

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического  
факультета, профессор РАН



/С.С. Карлов/  
«30» августа 2025 г.

## **ОЦЕНОЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ФОС)**

для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю):

**Физическая химия**

**Уровень высшего образования:**  
Бакалавриат

---

**Направление подготовки (специальность):**

04.03.01 Химия

**Направленность (профиль) ОПОП:**

Общая химия

---

**Форма обучения:**

очная

---

ФОС рассмотрен и одобрен  
Учебно-методической комиссией факультета  
(протоколы №3 от 13.05.2019, №23 от 25.03.2025 г.)

Москва 2025

ФОС дисциплины разработан в соответствии с ФГОС ВО для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.03.01 «Химия» (программа бакалавриата), утвержденного приказом Минобрнауки от 17 июля 2017 г. №671. Направленность (профиль) основной профессиональной образовательной программы высшего образования, реализуемой в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом, утвержден приказом МГУ № 1061-19/010-ОСН от 30.08.2019 г.

## 1. Требования к результатам освоения дисциплины (модуля) Физическая химия

Компетенция	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p><b>УК-1.</b> Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач</p>	<p><b>УК-1.1.</b> Осуществляет поиск, критический анализ и синтез информации с использованием требований системного подхода</p>	<p><b>Уметь:</b> находить необходимые для работы сведения в открытых источниках информации</p> <p><b>Уметь:</b> сопоставлять информацию из разных источников, оценивать ее достоверность</p> <p><b>Владеть</b> навыками поиска и критического анализа информации по теме научного проекта</p>
	<p><b>УК-1.2.</b> Формулирует научно обоснованные гипотезы, создает теоретические модели явлений и процессов</p>	<p><b>Уметь:</b> формулировать научные гипотезы при обсуждении литературных и собственных данных</p>
<p><b>УК-2.</b> Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений</p>	<p><b>УК-2.1.</b> Использует современные базы данных для поиска информации по заданной теме</p>	<p><b>Уметь:</b> анализировать данные, полученные из литературных источников, и использовать их для выбора оптимального способа решения поставленной задачи</p>
	<p><b>УК-2.2.</b> Использует современные информационные технологии для обмена информацией в деловой и профессиональной сфере с учетом основных требований информационной безопасности</p>	<p><b>Уметь:</b> использовать программные средства удаленного коллективного доступа для решения задач научной деятельности</p> <p><b>Владеть:</b> навыками обмена профессиональной информации с учетом основных требований информационной безопасности</p>

<p><b>УК-4.</b> Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(ых) языке(ах)</p>	<p><b>УК-4.1.</b> Осуществляет письменную и устную коммуникацию на русском и (или) иностранном языке в академической сфере</p>	<p><b>Уметь:</b> выбирать коммуникативно приемлемый стиль делового общения, использовать необходимые языковые средства, тактики и стратегии для решения коммуникативных задач в академической и профессиональной сферах</p>
	<p><b>УК-4.3.</b> Работает с текстами разного уровня сложности, отвечающими задачам профессиональной деятельности</p>	<p><b>Уметь:</b> работать с учебными и научными текстами разного уровня сложности, отвечающих задачам профессиональной деятельности</p>
<p><b>УК-8.</b> Способен создавать и поддерживать в повседневной жизни и в профессиональной деятельности безопасные условия жизнедеятельности для сохранения природной среды, обеспечения устойчивого развития общества, в том числе при угрозе и возникновении чрезвычайных ситуаций и военных конфликтов</p>	<p><b>УК-8.1.</b> Идентифицирует опасные и вредные факторы в рамках осуществляемой деятельности</p>	<p><b>Знать:</b> нормы техники безопасности при работе в аналитической лаборатории</p> <p><b>Уметь:</b> проводить стандартные операции по определению состава веществ и материалов с соблюдением норм ОХ и ТБ</p> <p><b>Владеть:</b> навыками безопасного обращения с веществами и приборами при работе в аналитической лаборатории</p>
<p><b>ОПК-1</b> (на уровне бакалавриата). Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений</p>	<p><b>ОПК-1.1.</b> Воспринимает информацию химического содержания, систематизирует и анализирует ее, оценивает актуальность и степень новизны данных</p>	<p><b>Знать:</b> основные законы и закономерности, определяющие направление и результат протекания процессов в гомогенных и гетерогенных системах, способы аналитического представления этих закономерностей</p> <p><b>Знать:</b> теоретические основы химической термодинамики</p> <p><b>Знать:</b> основные теоретические представления для описания кинетики химических реакций</p>

		<b>Владеть:</b> простейшими расчетными методами решения физико-химических задач
	<b>ОПК-1.2.</b> Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно- теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии	<b>Уметь:</b> формулировать и решать конкретные задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе физической химии
	<b>ОПК-1.3.</b> Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	<b>Уметь:</b> формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и собственных экспериментальных данных в области физической химии
<b>ОПК-2</b> (на уровне бакалавриата) Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием	<b>ОПК-2.1.</b> Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности	<b>Знать:</b> правила техники безопасности при работе в химической лаборатории <b>Уметь:</b> работать с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности <b>Уметь:</b> работать на физических приборах с соблюдением норм техники безопасности
	<b>ОПК-2.3.</b> Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе	<b>Знать:</b> стандартные методы определения физико-химических свойств веществ <b>Уметь:</b> пользоваться стандартным лабораторным оборудованием и приборами при изучении физико-химических свойств веществ

