

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____/А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Химическая термодинамика и кинетика

Уровень высшего образования:
бакалавриат

Направление подготовки:
04.03.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:
общий

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: Базовая часть, блок общенаучной подготовки, модуль «Химия», курс предназначен для студентов факультета наук о материалах 3-го года обучения (5-й семестр), курс является обязательным

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Математический анализ

Дифференциальные уравнения

Общая химия и химия элементов с основами качественного анализа (в части общей химии)

3. Результаты обучения по дисциплине:

Знать: основные законы и закономерности, определяющие направление и результат протекания процессов в гомогенных и гетерогенных системах, способы аналитического представления этих закономерностей;

Уметь: формулировать конкретные химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе физической химии; получать физико-химические данные, проводить их математическую обработку, обобщать полученные результаты

Владеть: простейшими расчетными методами решения физико-химических задач, навыками поиска физико-химических данных в открытых источниках (в том числе, в информационных базах данных) и применения их при решении практических химических задач

Иметь опыт: в анализе, формулировке и решении конкретных химических задач, интересующих фундаментальную науку и практику

4. Объем дисциплины составляет 4 з.е. (144 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	5				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	144				144
Аудиторная работа:	84				84
Лекции, акад. Часов	60				60
Семинары, акад. Часов	24				24
Лабораторные работы, акад. часов					
Самостоятельная работа, акад. часов	60				60
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Экз.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

Химическая термодинамика

1. Основы химической термодинамики. Лекции (12 а.ч.), семинары (6 а.ч.)

Основные понятия. Постулаты термодинамики. Термические и калорические уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Теплота, работа, внутренняя энергия, первый закон термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Выбор стандартного состояния. Зависимость внутренней энергии, энтальпии и теплоемкости от термодинамических переменных.

Второй закон термодинамики. Энтропия. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Общие и частные условия равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Химическая переменная, сродство. Соотношения Максвелла. Изменение энтропии при различных процессах. Преобразования Лежандра. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Фундаментальные уравнения Гиббса. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при различных процессах. Приведенный потенциал. Расчет стандартных термодинамических функций химических реакций с использованием справочников и современных баз данных. Связь между термодинамическими потенциалами и химическим потенциалом.

2. Растворы. Лекции (25 а.ч.), семинары (8 а.ч.)

Фазовые равновесия. Классификация растворов. Химический потенциал компонента раствора, выбор стандартного состояния. Летучесть и активность. Парциальные мольные величины, методы их определения. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема. Термодинамические свойства растворов: уровни отсчета (симметричная и асимметричная системы сравнения), функции смешения, конфигурационная энтропия, избыточная энергия Гиббса. Модели растворов. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Термодинамика растворов электролитов. Средне ионная активность и коэффициент активности. Теория Дебая - Гюккеля. Экспериментальные методы определения коэффициентов активности. Условия термодинамической устойчивости фазы. Расслаивание раствора. Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Общие принципы расчета равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Фазовые диаграммы. Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего и частных условий равновесия. Уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Равновесие жидкость – пар: законы Гиббса-Коновалова. Равновесие конденсированных фаз: уравнения Шредера и Планка-ван Лаара. Коллигативные свойства растворов. Осмос.

3. Химические равновесия. Лекции (5 а.ч.), семинары (4 а.ч.)

Изменение энергии Гиббса при химической реакции. Изотерма Вант-Гоффа. Термодинамическая и концентрационные константы равновесия. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции. Особенности расчета химических равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Современные методы расчета составов равновесных смесей. Общее условие равновесия при наличии нескольких видов работ.

Кинетика

Раздел «Феноменологическая кинетика» (лекции 4 ч, семинары 2 ч.). Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции. Определение скорости реакции. Соотношение между сродством и скоростью химической реакции. Кинетические кривые. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Основные постулаты. Принцип независимости элементарных стадий. Принцип детального равновесия. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Порядок реакции и константа скорости. Методы их экспериментального определения. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции (на примере реакции образования HBr). Молекулярность элементарных реакций. Формально-кинетические уравнения реакций n-го порядка. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Время полупревращения, среднее время жизни.

Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" энергия активации. Неизотермическая кинетика, определение кинетических параметров

Сложные реакции. Обратимые реакции первого порядка. Связь констант скоростей прямой и обратной реакции с константой равновесия. Параллельные реакции. Кинетические кривые, их

аналитическое описание и экспериментальное определение констант скоростей. Энергия активации сложных реакций.

Последовательные реакции. Вывод кинетического уравнения и его анализ для необратимой реакции: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Кинетические кривые и экспериментальное определение констант скоростей. Лимитирующая и скорость определяющая стадии реакции.

Метод квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Теорема Тихонова, анализ точного и приближенного решения кинетического уравнения для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Кинетические кривые и определение констант скоростей реакции.

Раздел «Кинетика реакций различных типов» (лекции 4 ч. семинары 2 ч.). Цепные реакции.

Элементарные стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Неразветвленные цепные реакции в газовой фазе на примерах $H_2 + Cl_2 = HCl$ (фотохимическое инициирование) и $H_2 + Br_2 = 2HBr$ (термическое инициирование). Схема реакций и вывод кинетических уравнений в условиях стационарности. Уравнение Боденштейна - Линда.

Разветвленные цепные реакции на примере горения водорода $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$. Стационарный и нестационарный режимы протекания. Полуостров воспламенения. Реакции зарождения, продолжения, разветвления и обрыва. Применение метода квазистационарных концентраций Семенова для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения. Критические условия для нижнего и верхнего пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Фактор Тиле и фактор диффузионного торможения. Энергия активации в кинетической, внешней и внутренней диффузионной области.

Кинетика топохимических реакций. Уравнение Ерофеева.

Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии: закон Гершеля и Дрепера, закон Буге - Ламберта - Беера, закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна, закон Вант-Гоффа. 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. «Двухквантовые процессы». Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна - Фольмера.

Раздел «Теории химической кинетики» (лекции 4 ч., семинары 2 ч.). Теория активных соударений в химической кинетике (ТАС).

Допущения, принятые при выводе основного кинетического уравнения для бимолекулярных реакций. Упругие и неупругие столкновения. Сечение столкновения. Формула Траутца - Льюиса. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Стерический множитель. Энергия активации в ТАС, связь с опытной энергией активации. Расчет константы скорости.

Мономолекулярные реакции. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана, вывод кинетического уравнения. Сопоставление с опытными данными, причины неточности схемы Линдемана. Теория Хиншельвуда и ее развитие в работах Слейтера, Райса-Рамспергера - Касселя - Маркуса (РРКМ).

Теория переходного состояния (активированного комплекса, ТАК). Поверхность потенциальной энергии. Полуэмпирические методы расчета. Путь реакции, энергия активации в ТАК. Свойства активированного комплекса. Основные допущения теории активированного комплекса, вывод уравнения ТАК и область применимости теории. Статистический расчет константы скорости. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Расчет стерического фактора. Трансмиссионный коэффициент. Туннельный эффект.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Вывод уравнения для константы скорости. Энтропия и энтальпия активации. Соотношения между опытной и энергией активации ТАК. Связь энтропии активации со стерическим фактором.

Кинетический изотопный эффект.

Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Выражения для константы скорости при высоких и низких температурах. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. 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.

Тримолекулярные реакции. Аномальная зависимость константы скорости от температуры. Отрицательный температурный коэффициент и его трактовка в теориях ТАС и ТАК.

Реакции в растворах. Быстрые реакции в жидкости. "Клеточный эффект". Медленные реакции и их трактовка в ТАС и ТАК. Роль явлений сольватации в химической кинетике. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Раздел «Катализ» (лекции 4 ч., семинары 2 ч.). Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы: Вакер-процесс, механизм Косси для реакции Циглера – Натта, каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функция кислотности Гаммета и ее использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. 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. Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства.

Гетерогенный катализ. Каталитическая активность. Оценка активности по Будару – «частота и число оборотов, соответственно»: TOF и TON. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Нанокатализ. Металлы как катализаторы. Общие представления о теориях активных ансамблей Кобозева и теории мультиплетов Баландина, принцип геометрического и энергетического соответствия.

Механизм и кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Закон действующих масс для гетерогенных каталитических реакций. Механизм Ридила – Или. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода). Кинетические закономерности ферментативных реакций. Схема и вывод уравнения Михаэлиса - Ментен. Решение в рамках квазистационарного и квазиравновесного приближений. Определение кинетических параметров из опытных данных. Конкурентное ингибирование. Эффективная константа Михаэлиса.

