:</b> устройство приборов и оборудования, используемых в эксперименте. Методы математического моделирования в физической химии</p>  | <p>1. Наиболее распространённым программным продуктом для визуализации молекулярных структур является:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. RasMol</li> <li>2. Origin</li> <li>3. HyperChem</li> <li>4. MolMol</li> </ol> <p>2. Укажите правильное основное предназначение программ из пакета MS Office (например а-2)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>а. Word</li> <li>б. Excel</li> <li>в. Access</li> <li>г. Power Point</li> <li>д. Outlook</li> </ol>  |

|  |   |
|--|---|
|  | <p>e.Publisher</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. настольная издательская система, предназначена для создания профессионально оформленных публикаций;</li> <li>2. система управления базами данных, предназначена для организации работы с большими объемами данных;</li> <li>3. табличный процессор, предназначен для обработки табличных данных и выполнения сложных вычислений;</li> <li>4. текстовый процессор, предназначен для создания и редактирования текстовых документов;</li> <li>5. система подготовки электронных презентаций, предназначена для подготовки и проведения презентаций;</li> <li>6. менеджер персональной информации, предназначен для обеспечения унифицированного доступа к корпоративной информации;</li> </ol> |
|--|---|

| Этап формирования компетенции ПК-2, в котором участвует дисциплина   | Перечень заданий для оценки знаний, умений, навыков   |
|--|---|
| <p><b>Владеть:</b> - необходимыми методами исследования,</p>   | <p><b>Кейс:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. В чем принципиальное отличие результатов получаемых методом молекулярной динамики и методом Монте-Карло <ol style="list-style-type: none"> <li>1. статические и динамические характеристики совпадают;</li> <li>2. совпадают только динамические характеристики;</li> <li>3. совпадают только статические характеристики;</li> <li>4. в методе Монте-Карло нет времени</li> </ol> </li> <li>2. Выберите гальванический элемент, по измерениям стандартной ЭДС которого возможно определить константу равновесия реакции <math display="block">2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}</math> <ol style="list-style-type: none"> <li>6. <math>\text{Cu} \text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p})  \text{CuCl}_2(\text{p-p}) \text{Cu}</math></li> <li>7. <math>\text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p})  \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{Zn}</math></li> <li>8. <math>\text{Ag} \text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p})  \text{KCl}(\text{p-p}) \text{AgCl}(\text{тв}) \text{Ag}</math></li> <li>9. <math>\text{Ag} \text{AgCl}(\text{тв}) \text{KCl}(\text{p-p})  \text{KCl}(\text{p-p}) \text{AgCl}(\text{тв}) \text{Ag}</math></li> <li>10. <math>\text{Pt} \text{Ag} \text{AgCl}(\text{тв}) \text{KCl}(\text{p-p}) \text{Cl}_2, \text{Pt}</math></li> <li>11. <math>\text{Ag} \text{Zn} \text{ZnCl}_2(\text{p-p}) \text{AgCl}(\text{тв}) \text{Ag}</math></li> </ol> </li> </ol> |
| <p><b>Уметь:</b> - на основе закономерностей химической науки прогнозировать поведение химических систем (в контексте производственных задач).</p> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Протекают две параллельные реакции <math>2\text{A} = \text{R}</math> и <math>\text{A} = 3\text{S}</math>/ Определить выход продукта R, степень превращения реагента A и селективность по продукту R, если на выходе из реактора известны количества веществ: <math>N_{\text{A}}=2</math> моля, <math>N_{\text{R}}= N_{\text{S}}=3</math> моля.</li> <li>2. Написать уравнение закона действия масс для реакций: <math>\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}</math> (пар), <math>\text{CO}_2 + \text{C}</math> (твердый) = <math>2\text{CO}</math> (газ)</li> <li>2. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза?</li> </ol>   |
| <p><b>Знать:</b> - современные технические средства, технологии и материалы,</p>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Для оценки возможности самопроизвольного химического процесса необходимо рассчитать: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Тепловой эффект процесса</li> </ol> </li> </ol>  |