		<p><b>Уметь:</b> корректно интерпретировать результаты физико-химического эксперимента</p> <p><b>Владеть:</b> техникой физико-химического эксперимента</p> <p><b>Владеть</b> навыками работы на современных физических приборах</p>
<p><b>ОПК-3</b> (на уровне бакалавриата) Способен применять расчётно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники</p>	<p><b>ОПК-3.1.</b> Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений</p>	<p><b>Знать:</b> требования к оформлению и представлению результатов физико-химических работ</p> <p><b>Уметь:</b> проводить математическую обработку физико-химических данных</p> <p><b>Владеть:</b> простейшими расчетными методами решения физико-химических задач</p>
	<p><b>ОПК-3.2.</b> Проводит обработку данных с использованием современной вычислительной техники</p>	<p><b>Уметь:</b> обрабатывать результаты инструментальных опытов с использованием современной вычислительной техники</p>
	<p><b>ОПК-3.3.</b> Оценивает возможные источники ошибок при проведении эксперимента и корректность полученных данных</p>	<p><b>Уметь:</b> оценивать возможные источники ошибок и корректность полученных данных</p>
<p><b>ОПК-4</b> (на уровне бакалавриата). Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков</p>	<p><b>ОПК-4.2.</b> Оценивает возможные источники ошибок при проведении физического эксперимента и достоверность данных</p>	<p><b>Знать:</b> методы статистической обработки результатов исследований, полученных с помощью стандартных инструментальных методов</p> <p><b>Уметь:</b> грамотно интерпретировать результаты измерений, полученных с помощью научного оборудования</p> <p><b>Уметь:</b> пользоваться программными средствами, автоматизирующими обработку данных (управление базами данных, статистическая обработка, визуализация и т.п.)</p>

<p>решения математических и физических задач</p>		
<p><b>ОПК-5</b> (на уровне бакалавриата). Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности</p>	<p><b>ОПК-5.1.</b> Использует стандартные программные средства и информационные системы для сбора, анализа и представления данных</p>	<p><b>Знать:</b> основные базы данных химического профиля  <b>Уметь:</b> корректно составлять поисковый запрос информации химического содержания и находить необходимые для работы сведения в открытых источниках информации</p>
	<p><b>ОПК-5.2.</b> Использует современные компьютерные технологии при сборе информации химического профиля с использованием общих и профессиональных баз данных, систематизации и обработке данных</p>	<p><b>Уметь:</b> использовать программные средства удаленного коллективного доступа для решения задач научной деятельности  <b>Уметь:</b> обрабатывать и представлять результаты научных экспериментов с использованием современных компьютерных технологий  <b>Владеть:</b> навыками обмена профессиональной информацией с учетом основных требований информационной безопасности</p>
<p><b>ОПК-6</b> (на уровне бакалавриата). Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе</p>	<p><b>ОПК-6.1.</b> Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке</p>	<p><b>Знать:</b> требования к оформлению и представлению результатов работ в области физической химии  <b>Знать:</b> требования к представлению материала в виде презентации научного доклада  <b>Владеть:</b> навыками оформления протоколов физико-химического анализа</p>
	<p><b>ОПК-6.2.</b> Представляет информацию химического содержания с учетом требований библиографической культуры</p>	<p><b>Уметь:</b> представлять результаты своей научной работы в письменном виде согласно требованиям к курсовым работам в соответствующей области химии</p>

	<b>ОПК-6.3.</b> Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и/или английском языках	<b>Владеть:</b> навыками подготовки презентаций с результатами своей научной работы на русском языке
--	---	--

## 2. Оценочные средства для текущего контроля и самостоятельной работы

### 2.1. Текущий контроль.

#### Образцы задач контрольных работ

##### Контрольная работа №1

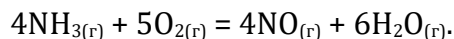
**Задача 1.** 3.0 моля аргона (идеальный газ), первоначально находящегося при 200 К и 1.0 атм, сжимаются обратимо и адиабатически до температуры 300 К. Рассчитайте  $Q$ ,  $W$  и  $\Delta U$ , а также значения конечных давлений и объема.

**Задача 2.** При сгорании 1 моль  $L$ -аспарагина  $C_4H_8N_2O_3$  при 298 К в калориметрической бомбе ( $V=\text{const}$ , принимают, что при сгорании азотосодержащих соединений процесс сгорания идёт до образования молекулярного азота) выделилось 1929.3 кДж. Вычислите  $\Delta_c H^\circ_{298}$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}$ ,  $\Delta_f H^\circ_{398}$  для  $L$ -аспарагина если известно, что:

- а) стандартные энтальпии образования  $CO_{2(g)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  при 298 К равны  $-393.5$  кДж·моль $^{-1}$  и  $-285.83$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно,  
 б) теплоёмкости веществ в данном температурном интервале не зависят от температуры и можно принять, что  $C_p(L\text{-аспарагин}) = 159.8$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $C_p(C) = 8.53$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $C_p(N_2) = 29.12$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $C_p(O_2) = 29.36$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $C_p(H_2) = 28.82$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ .

**Задача 3.** Найти изменение энтропии при изотермическом расширении 15 г углекислого газа с 1 до 3 л при 300 К.

**Задача 4.** Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций ( $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r F^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ) при 690 К для реакции



Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж·моль $^{-1}$	Энтропия $S^\circ_{298}$ , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	Теплоёмкость $c_p$ , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
$NH_{3(g)}$	-46.11	192.450	35.060

$O_{2(r)}$	0	205.138	29.355
$NO_{(r)}$	90.25	210.760	29.844
$H_2O_{(r)}$	-241.82	188.830	33.580

### Контрольная работа №2

**Задача 1.** Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25 °С равна  $0.914 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен  $17.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**Задача 2.** Найти активности и коэффициенты активности этанола и хлороформа в их растворе при 35 °С, содержащего 20 мол.% этанола, если при этом  $y(C_2H_5OH) = 0.1382$ , а общее давление над раствором равно 304.22 мм рт. ст.,  $p(C_2H_5OH) = 102.78 \text{ мм рт. ст.}$  и  $p(CHCl_3) = 295.11 \text{ мм рт. ст.}$

**Задача 3.** Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г  $CS_2$ , кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого  $CS_2$  равна 319.2 К. Эбуллиоскопическая постоянная  $CS_2$  равна  $2.37 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в  $CS_2$ ?

#### Задача 4.

Чему равна моляльность раствора  $CuSO_4$ , имеющего такую же ионную силу, как  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  раствор  $KCl$ ? Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов  $Cu^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ .

### Контрольная работа №3

**Задача 1.** Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ( $-38.87 \text{ °С}$ ) равны  $13.690$  и  $14.193 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  соответственно. Энтальпия плавления ртути равна  $2.33 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$ . Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

**Задача 2.** Рассчитайте растворимость п-дибромбензола в бензоле при 20 и 40 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления п-дибромбензола при температуре его плавления ( $86.9 \text{ °С}$ ) равна  $13.22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

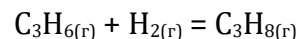
**Задача 3.** Зависимость давления (в Па) насыщенных паров серебра от температуры выражается уравнениями:

$$\ln p = 31.993 - \frac{32288.06}{T} \quad (\text{для твердого серебра});$$

$$\ln p = 30.347 - \frac{30722.02}{T} \quad (\text{для жидкого серебра}).$$

Определите координаты тройной точки серебра и величины  $\Delta H_{пл}$ ,  $\Delta S_{пл}$  и  $\Delta G_{пл}$  вблизи тройной точки.

**Задача 4.** Для реакции гидрирования пропена



определите  $K_p$ ,  $\Delta_r G$  при давлении 1.3 атм и 1000 К, а также равновесный выход пропана при этих условиях. Как изменится состав равновесной смеси, если исходная смесь содержала 80 мол.%  $C_3H_{6(g)}$  и 20 мол.%  $H_2$ .

Вещество	Энтальпия образования, $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	Энтропия $S_{298}^\circ$ , Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	Теплоемкость $C_p$ , Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>
$C_3H_{6(g)}$	20.42	267.05	63.89
$H_{2(g)}$	-	130.684	28.824
$C_3H_{8(g)}$	-103.85	269.91	73.5

### Контрольная работа №5

Задача 1. В реакции 2-го порядка  $A + B \rightarrow D$  начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 2.0 моль/л и 3.0 моль/л. Скорость реакции равна  $1.2 \cdot 10^{-3}$  моль/(л · с) при  $[A] = 1.5$  моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при  $[B] = 1.5$  моль/л.

Задача 2. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна  $[HClO_2]^2$ . За какое время реакция окисления при 298 К пройдет на 90%, если исходный раствор содержал 0.1 моль/л  $HClO_2$  и 1 моль/л спирта? Константа скорости реакции равна  $k = 24$  л/(моль · мин).

Задача 3. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125 оС степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 оС такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции

Задача 4. Скорость автокаталитической реакции  $A \rightarrow P$  описывается кинетическим уравнением  $w = k \cdot [A] \cdot [P]$ . Решите это кинетическое уравнение и найдите зависимость степени превращения от времени. Начальные концентрации:  $[A]_0 = a$ ,  $[P]_0 = p$ .

### Контрольная работа №6.

**Задача 1.** Получить выражение для химического потенциала идеального газа через молекулярную сумму по состояниям  $Q$ .

**Задача 2.** Рассчитать степень диссоциации молекулярного иода на атомы при температуре 500 К, если давление в системе равно 1 бар. Молекулярные постоянные для  $I_2$ :  $\sigma = 2$ ,  $B = 0,037364 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega = 214,248 \text{ см}^{-1}$ . Вырожденность основных электронных состояний обеих молекул равна 1. Энергия диссоциации  $D_0$  молекулы  $I_2$  составляет 148,8 кДж/моль.

**Задача 3.** Рассчитать энтропию  $S^\circ$ , высокотемпературную составляющую энтальпии  $H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$  и теплоемкость  $C_p^\circ$  молекулы  $N_2$  в состоянии идеального газа при давлении 1 бар =  $1 \cdot 10^5$  Па и температурах 500 и 1000 К. Молекулярные постоянные  $N_2$ :  $\omega = 2359,434 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 1,9983 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$ . Возбужденными электронными состояниями пренебречь

### Контрольная работа №7.

**Задача 1.** Диаметр метильного радикала равен 3.8 А. Какова максимальная константа скорости (в л/(моль · с)) реакции рекомбинации метильных радикалов при 27 оС?