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

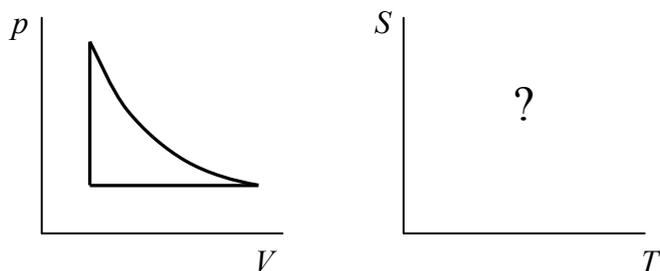
Варианты контрольных работ.

Раздел «Основные понятия, законы термодинамики»

1. Один моль газа расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объёму, при этом температура падает от 298.15 до 248.44. Чему равно значение C_p ? Считайте газ идеальным.

2 При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -79.91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -76.76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте энтальпию ($\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{O})$) и изменение внутренней энергии при образовании оксида натрия, если $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.8$ кДж·моль⁻¹.

3. Схематично изобразите приведенный на рисунке цикл в координатах S - T :



4. Экспериментальная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HCl}$ дается ур-ем $\Delta_r G^\circ = -92000 + 1.83 \cdot T \ln T - 20.7 \cdot T$ (Дж). Найдите значение стандартной энтальпии образования и абсолютной энтропии HCl при 298 К.

В-во	S°_{298} Дж/мольК	$C_{p, 298}$ Дж/мольК
H ₂	130.52	28.83
Cl ₂	222.98	33.93

Раздел «Приложения химической термодинамики»

1. Зависимость температуры плавления нафталина от давления описывается выражением $t_m(^{\circ}\text{C}) = 80.1 + 0.0371 \cdot 10^{-5} p - 186.99 \cdot 10^{-18} p^2$ (размерность p [н·м⁻²]). Рассчитайте энтальпию плавления нафталина (в Дж·г⁻¹), если при давлении 1 атм изменение объема при плавлении составляет 145.8 см³·кг⁻¹.

2. Рассчитайте активность и коэффициент активности вещества А при 25 °С в растворе состава $x_B = 0.4$, если энтальпия смешения этого раствора описывается выражением

$$\Delta_{\text{mix}} H = 1832x^2 - 1832x.$$

3. Константа равновесия реакции $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ при 400 °С равна $K_p = 1.60 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения равновесной смеси, содержащей 10 % NH₃ по объёму при 400 °С, если H₂ и N₂ взяты в соотношении 3: 1. Газы считайте идеальными

3. Газовая смесь, содержащая 97 мольных % H₂O и 3 мольных % H₂, нагрета до 1000 К. Будет ли эта смесь реагировать с Ni, образуя NiO, если для реакции $\text{Ni}(\text{тв}) + 0.5\text{O}_2 = \text{NiO}(\text{тв})$ $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ К}) = -35400$ кал/моль, а степень диссоциации водяного пара по уравнению $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ при 1000 К и давлении 1 атм равна $2.467 \cdot 10^{-7}$?

Раздел Кинетика.

Варианты контрольных работ

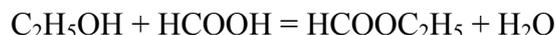
Формальная кинетика

1. Для реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$ получено следующее кинетическое уравнение

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

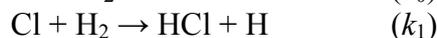
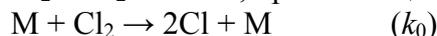
Определите: а) энергию активации E_A этой реакции, б) время полупревращения при 30 С.

2. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой

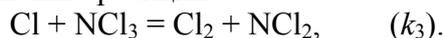


отвечает реакции первого порядка в обоих направлениях. При температуре 25 °С константы скорости равны $k_1 = 1.85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0.1 моль/л. Рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (этилформиата) при достижении равновесия и время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

3. Вычислите длину цепи реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$, протекающей по схеме:



если атомы хлора гибнут по уравнению реакции



Отношение констант скоростей продолжения и обрыва цепи (k_1/k_3) равно 1: 10, а $[\text{H}_2]/[\text{NCl}_3] = 10^4$.