|  |  |
|--|--|
| <p>понимать экологические последствия их применения; основные подходы решения производственных задач на основе физической химии.</p> | <ol style="list-style-type: none"> <li>2. Энтальпию процесса</li> <li>3. Свободную энергию процесса</li> <li>4. Энтропию процесса</li> </ol> <p>Выбрать наиболее значимый критерий.</p> <p>2. Экспериментальные теплоты сгорания веществ определяют в специальном приборе, называемом ...</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. спектрофотометром;</li> <li>2. калориметром;</li> <li>3. аппаратом Киппа;</li> <li>4. колориметром;</li> <li>5. дериватографом.</li> </ol> <p>3. Какие приборы из названных, могут быть использованы для измерения удельной электропроводности</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. потенциостат;</li> <li>2. калориметром;</li> <li>3. потенциометр постоянного тока;</li> <li>4. мост переменного тока;</li> <li>5. кондуктометр</li> </ol> |
|--|--|

### Перечень тем для подготовки к кандидатскому экзамену:

Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент. Термодинамические переменные. Экстенсивные и интенсивные переменные. Постулат равновесия. Нулевой закон термодинамики. Температура. Газовый термометр. Абсолютная температура.

Уравнения состояния системы. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа. Критическая изотерма. Критическая точка. Свойства воды в сверхкритическом состоянии. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Вириальные уравнения. Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и следствия. Функции состояния и функции пути. Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе. Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.

Закон Гесса. Теплоты реакций  $Q_V$  и  $Q_p$ . Стандартные энтальпии химических реакций. Энтальпии образования химических соединений. Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии, энтальпии и энтропии.

Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при не обратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, производство энтропии, "потерянная работа" и "некомпенсированная теплота".

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии и энтропии. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Термодинамические потенциалы (характеристические функции) и их свойства. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса.

Химический потенциал. Его различные определения. Способы вычисления изменений химического потенциала в термодинамике и статистической термодинамике.

Химический потенциал и стандартный химический потенциал идеального газа.

Химический потенциал реальных газов и его расчеты по методу летучести (фугитивности) Льюиса.

Химические равновесия в закрытых системах. Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Химические равновесия в газовой фазе. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.

Условия фазового равновесия. Условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных системах (на примере  $H_2O$ ). Диаграммы состояния серы и фосфора. Энантиотропия и монотропия. Диаграмма состояния углерода. Фазовые переходы первого рода. Пластические фазовые переходы. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Основные понятия термодинамики растворов. Функции смешения, избыточные функции смешения. Мольная энергия Гиббса смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно-разбавленный раствор".

Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора. Термодинамическая классификация растворов.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: зависимость растворимости вещества от температуры, криоскопия, эбулиоскопия. Экстракционное равновесие. Осмос, уравнение Вант-Гоффа.

Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема. Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их

определение для бинарных растворов. Зависимость парциальных мольных объемов от состава в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Расплавление в двухкомпонентных системах.

Правило фаз Гиббса и его применение к различным диаграммам состояния бинарных систем (простая эвтектика, диаграмма с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся соединением).

Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния в координатах:  $P(x_i, y_i) - T(x_i, y_i) - x_i(y_i)$ . Азеотропные смеси. Законы Гиббса Коновалова.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов/

Зависимость констант равновесия от температуры. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.

Третий закон термодинамики. Формулировка Нернста и формулировка

Планка. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.

Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования  $\text{NH}_3$ , гидрирования этилена).

Адсорбция и ее определения. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма Лэнгмюра, ее анализ и области применимости.

Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.

Основные постулаты статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые пространства, плотность вероятности в фазовом пространстве. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.

Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).

Статистические суммы по состояниям  $Z$  и  $Q$ . Расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции. Формула Закура Тетроде для энтропии идеального газа.

$\mu$  - пространство. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.

Теорема равномерного распределения и область ее применимости.

Характеристические температуры. Применение к теории теплоемкостей.

Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).

Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения термодинамические функции для модели жесткого ротатора.

Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород.

Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.



Статистический расчет константы химического равновесия для многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.

Статистическая теория реальных газов. Метод Урселла Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора.

Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений.

Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).

Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.

Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.

Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).

Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Принцип квазистационарных концентраций и область его применения.

Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).

Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.

Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.

Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.

Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод квазистационарности Семенова.

Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.

Положение второго предела воспламенения для реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Скорости реакций в открытых системах. Уравнение для стационарной скорости реакции в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения.

Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция ( $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ )).

Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного

вещества и продукта реакции.

Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.

Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда - Бьеррума.

Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.

Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.

Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.

Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.

Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).

Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского (без вывода) и его применение в кинетике бимолекулярных реакций. «Клеточный эффект».

Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии.

Законы фотохимии. Квантовый выход. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна - Фольмера.

Основные понятия и классификации в катализе. Механизмы каталитических реакций. Особенности гетерогенно-каталитических процессов.

Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета.

Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации различных процессов. Уравнения Бренстеда. Уравнение Семенова для радикальных реакций.

Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое (общий случай).

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности).

Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода).  
Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.  
Основные положения теории Аррениуса. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов.  
Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля: вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита.  
Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности.  
Современные подходы к теории сильных электролитов.  
Удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Подвижности отдельных ионов. Первоначальная и современная формулировки закона Кольрауша.  
Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора. Методы определения чисел переноса.  
Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры и концентрации раствора. Уравнение Онзагера.  
Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе двух растворов.  
Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Потенциал нулевого заряда и методы его определения.  
Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.  
Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов.  
Классификация электродов и электрохимических цепей.  
Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам.  
Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции.  
Определение методом ЭДС коэффициентов активности, рН раствора и чисел переноса.  
Применение кондуктометрии и потенциометрии для определения термодинамических величин и аналитических целей.  
Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липпмана. Потенциал нулевого заряда.  
Модельные представления о двойном электрическом слое (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма).  
Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Поляризация электрода и ток обмена.  
Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вывод уравнения поляризационной кривой для реакции типа .  
Полярография: сущность метода, вывод уравнения полярографической

волны.

Уравнение

Ильковича.

Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения Батлера - Фольмера и его анализ. Уравнение Тафеля.

Теория замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.

Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы.

#### IV. Образовательные технологии

| Учебная программа – наименование разделов и тем (в строгом соответствии с разделом II РПД)  | Вид занятия                    | Образовательные технологии   |
|---|--------------------------------|--|
| 1. Основные понятия химической термодинамики. Термохимия.   | Лекция<br>Практическое занятие | Лекция (традиционная)<br>Дискуссионные технологии<br>Активное слушание<br>Дистанционные образовательные технологии |
| 2. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы.  | Лекция<br>Практическое занятие | Лекция (традиционная)<br>Дискуссионные технологии<br>Активное слушание<br>Дистанционные образовательные технологии |
| 3. Влияние внешних условий на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изохоры и изобары химической реакции. Расчет констант химического равновесия по табличным данным | Лекция<br>Практическое занятие | Лекция (традиционная)<br>Дискуссионные технологии<br>Активное слушание<br>Дистанционные образовательные технологии |

|  |  |  |
|--|--|--|
| <p>4. Диаграммы состояния однокомпонентных и двойных систем. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса</p>                                      | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>5. Идеальные растворы. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Коллигативные свойства растворов</p>                              | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>6. Основные понятия статистической термодинамики</p>  | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>7. Основные понятия кинетики. Кинетика необратимых реакций. Методы определения порядков реакций</p>                               | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>8. Кинетика обратимых и параллельных реакций. Кинетика последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.</p> | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>9. Температурная зависимость скоростей химических реакций. Уравнение Аррениуса.</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>10. Теория столкновений. Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса.</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>11. Кинетика цепных реакций</p>  | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>12. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций.</p> | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>13. Ферментативный катализ. Коферменты и ингибиторы. Виды ингибирования</p>  | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>14. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций</p>  | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>15. Слабые электролиты, теория Аррениуса, степень и константа диссоциации, следствия теории Аррениуса, ее недостатки</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>16. Активность и коэффициенты активности электролитов, средняя ионная активность, закон ионной силы. Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая-Гюккеля</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>17. Ионные равновесия в растворах: водородный показатель, его определение, буферные системы, кислотно-основное титрование, гидролиз солей, степень и константа гидролиза, произведение растворимости</p> | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>18. Электропроводность растворов электролитов, зависимость от условий. Подвижности ионов. Закон Кольрауша. Измерение электропроводности. Числа переноса ионов, их измерение</p>                          | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>19. Электрохимический потенциал, электрохимическое равновесие. ЭДС как термодинамическая величина. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнение Нернста. Измерение ЭДС.</p>                                   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |

|  |  |  |
|--|--|--|
| <p>20. Электродные потенциалы как характеристика термодинамики полуреакций. Уравнение Нернста. Использование электродных потенциалов для расчетов электрохимических равновесий</p> | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>21. Законы Фарадея. Скорость электродных реакций, лимитирующая стадия. Поляризация электрода, перенапряжение стадии электродной реакции. Поляризационные кривые.</p>            | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>22. Поляризация в условиях стационарной и нестационарной диффузии. Основы классической полярографии</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>23. Перенапряжение перехода электрона. Энергия активации стадии перехода. Уравнение Фольмера. Уравнение Тафеля. Влияние состава раствора на перенапряжение перехода</p>         | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>24. Перенапряжение гетерогенной химической стадии электродной реакции. Уравнение Тафеля</p>   | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |



|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>25. Коррозия металлов. Термодинамика коррозии. Коррозионные диаграммы, скорость и потенциал коррозии. Анодное окисление металлов. Пассивация металлов. Электрохимические методы коррозионной защиты. Ингибиторы коррозии</p> | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |
| <p>26. Химические источники тока</p>  | <p>Лекция<br/>Практическое занятие</p> | <p>Лекция (традиционная)<br/>Дискуссионные технологии<br/>Активное слушание<br/>Дистанционные образовательные технологии</p> |

## V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### 1) Рекомендуемая литература

#### а) Основная литература

1. Основы физической химии: учебник; в 2 ч. Ч.1 : Теория/ В.В. Ерёмин [ и др.], - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Лаборатория знаний, 2019. - 348 с.
2. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела: учебное пособие для вузов/ В.Г. Цирельсон. - 5-е изд., электрон. - М.: Лаборатория знаний, 2021 — 522 с.
3. 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, 2022. — 182 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-11119-4. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL:<https://urait.ru/bcode/495081> (дата обращения: 27.04.2022) .

#### б) Дополнительная литература:

4. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 416 с. — Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4312](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4312)
5. Макаров А.Г. Теоретические и практические основы физической химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Г. Макаров, М.О. Сагида, Д.А. Раздобреев. — Электрон. текстовые данные. — Оренбург: Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 172 с. — 978-5-7410-1245-1. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/52335.html>
6. Папулов Ю. Г. Строение молекул. Теория и методы расчета

[Электронный ресурс] : [для студентов химических направлений и специальностей] / Папулов Юрий Григорьевич; ФГБОУ ВПО "Твер. гос. ун-т". - Тверь : Тверской государственный университет, 2013. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. - 100.00. Экз.: 2, из них: Фил3-2; Режим доступа: [http://texts.lib.tversu.ru/texts/stroenie\\_molekul\\_teoriya\\_i\\_metody\\_rascheta\\_2013/S tart.html](http://texts.lib.tversu.ru/texts/stroenie_molekul_teoriya_i_metody_rascheta_2013/S tart.html)

7. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник / В.Е. Коган [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — СПб. : Санкт-Петербургский горный университет, 2014. — 345 с. — 978-5-94211-700-9. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/71708.html>

2) Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение

| Список ПО:                                 | Условия предоставления                    |
|--|---|
| Adobe Reader XI (11.0.13) - Russian        | Бесплатно                                 |
| Google Chrome                              | Бесплатно                                 |
| Kaspersky Endpoint Security 10 для Windows | Акт на передачу прав №969 18.10.2018 г.   |
| Microsoft office professional 2016         | Акт приема передачи №689 от 05.07.2019 г. |
| OpenOffice 4.1.1                           | Бесплатно                                 |
| Qt 5.6.0                                   | Бесплатно                                 |
| WinDjView 2.0.2                            | Бесплатно                                 |
| ИКТС 1.21                                  | Бесплатно                                 |
| Microsoft Windows 10 Enterprise            | Акт приема передачи №689 от 05.07.2019 г. |

б) Свободно распространяемое программное обеспечение

- Adobe Reader XI
- Debut Video Capture
- 7-Zip
- iTALC
- Google Chrome
- и др.