**Задача 2.** Используя теорию активированного комплекса, вычислите истинную энергию активации  $E_0$  для реакции  $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$  при  $T = 300$  К, если опытная энергия активации при этой температуре равна 8.3 ккал/моль

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

## 2.2. Самостоятельная работа

### Примеры вопросов для самопроверки

1. Что общего и в чем различие (а) устойчивого и метастабильного состояний системы, (б) стационарного и равновесного состояний?
2. Для каких типов систем нельзя использовать понятие «термодинамические свойства»?
3. Как происходит квазистатически равновесный процесс?
4. Приведите пример обратимого, но неравновесного термодинамического процесса.
5. Тепловой эффект какой реакции соответствует стандартной энтальпии образования нитрата аммония. Как следует корректно записать это уравнение химической реакции в термохимическом виде?  
Стандартная теплота образования жидкого нитробензола при 298 К равна 11,2 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.

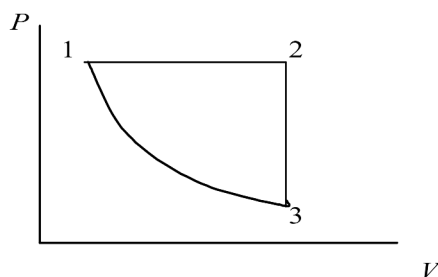
6. Рассчитайте  $\Delta_f H^\circ$  (в кДж/моль) для  $\text{HCl}(g)$ , если известно, что для реакции  $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g)$   $\Delta_r H^\circ = -186$  кДж.
7. Рассчитайте  $\Delta_r H$  (в кДж) для реакции  $\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{NO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g)$ , если известно, что для реакции  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ ,  $\Delta_r H^\circ = -114.0$  кДж.
8. Для одного и того же вещества в интервале температур 300 – 800 К и 500 – 1000 К при 1 бар измерены теплоемкость и приращение энтальпии, соответственно. Результаты измерений аппроксимированы следующими зависимостями:

$$C_p = (15 \pm 0.1) + (0.02 \pm 0.001)T,$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(600) = (3500 \pm 300) - (13.5 \pm 2)T$$

Согласуются ли между собой результаты таких измерений?

9. Термодинамический потенциал Массье  $\phi = S - U/T$  задан как функция переменных  $V$  и  $T$ . Получите этот потенциал из  $S$  преобразованием Лежандра и выведите термическое и калорическое уравнения состояния системы
10. Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых изменение энтропии при постоянной температуре и при увеличении парциального давления всех участников реакции от 1 до 3 атм увеличится
11. Допустим, что введена новая термодинамическая функция  $K = F + RT$ . Покажите, что условие  $dK = 0$  может быть использовано как критерий равновесия, а  $dK < 0$  – как критерий самопроизвольности процесса.
12. Идеальный газ адиабатически расширяется из объема  $V_1$  в вакуум. Как изменится энтропия, если конечный объем  $V_2$ . Будет ли процесс обратимым?
13. По каким внутренним переменным надо проводить дифференцирование функции состояния энтропии, чтобы получить условия химического равновесия изолированной гомогенной системы? Почему для этой цели нельзя использовать количества компонентов или составляющих?
14. Изобразите приведенный ниже цикл с идеальным газом в координатах  $p$ - $T$ ,  $V$ - $T$ ,  $U$ - $T$ ,  $U$ - $V$ ,  $H$ - $T$ ,  $H$ - $p$ ,  $G$ - $T$ ,  $G$ - $p$



15. Какие численные значения могут принимать активности и коэффициенты активности, от чего это зависит?
16. Активности и коэффициенты активности – размерные или безразмерные величины, ответ поясните
17. Зависит ли активность от способа выражения концентрации? Зависит ли активность от выбранной системы отсчета свойств раствора?
18. Каков физический смысл парциального мольного свойства, от чего оно зависит?
19. Какие численные значения могут принимать парциальные мольные свойства? Каков физический смысл знака парциальных мольных свойств?
20. Предложите термодинамическое объяснение эффекту понижения температуры кристаллизации и повышению температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем
21. Коллигативные свойства можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества. Сформулируйте критерии выбора растворителя для более точного определения молекулярной массы веществ. На какую температуру (замерзания или кипения) растворенное вещество влияет сильнее?
22. Оцените концентрационные границы применимости 1-го приближения теории Дебая-Хюккеля для водных растворов при 25 С.
23. Как изменится концентрационная граница применимости 1-го приближения теории Дебая-Хюккеля при переходе от одного растворителя к другому с большей диэлектрической проницаемостью?
24. По каким внутренним переменным ищется минимум характеристической функции при расчете (а) гомогенных, (б) гетерогенных равновесий?
25. Какой способ решения задачи расчета равновесий – минимизацией энергии Гиббса или по равенству химических потенциалов – позволяет одновременно определять и условия равновесия, и условия устойчивости фаз?
26. Сколько фаз может *существовать* и *равновесно сосуществовать* в однокомпонентной системе? От чего зависит, сколько вариантов точек может существовать в однокомпонентной системе?
27. Покажите, что в бинарной системе, компоненты которой образуют идеальный жидкий раствор, невозможно существование азеотропа и расслаивание фаз
28. При каких отклонениях от идеального поведения жидкости (положительных или отрицательных) возможно расслаивание раствора?
29. Может ли при добавлении вещества к растворителю температура кристаллизации раствора повыситься, а температура кипения - понизиться. Ответ обоснуйте
30. Зачем вводится химическая переменная  $\xi$  и каков ее физический смысл?
31. От каких термодинамических переменных зависит константа равновесия?