4. Вещество разлагается по двум параллельным реакциям с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °С $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1/k_2 = 0.1$?

Теории кинетики

1. Опытное значение константы скорости образования этана из этилена и водорода при 787 К равно $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль с}$. Вычислите истинную энергию активации E_{TAC} этой реакции, если диаметр столкновений молекул равен $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Стерический фактор составляет 0.05. Определите долю активных молекул при 787 К.

2. Для реакции диссоциации димера в газовой фазе предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса равен $1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации 35 ккал/моль. Вычислите скорость реакции при 1000 С и энтропию активации.

3. Выведите соотношение между опытной и истинной энергиями активации реакций



Изменится ли скорость первой реакции, если заменить А на его более тяжелый изотоп. Если – да, то как, если – нет, то почему?

4. Получите выражение для стерического фактора в бимолекулярной реакции между атомом и двухатомной молекулой с образованием линейного активированного комплекса.

Варианты домашних заданий:

Вариант I-1.

2. Для решеточного газа известно уравнение состояния: $p(V, T) = -\frac{RT}{a} \ln\left(1 - \frac{a}{V}\right)$

(a – постоянная). Найдите зависимость внутренней энергии от объема и энтальпии от давления для такого газа

2. 2.42 г Кг ($M = 83.8 \text{ г/моль}$) взятого при давлении 2 атм и температуре 298 К расширяются адиабатически и обратимо до давления 1 атм. Определить конечную температуру и работу расширения. Какие значения будут иметь конечная температура и работа расширения, если газ расширяется против постоянного внешнего давления 1 атм? $C_V = 3/2 R$, газ считать идеальным.

3. Используя справочник "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", рассчитайте $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ при 600 К.

4. Выведите соотношение между теплоемкостями $C_p - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right]$.

Вариант II-1.

1. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при 25°C . $\Delta_f G^\circ$ кальцита и арагонита при 25°C равны -1128.79 и -1127.75 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны 2.71 и 2.93 г·см $^{-3}$ соответственно, и не зависят от давления
2. Выведите выражение для химического потенциала и коэффициента активности первого компонента атермального раствора.
3. Покажите, как зависит от температуры энтальпия фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия в общем случае.
4. Бензол и циклогексан образуют регулярный раствор с параметром взаимодействия $g_{00} = 10000$. Определите состав и температуру образующегося азеотропа, если в интервале температур давления паров бензола и толуола описываются уравнениями

$$\ln p_A = a_A - b_A/T, \quad \ln p_B = a_B - b_B/T$$

Варианты задач для самостоятельной работы (с использованием программ расчета равновесий):

1. Варьируя вид выражения избыточной энергии Гиббса, получите различные типы фазовых диаграмм бинарных систем из диаграммы с простой «сигарой»

2. Рассчитайте фазовую диаграмму системы As - Ge, если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль $^{-1}$)

$$G_m(\text{Ge}) = 36945 - 30.54 \cdot T$$

$$G_m(\text{As}) = 24874 - 23.01 \cdot T,$$

энтальпии смешения жидких растворов при 1150 К (Дж моль $^{-1}$):

$x(\text{As})$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\Delta_{\text{mix}}H$, Дж/моль	-767	-1462	-1882	-2172	-2284	-2066	-1919	-1462

В твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Точность определения значений энтальпий смешения не лучше 5 % от абсолютного значения функции.

Энергии Гиббса образования фаз GeAs и GeAs_2 (на моль фазы):

$$\Delta_f G^\circ(\text{GeAs}) = -3036 - 18.02 \cdot T - 4.314 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7.57 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 87456/T + 2.91 \cdot T \cdot \ln(T)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{GeAs}_2) = -705.3 - 37.81 \cdot T - 5.527 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5.046 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 62174/T + 5.666 \cdot T \cdot \ln(T)$$

Постройте график температурной зависимости теплоемкости GeAs от 300 до 900 К.