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

*(Доступ с компьютеров сети ТвГУ)*

1. ЭБС «ZNANIUM.COM» [www.znanium.com](http://www.znanium.com);
2. ЭБС «ЮРАИТ» [www.biblio-online.ru](http://www.biblio-online.ru);
3. ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/> ;
4. ЭБС IPRbooks <http://www.iprbookshop.ru/>;
5. ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>;

6. ЭБС BOOK.ru <https://www.book.ru/>
7. ЭБС ТвГУ <http://megapro.tversu.ru/megapro/Web>
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU (подписка на журналы) [https://elibrary.ru/projects/subscription/rus\\_titles\\_open.asp?](https://elibrary.ru/projects/subscription/rus_titles_open.asp?) ;
9. Репозиторий ТвГУ <http://eprints.tversu.ru>,
10. Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/>
11. Журналы American Institute of Physics (AIP) <http://aip.scitation.org/> ;
12. Журналы American Chemical Society (ACS) <https://www.acs.org/content/acs/en.html>;
13. Журналы American Physical Society (APS) <https://journals.aps.org/about>
14. Журналы издательства Taylor&Francis <http://tandfonline.com/> ;
15. Патентная база компании QUESTEL- ORBIT <https://www.orbit.com/> ;
16. БД Scopus <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic>
17. БД Web of Science [http://apps.webofknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&SID=F5lxbbgjnOdTHHnpOs&preferencesSaved=](http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=F5lxbbgjnOdTHHnpOs&preferencesSaved=)
18. Электронная коллекция книг Оксфордского Российского фонда <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tverstate/home.action>
19. Ресурсы издательства Springer Nature <http://link.springer.com/> ;
20. Архивы журналов издательства Oxford University Press <http://archive.neicon.ru/xmlui/> ,
21. Архивы журналов издательства Sage Publication <http://archive.neicon.ru/xmlui/> ,
22. Архивы журналов издательства The Institute of Physics <http://archive.neicon.ru/xmlui/>,
23. Архивы журналов издательства Nature <http://archive.neicon.ru/xmlui/>,
24. Архивы журналов издательства Annual Reviews <http://archive.neicon.ru/xmlui/> .
25. Polpred.com Обзор СМИ <http://www.polpred.com/>
26. СПС КонсультантПлюс (в сети ТвГУ);
27. ИПС «Законодательство России» <http://pravo.fso.gov.ru/ips.html>
28. Сводные каталоги фондов российских библиотек АРБИКОН, МАРС <http://arbicon.ru/>; КОРБИС <http://corbis.tverlib.ru/catalog/> , АС РСК по НТЛ [http://library.gpntb.ru/cgi/irbis64r/62/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=F&I21DBN=RSK&P21,DBN=RSK&S21FMT=&S21ALL=&Z21ID=](http://library.gpntb.ru/cgi/irbis64r/62/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=RSK&P21,DBN=RSK&S21FMT=&S21ALL=&Z21ID=); ЭКБСОН <http://www.vlibrary.ru>

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://www.xumuk.ru/>
2. <http://nehudlit.ru/books/subcat283.html>
3. [http://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/himiya/BIOHIMIYA.html](http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BIOHIMIYA.html)
4. <http://elibrary.ru/>
5. <http://www.medbook.net.ru/23.shtml>

6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kolman/index.htm>

## VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

### Учебная программа "ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"

#### Раздел 1.

#### ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процессов.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

## РАСТВОРЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и закон Генри. Идеальные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонента в растворе. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

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

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Вывод условия фазового равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Уравнение Шредера. Осмос как пример мембранного равновесия. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды фазовых диаграмм:  $p$ - $x$  ( $T=\text{const}$ ),  $T$ - $x$  ( $p=\text{const}$ ). Термодинамический вывод законов Гиббса - Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Диаграммы состояния (плавкости) двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Расслаивание в двухкомпонентных системах.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

## ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вывод условия химического равновесия. Химическая переменная. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Химическое средство. Закон действия масс. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Константа равновесия. Различные виды констант равновесия и связь между ними.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции и его термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах.

Третий закон термодинамики. Постулат Нернста. Постулат Планка. Расчеты абсолютной энтропии химических соединений.

Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Определение адсорбции по Гиббсу. Адсорбция из растворов и газовой фазы. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эмета - Теллера (БЭТ). Вывод уравнения БЭТ. Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

## Раздел 2

### ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые  $G$  - и  $\mu$ -пространства. Функция распределения Максвелла - Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Метод ячеек Больцмана. Ансамбли Гиббса. Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль.

Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

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

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

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

### Раздел 3

#### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ , синтеза  $HBr$  и  $HI$ .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Порядок реакции. Кинетические кривые. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования  $HBr$ . Молекулярность элементарных реакций. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Автокатализ. Необратимые реакции порядка  $n$ . Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения. Время полупревращения и среднее время жизни.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Квазиравновесие. Уравнение Михаэлиса - Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода

стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования  $\text{HBr}$ .

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения

Реакции в потоке. Реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Колебательные реакции. Схема Лоттка-Вольтерра. Фазовый портрет. Устойчивость стационарного состояния. Точки бифуркации. Реакция Белоусова - Жаботинского.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Опытная энергия активации.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Путь реакции. Переходное состояние. Понятие о современных методах расчета ППЭ.

Метод переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Формула Траутца - Льюиса. Стерический множитель.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Гиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса. Оценка стерического множителя теории активных соударений.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием окиси азота.



Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

Реакции в растворах. "Клеточный эффект". Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Закон Ламберта-Бера. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна-Фолмера.

#### КАТАЛИЗ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

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

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности катализаторов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка. Фактор Тиле и диффузионное торможение. Энергия активации каталитической реакции в кинетической и внутренней диффузионной области.

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

#### Раздел 4

### РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая - Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста - Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая - Гюккеля - Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

#### ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ.

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

#### СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА.

Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая - Гюккеля.

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому

электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.

#### Планы и методические указания по подготовке к практическим (семинарским) занятиям

Планы практических занятий и методические рекомендации по подготовке к ним разработаны в соответствии с программой дисциплины «Физическая химия» и предназначены для проведения практических занятий и для самостоятельной подготовки студентов.

Практические занятия по дисциплине «Физическая химия» являются одной из важнейших форм обучения аспирантов и проводятся с целью углубления и закрепления знаний, привития навыков поиска, обобщения и изложения материала.

Семинарские занятия могут проводиться следующими методами: «дискуссии», «деловых игр» и др.

Конкретный метод проведения каждого семинарского занятия накануне определяет преподаватель.

#### **Методические рекомендации по организации самостоятельной работы**

Самостоятельная работа по дисциплине «Физическая химия» проводится с целью углубления и закрепления полученных в ходе лекционных занятий знаний и приобретение навыков пользования рекомендованной литературой, навыков научного исследования.

Самостоятельная работа начинается с работы над лекционным материалом. Она включает конспектирование лекций и последующую работу над ними. При конспектировании лекции рекомендуется на каждой странице оставлять поля для последующих записей в дополнение к конспекту.

При работе над текстом лекции аспиранту следует обратить особое внимание на проблемные вопросы, поставленные преподавателем при чтении лекции, а так же на его задание и рекомендации.

#### ***Рекомендации по подготовке к практическим занятиям, экзамену***

Самостоятельное изучение дисциплины целесообразно начинать, ознакомившись с программой дисциплины и требованиями к минимуму содержания, знаниям и умениям по данной дисциплине. Уяснив общую структуру курса, ознакомившись с зачетными вопросами, можно переходить к его поэтапному изучению, привлекая для этого материалы лекций и рекомендованную учебную литературу.

Изучая дисциплину, необходимо добиться полного усвоения ее теоретических основ, научиться применять теоретические знания для решения практических задач. Содержание незнакомых терминов, встретившихся в процессе освоения учебного материала, можно выяснить при помощи справочной литературы. Более сложные вопросы уточняются на консультациях с преподавателем кафедры.

