

**Программа лекционного курса «Физическая химия»
для студентов физического факультета МГУ
(6 семестр, 13 лекций)**

СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИЙ

РАЗДЕЛ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лекция 1 (13 февраля). Строение молекул

1. Ковалентная связь. Правило октета. Структуры Льюиса.
2. Геометрия молекул. Теория ОЭПВО.
3. Приближение Борна – Оппенгеймера. Электронные состояния молекул. Поверхность потенциальной энергии. Общие причины образования химической связи. Кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы. Колебания молекул.
4. Молекулярные орбитали. Электронная конфигурация молекулы. Граничные поверхности МО. Метод МО в приближении ЛКАО. Корреляционные диаграммы, связывающие и разрыхляющие орбитали, порядок связи. Электронное строение двухатомных молекул 2-го периода. Представление о гибридизации орбиталей.

**Лекция 2 (20 февраля). Межмолекулярные взаимодействия.
Кристаллические структуры металлов и ионных соединений**

1. Классификация ван-дер-ваальсовых сил. Дисперсионное взаимодействие. Водородная связь, ее природа, свойства и роль в жидкостях, молекулярных кристаллах и макромолекулах.
2. Кристаллические твердые тела и их классификация. Элементарная ячейка.
3. Атомные и молекулярные кристаллы с ван-дер-ваальсовым взаимодействием.
4. Простые кристаллические структуры: плотнейшие и плотные шаровые упаковки, координационное число, пустоты и их симметрия. Структуры металлов. Металлическая связь и металлические радиусы. Поллиморфизм металлов.
5. Физические свойства ионных соединений. Ионная модель. Координационные числа. Ионные радиусы и их определение.
6. Основные структурные типы ионных соединений, их связь с типом кристаллической решетки. Отношение ионных радиусов, его влияние на устойчивость кристаллической структуры.
7. Энергия ионной кристаллической решетки, ее вычисление в рамках ионной модели. Уравнения Борна-Ланде, Борна-Майера. Поправки к электростатической энергии. Цикл Борна-Габера.

РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция 3 (27 февраля). Термохимия

1. Внутренняя энергия и 1-ый закон термодинамики в переменных T , V . Тепловой эффект процесса при постоянстве объема. Переменные T , P : энтальпия и тепловой эффект процесса при постоянстве давления.
2. Стандартные состояния и термодинамические функции индивидуальных веществ. Оператор химической реакции. Изменение термодинамических функций в химических реакциях.
3. Термохимические уравнения. Тепловой эффект реакции. Термохимическая теплота.
4. Закон Гесса. Энтальпии образования, сгорания, растворения. Термохимические циклы. Энтальпия химической связи.
5. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа.

Лекция 4 (06 марта). Второй закон термодинамики и его применение в химии. Энтропия. Термодинамические потенциалы

1. Энтропия и 2-й закон термодинамики. Термодинамическое, статистическое и вероятностное определения энтропии. Энтропия как функция состояния и как критерий направленности самопроизвольного процесса в изолированной системе. Неравенство Клаузиуса.
2. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия и методы ее оценки.
3. Объединение 1-го и 2-го закона термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса в переменных S , V . Преобразования Лежандра. Характеристические функции. Энергии Гельмгольца и Гиббса.
4. Термодинамические потенциалы. Условия обратимости и необратимости в терминах потенциалов. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Соотношения Максвелла. Связь калорического и термического уравнения состояния.
5. Расчет энергии Гиббса для различных процессов.
6. Количество вещества как внешний параметр открытой системы. Большой термодинамический потенциал.
7. Современные справочные издания и базы данных по термодинамическим свойствам соединений.

Лекция 5 (13 марта). Термодинамика многокомпонентных систем. Химический потенциал. Растворы

1. Компоненты и составляющие вещества. Общая вариантность равновесия. Фундаментальное уравнение в различных переменных.
2. Способы выражения химического состава раствора. Растворимость.
3. Характеристические функции в многокомпонентной системе. Уравнение Гиббса-Дюгема. Парциальные мольные величины, их связь с интегральными.
4. Химический потенциал как парциальная мольная величина, его зависимость от температуры и давления.

5. Химические потенциалы компонентов раствора; активность и коэффициенты активности. Термодинамика смешения. Избыточные величины.
6. Идеальные растворы. Закон Рауля. Давление пара над идеальным раствором.
7. Отклонения от идеальности; предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Давление пара над бинарным раствором произвольной концентрации.
8. Зависимость растворимости газов и твердых веществ от температуры и давления. Растворы нелетучих веществ. Коллигативные свойства. Осмос. Формула Вант-Гоффа. Криоскопия и эбуллиоскопия.

Лекция 6 (20 марта). Фазовые переходы и фазовые равновесия

1. Гетерогенные системы. Условия фазового равновесия. Классификация фазовых переходов. Степень свободы (вариантность равновесия). Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем в различных переменных. Фазовая диаграмма воды в широком интервале температур и давлений.
3. Уравнения Клапейрона и Клапейрона-Клаузиуса.
4. Сечения простейших фазовых диаграмм "температура – состав". Диаграммы "жидкость – пар". Азеотропный состав. Диаграммы "жидкость – жидкость". Диаграммы "жидкость – твердое вещество".
5. Эвтектика. Химические соединения в твердой фазе.

