

# Список вопросов по физической химии к зачету с оценкой для студентов физического факультета МГУ (6 семестр)

## РАЗДЕЛ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Ковалентная связь. Правило октета. Структуры Льюиса.

Геометрия молекул. Теория ОЭПВО.

Приближение Борна – Оппенгеймера. Электронные состояния молекул. Поверхность потенциальной энергии. Общие причины образования химической связи.

Кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы. Колебания молекул.

Молекулярные орбитали. Электронная конфигурация молекулы. Метод МО в приближении ЛКАО.

Корреляционные диаграммы, связывающие и разрыхляющие орбитали, порядок связи. Электронное строение двухатомных молекул 1-го периода.

Геометрия молекул. Представление о гибридизации орбиталей.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Водородная связь, ее природа, свойства и влияние на свойства вещества.

Кристаллические твердые тела и их классификация. Элементарная ячейка.

Кристаллические структуры металлов: ГПУ, ГЦК, ОЦК. Полиморфизм металлов.

Физические свойства ионных соединений. Ионная модель. Координационные числа. Ионные радиусы и их определение.

Важнейшие структурные типы ионных соединений, NaCl, CsCl, ZnS, CaF<sub>2</sub>.

Энергия ионной кристаллической решетки, ее вычисление в рамках ионной модели. Цикл Борна-Габера.

## РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Исходные постулаты термодинамики. Термические и калорические уравнения состояния.

Внутренняя энергия и 1-ый закон термодинамики в переменных  $T$ ,  $V$ . Тепловой эффект при постоянстве объема и постоянстве давления.

Стандартные состояния и термодинамические функции индивидуальных веществ. Изменение термодинамических функций в химических реакциях.

Закон Гесса. Энтальпии образования, сгорания, растворения. Термохимические циклы. Энтальпия химической связи.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа.

Термодинамическое и статистическое определения энтропии. Второй закон термодинамики.

Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия и методы ее оценки.

Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции.

Энергия Гиббса как характеристическая функция и термодинамический потенциал.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца для энергии Гиббса. Соотношения Максвелла. Связь калорического и термического уравнения состояния.

Термодинамическое описание многокомпонентных систем. Парциальные мольные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Химический потенциал как парциальная мольная величина, его зависимость от температуры и давления.

Химические потенциалы компонентов раствора; активность и коэффициенты активности. Термодинамика смешения. Избыточные величины.

Идеальные растворы. Закон Рауля. Давление пара над идеальным раствором. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри.

Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.

Условия фазового равновесия в гетерогенных системах. Классификация фазовых переходов. Правило фаз Гиббса.

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Уравнения Клапейрона и Клапейрона-Клаузиуса.

Простейшие фазовые диаграммы "температура – состав". Диаграммы "жидкость – пар". Азеотроп. Диаграммы "жидкость – твердое вещество". Эвтектика.

Термодинамическое описание химических реакций. Химическая переменная. Сродство химической реакции. Условия химического равновесия.

Закон действующих масс для идеально-газовой реакционной смеси. Связь константы равновесия с изменением стандартных термодинамических величин в реакции.

Общие свойства констант равновесия. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Уравнения изотермы и изобары реакции.

Термодинамический закон действующих масс для гетерогенных реакций и реакций в растворах. Связь теплового эффекта реакции с константой равновесия.

Электрохимический потенциал. Электроды и полуреакции. Окислительно-восстановительная пара. Основные типы электродов. Равновесие электрод-раствор.

Электродные потенциалы. Зависимость электродных потенциалов от концентраций (активностей) ионов и температуры. Уравнение Нернста.

Электродвижущая сила (ЭДС), ее связь с термодинамическими величинами. Типы гальванических элементов.

### **Раздел III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Основные понятия химической кинетики: элементарная стадия, переходное состояние, скорость химической реакции, механизм реакции. Кинетическое уравнение.

Кинетический закон действующих масс для элементарных и сложных реакций. Константа скорости. Молекулярность и порядок реакции.

Принцип независимости химических реакций, принцип лимитирующей стадии.

Формальная кинетика реакций целого порядка. Период полупревращения, его зависимость от начальной концентрации.

Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса, его интегральная и дифференциальная формы. Опытная энергия активации.

Обратимые реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Связь константы равновесия с константами скорости. Определение кинетических параметров.

Обратимые реакции 1-го порядка. Зависимость скорости реакции от химического сродства.

Параллельные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Периоды полураспада и полуобразования. Определение кинетических параметров.

Последовательные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Определение кинетических параметров.

Принцип лимитирующей стадии для обратимых, последовательных и параллельных реакций.

Приближение квазистационарных концентраций. Условия применимости. Пример.

Квазиравновесное приближение в химической кинетике. Условия применимости. Пример.

Экспериментальное определение порядков реакций и констант скорости.

Термодинамический и кинетический контроль в параллельных обратимых реакциях.

Цепные реакции. Основные элементарные стадии. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции.

Разветвленные цепные реакции, основные стадии. Природа цепного взрыва.

Основные понятия катализа. Общие свойства катализаторов. Классификация каталитических реакций.

Кислотно-основной катализ: специфический и общий. Механизмы реакций, кинетическое описание.

Ферментативные реакции. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение кинетических параметров.

Ферментативные реакции. Механизмы ингибирования (любой, на выбор), определение кинетических параметров.

Гетерогенный катализ. Основные стадии, энергетический профиль. Закон действующих масс для гетерогенных реакций.

### **Основная литература**

В.В. Еремин, А.Я. Борщевский. Общая и физическая химия. – М., Интеллект, 2012.

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.