32. За счет чего может изменяться степень превращения исходного вещества в одной и той же реакции, протекающей в разных растворителях?
33. Объясните, почему по знаку стандартной энергии Гиббса реакции нельзя, вообще говоря, судить о направлении процесса? В каких случаях совпадают значения энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции?
34. Почему константы равновесия, используемые в термодинамике, являются величинами безразмерными? Зачем иногда указывают размерности численных значений констант равновесия реакций в растворах?

## Вопросы к коллоквиумам.

### Тема 1. Теоретические основы химической термодинамики.

Основные понятия химической термодинамики: система и окружение, термодинамические свойства, классификация термодинамических свойств (интенсивные и экстенсивные, внутренние и внешние, независимые переменные и функции), типы состояний системы и процессов. Функции состояния, функции процесса. Постулаты термодинамики.

Термические и калорические уравнения состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Критическая точка и критические параметры. Понятие «бинодаль» и «спинодаль». Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния. Уравнения состояния для конденсированных фаз. Термические коэффициенты.

Теплота и работы как функции процесса. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Калорические коэффициенты. Энтальпия. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций: энтальпии образования, сгорания. Зависимость энтальпии от температуры (формула Кирхгоффа) для индивидуального вещества и для реакции. Экспериментальные методы определения термохимических свойств веществ.

Теплоемкость. Теплоемкость газов (уравнение Майера) и конденсированных фаз. Экспериментальные методы определения теплоемкостей.

Второй закон термодинамики, его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Энтропия как характеристическая функция. Частные условия равновесия гетерогенной и гомогенной систем с помощью обобщенного уравнения 1-го и 2-го законов. Химическая переменная. Изменение энтропии при различных процессах.

Преобразования Лежандра. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Фундаментальные уравнения Гиббса. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Функции  $G$  и  $F$  как характеристические функции и критерии самопроизвольного протекания процессов. Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при различных процессах. Соотношения Максвелла.

## **Тема 2.** Термодинамика растворов

Типы растворов, способы выражения их состава. Законы Рауля, Генри, Амага. Парциальные мольные свойства, их особенности и способы определения в случае бинарных растворов. Химический потенциал, различные определения этого понятия. Способы записи химического потенциала в случае идеального и реального газового и конденсированного растворов. Термодинамические функции идеального раствора (формулы и графики). Летучесть. Выбор отсчетного состояния (стандартный химический потенциал компонента) в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния «индивидуальный компонент» и «бесконечно-разбавленный раствор»

Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора в разных системах отсчета. Функции смешения, избыточные функции. Общие представления о термодинамических моделях растворов. Регулярный и атермальный растворы, термодинамические функции этих растворов. Коллигативные свойства растворов, границы их применимости (растворы неэлектролитов и электролитов). Особенности термодинамического описания растворов электролитов. Теория Аррениуса. Среднеионная активность и коэффициент активностей. Основные положения теории Дебая-Хюккеля, границы применимости теории.

## **Тема 3.** Фазовые (гетерогенные) и химические равновесия.

Фаза, компонент, составляющее. Правило фаз Гиббса. Общие принципы расчета равновесий в гомогенных и гетерогенных системах. Фазовые диаграммы. Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентной системе: а) из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ), б) из частных условий равновесия в дифференциальной и интегральной формах. Уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Расчеты фазовых равновесий в бинарных системах а) из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ), б) из частных условий равновесия в двухкомпонентных системах с простой эвтектикой. Равновесие конденсированных фаз: вывод уравнений Шредера. Понижение температуры замерзания раствора. Расчеты фазовых равновесий из а) общих и б) частных условий равновесия в двухкомпонентных системах со взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединений. Расчеты фазовых равновесий из а) общих и б) частных условий равновесия в двухкомпонентных системах жидкость – пар. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса–Коновалова.

Частные условия равновесия гомогенной систем с помощью обобщенного уравнения 1-го и 2-го законов. Химическая переменная. Изменение энергии Гиббса при химической реакции. Изотерма Вант-Гоффа. 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. Принцип Ле Шателье–Брауна. Расчеты констант химических равновесий с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.

#### **Тема 4.** Формальная кинетика химических реакций.

Элементарные (простые) реакции, сложные реакции. Механизм реакции. Определение скорости реакции: общая скорость реакции, скорость реакции по веществу, средняя скорость реакции, скорость реакции в данный момент времени. Экспериментальные методы определения изменения концентрации продуктов и/или реагентов. Скорость реакции на кинетических кривых.

Кинетический закон действия масс и область его применимости. Молекулярность элементарных реакций. Порядок реакции для обработки экспериментальных данных (сложных реакций). Прямая и обратная задачи химической кинетики. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Временные характеристики химической реакции: время полупревращения, среднее время жизни. Размерность констант скоростей для реакций целого порядка.