3. Рассчитайте фазовую диаграмму системы CaCl_2 - MgCl_2 , если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль $^{-1}$)

$$G_m(\text{CaCl}_2) = 28538.95 + 15.44 \cdot (T - 1045) - T \cdot (27.31 + 15.44 \cdot \ln(T/1045))$$

$$G_m(\text{MgCl}_2) = 43092.42 + 7.07 \cdot (T - 987) - T \cdot (43.66 + 7.07 \cdot \ln(T/987)),$$

энергии Гиббса смешения жидких растворов при 1050 К (кДж моль $^{-1}$):

$x(\text{MgCl}_2)$	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9
$\Delta_{\text{mix}}G$	-3.13	-4.62	-6.11	-6.39	-6.11	-5.24	-2.81

и избыточные энергии Гиббса твердых растворов при 880 К (Дж моль $^{-1}$)

$x(\text{MgCl}_2)$	0,01	0,04	0,07	0,1	0,13	0,16
G^{ex}	40,3	210,6	422,8	740,3	1099,1	1408,5

Точность определения значений энергий Гиббса не лучше 3 % от абсолютного значения функции. Используйте ряд Редлиха-Кистера

4. Используя справочник «Термодинамические константы индивидуальных веществ», подберите состав гетерогенной смеси и температуру отжига для проведения синтеза в атмосфере с парциальным давлением кислорода 10^{-8} атм.

5. Используя <http://pirika.com/>, оцените значения критических параметров, температур и энтальпий фазовых переходов, теплоемкости при 298 К, стандартных термодинамических функций образования при 298 К, давлений паров при 298 и 323 К 4-метил-1-пентена ((CH₃)₂CHCH₂CH=CH₂). Сравните результаты расчета со справочными данными, приведенными в базах

<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

<http://webdocs.asu.edu/>

Результаты представьте в виде файла свойств с таблицами, пояснениями к ним и графиками (если имеются)

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

1. Основные понятия химической термодинамики: система, окружающая среда, интенсивные, экстенсивные величины, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент.
 2. Термические уравнения состояния для газов, твердых тел и жидкостей. Термические коэффициенты.
 3. Идеальный газ, другие термические уравнения состояния для газов. График зависимости $p = f(V)$ при $T = \text{const}$ для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
 4. Газ Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.
 5. Первый закон термодинамики в открытой и закрытой системах. Интегральная и дифференциальная форма.
 5. Функции пути и функции состояния. Работа и теплота в различных процессах для идеального газа. Энтальпия.
 7. Закон Гесса. Теплоты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме.
 8. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Стандартные энтальпии химических реакций.
 9. Теплоемкости c_p, c_v, c_x . Взаимосвязь между ними.
 10. Закон Киргоффа. Зависимость энтальпии и энергии химических реакций от температуры. Зависимость теплот химических реакций от давления.
 11. Энтропия, как функция состояния. Связь с приведенной теплотой.
 12. Второй закон термодинамики, различные его формулировки.
 13. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы, G, F, H, U .
 14. Уравнения Максвелла. Расчет изменения $S=f(p)$ для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
 15. Уравнения Максвелла. Расчет изменения $H=f(p)$ для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
 16. Общие условия термодинамического равновесия.
-
1. Теорема Эйлера. Термодинамические потенциалы, как однородные функции первой степени естественных переменных и чисел молей. Уравнение Гиббса-Дюгема, его интегрирование.
 2. Основные понятия термодинамики растворов (на примере двухкомпонентных жидких систем). Функции смешения. Интегральные и парциальные величины. Избыточные величины.
 3. Термодинамические модели растворов. Регулярные и атермальные растворы.
 4. Идеальные ассоциированные растворы.
 5. Законы Рауля и Генри. Стандартное состояние “бесконечно-разбавленный раствор” и “чистое вещество”.
 6. Химический потенциал, различные определения этого понятия. Способы записи химического потенциала для идеального газа, реального газа, компонента в газовой, жидкой и твердой смеси.