### **Примерная тематика работ для экзамена**

**Аспирант имеет право выбрать любую другую, заинтересовавшую, его тему согласовав свой выбор с преподавателем.**

1. Обратимые и необратимые процессы и критерии протекания самопроизвольных процессов
2. Первое начало термодинамики. Работа и теплота.
3. Измерение тепловых эффектов реакций. Калориметрия.
4. Второй закон термодинамики и его формулировки.
5. Химический потенциал.
6. Термодинамические потенциалы
7. Термодинамика гальванических элементов.
8. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия.
9. Коллигативные свойства растворов.
10. Теплоемкость: методы ее измерения. Уравнения температурной зависимости.
11. Энтропия и термодинамическая вероятность.
12. Растворы идеальные и реальные.
13. Парциальные термодинамические величины.
14. Активность и способы ее определения.
15. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы.
16. Диаграммы температура – состав для ограниченно смешивающихся жидкостей.
17. Азеотропные смеси. Способы разделения.
18. Уравнения состояния идеального и реального газов.
19. Эффект дросселирования и его использование в технике.
20. Термодинамические основы работы систем охлаждения (холодильники, кондиционеры).
21. Способы разделения растворов с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью.
22. Зависимость константы равновесия от температуры.
23. Адсорбция. Изобары и изотермы адсорбции.
24. Поверхностное натяжение, методы измерения.
25. Пленки Ленгмюр – Блоджетт. Методы получения и перспективы применения.
26. Уравнения Дебая – Хюккеля. Области применимости.
27. Электропроводность растворов электролитов. Эквивалентная и

удельная электропроводность, методы измерения и особенности поведения.

28. Электрохимические цепи, классификация.
29. Электроды второго рода. Основные причины использования электродов в качестве электродов сравнения.
30. Химические источники тока.
31. Аккумуляторы, литиевые аккумуляторы.
32. Топливные элементы – новые источники тока.
33. Потенциометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование.
34. Кондуктометрическое титрование, физико – химические основы метода.
35. Методы измерения pH.
36. Мембранные электроды и их применение в анализе.
37. Электрокапиллярные явления
38. Физико-химические основы метода полярографии с ртутным капающим электродом
39. Физико-химические основы методов полярографии на стационарном электроде
40. Электроосмос и электрофорез.
41. Неводное титрование, физико – химические основы.
42. Кинетика электродных процессов.
43. Виды поляризации электродов. Перенапряжение.
44. Электрохимическое растворение и пассивность металлов.
45. Основные понятия формальной кинетики. Методы определения скорости химической реакции.
46. Классические методы определения порядка реакции и современные реализации.
47. Температурная зависимость скорости реакции. Тримолекулярные реакции
48. Цепные разветвленные радикальные реакции.
49. Цепные реакции с энергетическим разветвлением
50. Реакции радикальной полимеризации
51. Реакции анионной полимеризации
52. Реакции катионной полимеризации
53. Реакции поликонденсации.
54. Энергия активации истинная и кажущаяся
55. Цепные реакции как пример не стехиометрических реакций
56. Пределы взрываемости газовых смесей
57. Роль процессов адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций
58. Бимолекулярные реакции в растворах, влияние среды
59. Макрокинетика гетерогенных каталитических процессов. Внешне-диффузионный режим.

- 60. Особенности протекания ферментативных процессов
- 61. Реакции с переменным порядком
- 62. Влияние изотопного состава на скорость химических превращений.
- 63. Влияние условий проведения ферментативных реакций на скорость превращений
- 64. Фотохимические реакции
- 65. Сопряженные реакции в технологии и биологических системах.
- 66. Химия плазмы
- 67. Физико-химические основы полярографии
- 68. Использование вращающегося дискового электрода в электрохимических методах исследования
- 69. Методы изучения быстрых ионных реакций
- 70. Методы исследования цепных реакций
- 71. Основные понятия статистической термодинамики.

### **VII. Материально-техническое обеспечение**

Материально-техническая база необходимая и применяемая для осуществления образовательного процесса и программное обеспечение по дисциплине включает:

- специальные помещения (аудитории), укомплектованные специализированной мебелью и техническими средствами обучения, служащими для представления учебной информации в аудитории;
- мультимедийное оборудование (ноутбук, экран и проектор);
- ПК для работы студентов в компьютерном классе с выходом в Интернет.

### **VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины**

| № п.п. | Обновленный раздел рабочей программы дисциплины | Описание внесенных изменений | Реквизиты документа, утвердившего изменения |
|--------|---|------------------------------|---|
| 1.     |   |                              |   |
| 2.     |   |                              |   |