Методы экспериментального определения порядка реакции и константы скорости. Дифференциальные и интегральные методы: метод Вант-Гоффа, метод изоляции Оствальда, метод начальных скоростей, метод эквимольных концентраций, метод подбора кинетических уравнений, метод Оствальда-Нойеса (в различных вариантах). Аналитический и графический варианты решения. Преимущества и ограничения каждого метода. Возможности использования метода при ограниченном наборе экспериментальных данных (одна кинетическая кривая, «быстрые» реакции). Понятие «псевдопорядок».

Зависимость константы скорости от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа, область его действия. Уравнение Вант-Гоффа: термодинамическое обоснование экспоненциальной зависимости константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса: основные положения и вывод уравнения. Параметры уравнения Аррениуса. Методы определения энергии активации. Графические и аналитические варианты решения. Политермическая кинетика: основная идея методов.

"Эффективная" энергия активации. Энергия активации сложных реакций.

Сложные реакции: кинетическая модель, принцип независимости элементарных стадий. Энергия активации (экспериментальная) сложных реакций. Лимитирующая стадия сложных реакций.

Обратимые реакции первого порядка: кинетические уравнения, решение прямой задачи, кинетические кривые для различных значений констант скоростей прямой и обратной реакций. Лимитирующая стадия обратимой реакции. Кинетическое условие равновесия. Равновесная степень превращения. Решение обратной задачи. Релаксационные методы исследования быстрых реакций. Кинетика и термодинамика: энергии активации прямой и обратной реакций для эндотермических и экзотермических реакций. Принцип детального равновесия.

Параллельные реакции первого порядка: кинетические уравнения, решение прямой задачи, кинетические кривые. Понятие «фазового портрета» для параллельных реакций. Период полупревращения (полураспада) для всех участников параллельных реакций первого порядка. Варианты решения обратной кинетической задачи. Энергия активации для параллельных реакций. Лимитирующая стадия.

Схемы параллельных обратимых реакций. Термодинамический и кинетический контроль в параллельных обратимых реакциях.

Последовательные реакции первого порядка: кинетическая схема и решение кинетической задачи. Кинетические кривые для последовательных реакций первого порядка: определение характеристических точек (положение максимума интермедиата, точки перегиба на кинетических кривых). Решение обратной задачи. Кинетические кривые в случае существенной разницы между значениями констант скоростей отдельных стадий, в случае близких значений констант. Приближенные решения. Переходное равновесие (состояние) и вековое равновесие. Лимитирующая стадия в сложных реакциях.

Приближенные методы химической кинетики: метод квазистационарности и метод квазиравновесия, условия их применимости.

**Тема 5.** Приложения химической кинетики: Кинетика реакций конкретного типа.

Цепные реакции (ЦР). Определение ЦР. Кинетические особенности. Основные стадии ЦР. Кинетическая схема неразветвленной ЦР. Стационарный режим протекания ЦР, длина цепи.

Кинетика радикальной полимеризации. Кинетический и термодинамический аспект ЦР. Энергетические ЦР.

Разветвленные ЦР. Принцип частичной квазистационарности Н.Н.Семенова. (на примере реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ). Пороговые явления (пределы воспламенения), фактор разветвления. Вырожденное разветвление. Вероятностный подход к описанию ЦР (неразветвленные и разветвленные ЦР)

Фотохимические реакции (ФР): Определение (энергетическая шкала электромагнитного излучения), особенности протекания ФР. Основные законы фотохимии. Диаграмма Яблонского. Кинетические схемы и решения кинетической задачи – уравнения Штерна-Фольмера.

Понятия флуоресценции и фосфоресценции, временные характеристики. Кинетика распада возбужденного синглетного состояния. Квантовый выход: первичный, суммарный, квантовый выход процесса. Тушение. Резонансное тушение – Фёрстеровский перенос энергии (FRET). Использование ФР при анализе биологических объектов.

Реакции в растворах (РР): Кинетические особенности реакций в растворах. Диффузия. Законы Фика. Бимолекулярные реакции с диффузионным контролем. Уравнение Смолуховского. Бимолекулярные реакции с частичным диффузионным контролем. Схема формальной кинетики для реакций с диффузионным контролем. Коэффициент диффузии и коэффициент вязкости. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Диффузия заряженных частиц. Уравнение Дебая.

Температурная зависимость константы скорости реакций с учетом диффузии. Влияние растворителя: эффект клетки, природа (полярность) растворителя. Реакции с участием ионов. Влияние ионной силы. Уравнения Бренстеда-Бьеррума. Солевые эффекты.

Реакции в открытых системах: Общая постановка задачи. Реакторы идеального смешения (РИС) и идеального вытеснения (РИВ). Параметры модели: размеры реактора, объемная скорость, мольная скорость потока вещества, время пребывания в реакторе. Необратимая реакция первого порядка в РИС и РИВ. Сопоставление работы реакторов: эффективность, предельная степень превращения вещества и среднее время пребывания в реакторе.

Сопряженные реакции, колебательные реакции, автокатализ: Сопряженные реакции: химическое, термодинамическое и кинетическое сопряжение. Понятия актор, индуктор, акцептор. Фактор индукции. Автокатализ в закрытой системе. Вид кинетических кривых при автокатализе. Колебательные реакции. Условия появления колебательных процессов в химических системах. Качественное рассмотрение модели Лотки-Вольтерра. Понятие о фазовом портрете. Модель «брюсселятор» реакции Белоусова-Жаботинского. Хиральный автокатализ.

## **Тема 6.** Кинетика каталитических реакций

Общее представление о каталитических реакциях: Основные принципы катализа, классификация каталитических реакций, характеристики катализаторов.