7. Стандартные состояния для химического потенциала в различных фазах. Зависимость стандартных значений химических потенциалов от температуры и давления.
8. Фугитивность, коэффициенты фугитивности. Активность, коэффициенты активности.
9. Условия равновесия в гомогенной и гетерогенной системах. Возможный компонент.
10. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Связь давления насыщенного пара с кривизной поверхности. Уравнение Кельвина.
11. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Криоскопия, эбулиоскопия.
12. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.
13. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Зависимость растворимости от температуры и давления (уравнение Шредера, уравнение Ван-Лаара)
14. Вывод правила фаз. Расчет диаграммы состояний однокомпонентных систем. Диаграммы температура - давление для воды и серы.
15. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода, уравнение Эренфеста.
16. Связь диаграмм G - x с диаграммами T - x ($p = \text{const}$) для двухкомпонентных систем.
17. Условия стабильности гомогенной фазы. Расслаивание, метастабильные фазы в двухкомпонентной системе.
18. Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса. Законы Коновалова. Азеотропы.
19. Общие условия термодинамического равновесия
20. Условия химического равновесия. Химическая переменная. Сродство химической реакции
21. Константы равновесия для газофазных реакций. Изотерма химической реакции.
22. Температурная зависимость констант равновесия. Зависимость констант равновесия химических реакций от давления. Уравнение изобары реакции
23. Константы равновесия реакций в растворах. Симметричная и асимметричная системы сравнения. Константы равновесия одной и той же реакции в разных растворителях Константы равновесия гетерогенных химических равновесий

1. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления и их описание в линейной термодинамике необратимых процессов. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри. Теорема Пригожина
2. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение констант скорости и порядка реакции из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов)
3. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул
4. Обратимая реакция первого порядка и определение её кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.
5. Паралельные реакции, определение кинетических параметров из опытных данных (n, k, E)
6. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и условия его применения
7. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике на примере последовательной реакции с обратимостью на первой стадии
8. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно - возбужденном состоянии
9. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr .

10. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод полустационарных концентраций Семенова. Полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения.
11. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда–Бьеррума. Уравнение Смолуховского
12. Законы фотохимии. Квантовый выход. Кинетическая схема Штерна–Фольмера. Многофотонное поглощение
13. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка–Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии
14. Основные положения теории соударений. Уравнение Траутца–Льюиса. Стерический множитель. Энергия активации
15. Применение теории активных соударений к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда
16. Использование адиабатического приближения при описании химической реакции: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
17. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения, расчет константы скорости реакции. Взаимосвязь опытной и истинной энергии активации.
18. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия и энтальпия активации.
19. Оценка стерического множителя с помощью теорий активированного комплекса и активных соударений.
20. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
21. Бимолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах)
22. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и её связь с энергиями активации элементарных процессов в различных теориях химической кинетики
23. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON). Нанокатализ
24. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Общий и специфический катализ. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.
25. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии.
26. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса
27. Уравнение Михаэлиса–Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием
28. Описание кинетики реакций на гетерогенной поверхности, схемы Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или; влияние сильной адсорбции продукта на вид кинетического уравнения
29. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода). Параметр Тиле. Способы проверки влияния диффузии и методы ее устранения

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007
2. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бинум, 2013
3. Романовский Б.В.. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006

Дополнительная литература

1. Воронин Г.Ф., Основы термодинамики. М: МГУ, 1987
2. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М: Мир, 1971
3. Агеев Е.П.. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. 2-е изд., М.: МЦНМО, 2005
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003
6. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М: МГУ, 1995
7. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высшая школа. 1984
8. Эткинс П. Физическая химия. Том 2 М.: Мир. 1980
9. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976
10. Чоркендорф И., Наймонтсведрайт Дж., Основы кинетики и современного катализа. М.: Интеллект, 2011
11. Панченков Г.М., Лебедев В.П.. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд.МГУ.1961

Интернет ресурсы:

Интернет-ресурсы

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/> .
 NIST <http://www.nist.gov>
 SGTE www.sgte.org
 FACTSAGE <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>
 THERMOCALC <http://www.thermocalc.com>
 MTDATA <http://www.npl.co.uk/mtdata/>
 MALT www.kagaku.com/malt
 PANDAT www.computherm.com
 HSC www.outotec.com/
 OLI Systems www.olisystems.com/
 PIRIKA <http://www.pirika.com/>
 MEDUSA <http://www.kemi.kth.se/medusa/>

Ссылка, по которой можно скачать некоторые учебные пособия по физической химии
<http://review3d.ru/klassicheskij-universitetskij-uchebnik-eremin-v-v-kargov-s-i-uspenskaya-i-a-kuzmenko-n-e-lunin-v-v-osnovy-fizicheskoy-ximii-teoriya-i-zadachi>

NIST <http://www.nist.gov>

7.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

Не требуется

7.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный проектор

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

9. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н., проф. И.А. Успенская