Лекция 7 (27 марта). Химическая реакция

1. Термодинамическое описание систем при наличии химических реакций. Степень протекания (координата) реакции, химическая переменная. Сродство химической реакции. Условия химического равновесия.
2. Закон действующих масс для идеально-газовой реакционной смеси. Константы равновесия и связь между ними. Выбор стандартного состояния участников реакции.
3. Связь константы равновесия с изменением стандартных термодинамических величин в реакции. Приведенный потенциал Гиббса.
4. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Уравнения изотермы, изобары и изохоры реакции.
5. Закон действующих масс для гетерогенных реакций и реакций в растворах. Связь теплового эффекта реакции с константой равновесия.
6. Расчеты равновесного состава сложных систем. Понятие о современных методах расчета равновесий.

Лекция 8 (03 апреля). Электрохимические равновесия

1. Электрохимический потенциал. Электроды и полуреакции. Окислительно-восстановительная пара. Основные типы электродов. Равновесие электрод-раствор.
2. Электродные потенциалы. Зависимость электродных потенциалов от концентраций (активностей) ионов и температуры. Уравнение Нернста. Стандартные электродные потенциалы.

3. Электродвижущая сила (ЭДС), ее связь с термодинамическими величинами. Типы гальванических элементов. Потенциометрия, ее применение для определения термодинамических величин.

Лекция 9 (самостоятельно). Адсорбция. Коллоидная химия

1. Дисперсные системы и их классификация. Коллоидная химия как наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.
2. Работа изменения площади поверхности. Поверхностное натяжение и его проявления. Поверхностное давление. Смачивание. Поверхностно-активные вещества.
3. Адсорбция. Основные понятия: адсорбат, адсорбент, степень заполнения поверхности. Физическая адсорбция и хемосорбция.
4. Адсорбционное равновесие. Метод избытков Гиббса. Фундаментальное уравнение адсорбции и адсорбционная формула Гиббса.
5. Изотерма, изобара и изостера адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Простейшие модельные представления в теории адсорбции. Определение характеристик поверхности адсорбента.

Раздел III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лекция 10 (10 апреля). Основные понятия и постулаты химической кинетики

1. Связь химической кинетики и химической термодинамики.
2. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение.
3. Постулаты химической кинетики: закон действующих масс, принцип независимости химических реакций, принцип лимитирующей стадии.
4. Константа скорости. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Порядок, псевдопорядок и молекулярность реакции. Элементарные реакции. Сложные реакции, механизм реакции.
5. Формальная кинетика реакций целого порядка. Период полупревращения, его зависимость от начальной концентрации. Реакции радиоактивного распада.
6. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса, его интегральная и дифференциальная формы. Опытная энергия активации.

Лекция 11 (17 апреля). Сложные реакции первого порядка

1. Сложные химические реакции. Механизмы реакций.
2. Обратимые реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Связь константы равновесия с константами скорости. Равновесная степень превращения. Определение кинетических параметров. Зависимость скорости реакции от химического сродства.
3. Параллельные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Периоды полураспада и полубразования. Определение кинетических параметров.
4. Последовательные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые при различных соотношениях констант скорости. Определение кинетических параметров. Неоднозначность решения обратной задачи.

5. Принцип лимитирующей стадии для последовательных и параллельных реакций. Зависимость скорости реакции от химического сродства на примере обратимых реакций 1-го порядка.

Лекция 12 (24 апреля). Сложные реакции произвольного порядка. Приближенные методы химической кинетики

1. Основные приближенные методы химической кинетики: квазиравновесные и квазистационарные концентрации. Условия применимости, энергетические кривые.
2. Экспериментальное определение порядков реакций и констант скорости.
3. Термодинамический и кинетический контроль в параллельных обратимых реакциях.
4. Цепные реакции. Основные элементарные стадии. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции.
5. Нелинейные динамические системы в химии. Модель "хищник-жертва". Колебательные реакции. Кинетические модели реакции Белоусова-Жаботинского.

Лекция 13 (май). Катализ

1. Основные понятия катализа. Общие свойства катализаторов. Классификация каталитических реакций.
2. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ: специфический и общий. Механизмы реакций, кинетическое описание. Функция кислотности.
3. Ферментативные реакции. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Ингибирование ферментами и субстратом.
4. Гетерогенный катализ. Основные стадии, энергетический профиль. Закон действующих масс для гетерогенных реакций. Реакции в адсорбционном слое.
5. Автокатализ и его роль в химии и биологии.

Основная литература

1. В.В. Еремин, А.Я. Борщевский. Общая и физическая химия. – М., Интеллект, 2012.
2. В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. Основы физической химии. В 2-х тт. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.

Дополнительная литература

1. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х тт. – М.: Мир, 1980.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2006.
3. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия, т. 1. Гл. 3. – М.: Мир, 2009.
5. Грей Г. Электроны и химическая связь. – М.: Мир, 1967.
6. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
7. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
8. Практическая химическая кинетика / под ред. Мельникова М.Я. – М.: Изд-во Моск. ун-та, СПб: изд-во Санкт-Петербур. ун-та, 2006.

9. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках.
10. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002.
11. Шустер Г. Детерминированный хаос. – М.: Мир, 1988.