Гомогенный (кисотно-основной) катализ: Общая кинетическая схема гомогенного катализа. Протон-донорные свойства кислот (оснований) в водных растворах. Кинетическая схема специфического кислотного катализа. Кислотность среды. Функция кислотности Гаммета. Анализ кинетических кривых, решение обратной задачи для специфического кислотного катализа. Кинетическая схема общего кислотного катализа. Анализ кинетических кривых, решение обратной задачи для общего кислотного катализа. Сравнение кинетики общего и специфического кислотного катализа. Кинетическая схема общего и специфического основного катализа. Общий случай: реакция катализируется одновременно кислотами и основаниями.

Солевые эффекты. Корреляционные соотношения (соотношение Брэнстеда).

Гетерогенный катализ: Общая характеристика гетерогенного катализа, основные стадии гетерогенного катализа. Общая кинетическая схема (в отсутствие диффузии). Кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда для описания механизмов гетерогенной каталитической реакции на примере реакции первого порядка. Анализ кинетических уравнений. Кинетика реакций первого порядка для случаев: (а) участия дополнительного адсорбционного центра, (б) адсорбции «постороннего» реагента, (в) диссоциативной адсорбции реагентов (можно просто качественно, анализируя графики кинетических кривых). Бимолекулярные реакции на поверхности: механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда и Ридила-Или. Кинетические схемы и анализ кинетических кривых.

Ферментативный катализ Общая характеристика ферментативного катализа. Количественные характеристики каталитической активности и эффективности ферментов. Схема Михаэлиса-Ментен: вывод уравнения, анализ, решение обратной задачи. Линеаризация уравнения Михаэлиса-Ментен (двойные обратные координаты подробно, остальные качественно). Модифицированная схема Михаэлиса-Ментен (обратимость второй стадии). Усложненные схемы ферментативных реакций (тройной комплекс, последовательный механизм): постановка задачи, запись системы кинетических уравнений, решение и анализ (можно без вывода, в объеме лекции). Ингибирование ферментативных реакций: общая кинетическая схема. Решение кинетической задачи для конкурентного, бесконкурентного и смешанного (неконкурентного) ингибирования.

Диффузионные режимы в каталитических реакциях. Внешнедиффузионный режим в гетерогенном катализе. Внутридиффузионный режим в гетерогенном катализе. Задача Зельдовича-Тиле. Диффузия в ферментативных реакциях и биохимических процессах

Теоретические подходы решения кинетических задач. Теоретические подходы к задачам гетерогенного катализа: принцип Сабатье, мультиплетная теория Баландина (принцип геометрического соответствия и энергетического соответствия), теория активных ансамблей Кобозева. Энергетические диаграммы и механизмы реакций.

## **Тема 7. Статистическая термодинамика**

Термодинамические переменные как статистические средние величины. Основные понятия статистической физики. Фаза. Фазовые  $\mu$ - и  $\Gamma$ -пространства. Ансамбли систем. Среднее по времени и среднее по ансамблю. Функции распределения в  $\Gamma$ -пространстве.

Закон распределения Максвелла–Больцмана. Каноническое распределение Гиббса. Сумма по состояниям. Выражение для статистических аналогов термодинамических величин с помощью сумм по состояниям. Общие свойства канонической суммы по состояниям как статистической характеристической функции. Вычисление внутренней энергии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и энтропии с помощью сумм по состояниям. Сумма по состояниям в целом и ее составляющие. Метод наибольшего слагаемого в сумме по состояниям. Формула Больцмана для энтропии.

Поступательная сумма по состояниям. Поступательная сумма по состояниям в классической и квантовой механике. Теорема равномерного распределения и ее применение в теории теплоемкостей. Энтропия одноатомного идеального газа. Формула Закура–Тетроде. Поступательные вклады в термодинамические функции идеальных газов. Парадокс Гиббса и его трактовка в статистической физике.

Колебательная сумма по состояниям. Модель «гармонический осциллятор» – «жесткий ротатор». Сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Колебательные вклады в термодинамические функции газов и «замороженные» степени свободы. Статистические теории теплоемкостей кристаллических тел (качественное рассмотрение).

Вращательные функции по состояниям. Сумма по состояниям для жесткого ротатора. Вращательные составляющие термодинамических функций идеальных газов.

Электронная сумма по состояниям и ее свойства. Электронная составляющая теплоемкости (на примере атома хлора).

Статистический расчет химического равновесия в идеальных газах. Статистическое выражение для констант химического равновесия. Обсуждение особенностей применимости статистических расчетов констант равновесия в идеальных газах.

Межмолекулярное взаимодействие и конфигурационный интеграл. Статистическая теория реальных газов и проблема уравнения состояния. Метод Урселла–Майер.

## **Тема 8. Теории кинетики**

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для элементарных актов химических превращений, например, для трех атомов водорода. Определение пути реакции, энергетического барьера. Понятие активированного комплекса (или переходного состояния). Координата реакции. Энергии активации при центральном и нецентральном ударе взаимодействия атома и молекулы водорода. Динамика элементарного акта реакции как перемещение по ППЭ.

Теория активированного комплекса (переходного состояния) – ТАК. Понятие активированного комплекса и его свойства. Истинная энергия активации элементарной реакции, энергия активации на ППЭ. Допущения, используемые при построении теории. Статистический вывод основного уравнения ТАК. Интерпретация стерического множителя. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь.

Термодинамический аспект основного уравнения теории активированного комплекса (переходного состояния). Определение скорости реакции в общем виде и запись основного соотношения. Свободная энергия и энтропия активации. Интерпретация стерического множителя для газовых и жидкофазных реакций.

Теория активных соударений для бимолекулярных реакций. Уравнение Траутца–Льюиса. Элементарная и более строгая формулировки задачи. Фактор соударений. Стерический множитель. Сечение соударения. Энергия активации. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Константы скорости бимолекулярных процессов. Расчеты константы скорости по теории активированного комплекса и теории активных соударений. «Медленные» реакции и расчеты стерического множителя. Неадиабатические реакции. Гарпунные реакции. Бимолекулярные реакции в растворах, их стерические множители и энергии активации. Диффузия в растворах. Формула Смолуховского и диффузионная кинетика. Клеточный эффект и проблема зависимости скорости.

Мономолекулярные реакции. Примеры реакций и определение понятия «мономолекулярный процесс». Кинетические параметры мономолекулярных реакций. «Компенсационный эффект». Применение теории активированного комплекса к мономолекулярным реакциям. Области соответствия и несоответствия опытным данным. Применение теории активных соударений к описанию мономолекулярных реакций. Кинетические особенности мономолекулярных реакций и их описание схемой Линдемана. Недостаточность схемы Линдемана и ее современное изложение. Поправка Хиншельвуда и ее недостаточность. Поправка Касселя.

Тримолекулярные реакции. «Истинные» тримолекулярные процессы и реакции третьего порядка. Тримолекулярные реакции и их свойства. Реакции третьего порядка без тримолекулярных стадий. Отрицательный температурный коэффициент и его различные объяснения. Вычисление фактора соударений для тримолекулярных реакций

2.3. **Шкала оценивания знаний, умений и навыков** является единой для всех дисциплин (приведена в 3.2)

### **3. Оценочные средства для промежуточной аттестации**

#### **3.1. Вопросы для подготовки к экзамену:**

#### **4 семестр (цветом выделены формулировки билетов)**

1. Уравнения состояния реальных газов (кубические, вириальное). Фактор сжимаемости. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая точка, бинодаль, спинодаль.
2. Термическое уравнение состояния твердого тела. Термические коэффициенты, связь между ними.
3. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия. Расчет работы с идеальным газом в различных процессах.

4. Стандартные состояния. Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энтальпия сгорания вещества и стандартная энтальпия химической реакции. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.
5. Теплоемкость как функция температуры и давления. Теплоемкость: предельное поведение (общие представления о моделях Эйнштейна и Дебая, правило Дюлонга и Пти). Правило Неймана-Коппа. Теорема о равномерном распределении.
6. Энтальпия как функция температуры и давления.
7. Второй закон термодинамики (различные формулировки). Общее условие равновесия изолированной системы.
8. Энтропия, как функция состояния. Связь энтропии с некомпенсированной теплотой. Неравенство Клаузиуса.
9. Объединенный 1-й и 2-й закон термодинамики. Частные условия равновесия гетерогенной системы.
10. Частные условия химического равновесия (гомогенная система).
11. Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Формула Больцмана. Остаточная энтропия.
12. Изменение энтропии для различных процессов (изменение  $T, p, V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).
13. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Естественные переменные. Соотношения Максвелла.
14. Термодинамические потенциалы как результат преобразования Лежандра функции внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы -  $G, F, H, U$ . Критерии направленности процессов.
15. Изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для различных процессов (изменение  $T, p, V$ , при фазовых переходах (обратимых и необратимых), смешении идеальных газов, химических реакциях).
16. Парциальные мольные величины, методы их определения. Уравнение Гиббса–Дюгема, особенности его интегрирования (на лекции не рассматривали, самостоятельная подготовка).
17. Химический потенциал компонента идеального и реального газового раствора. Стандартный химический потенциал. Фугитивность (летучесть), способы определения (на лекциях не давали, готовить самостоятельно).
18. Химический потенциал компонента идеального и реального конденсированного раствора. Стандартный химический потенциал.
19. Активность, коэффициент активности. Методы определения активности.
20. Функции смешения. Уровни отсчета свойств растворов, конфигурационная энтропия, избыточная энергия Гиббса раствора.
21. Особенности выбора уровня отсчета в термодинамике растворов. Симметричная и асимметричная системы сравнения.
22. Термодинамические модели растворов (общее понятие). Регулярные и атермальные растворы. Зависимость коэффициентов активности от температуры.
23. Понятия средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов (с примерами конкретных электролитов).
24. Основные допущения теории Дебая–Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности электролита в первом, втором и третьем приближении теории Дебая–Хюккеля.

25. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов, границы их применимости.
26. Правило фаз Гиббса, его вывод.
27. Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ).
28. Расчёты фазовых равновесий в однокомпонентной системе из частных условий равновесия в дифференциальной форме. Уравнения Клаузиуса и Клаузиуса-Клапейрона.
29. Классификация фазовых переходов (по Эренфесту, лямбда-переходы, монотропные и энантиотропные).
30. Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из общего условия равновесия ( $\min G_{p,T}$ ). Поверхность рассеянной энергии.
31. Расчёт фазовых равновесий в бинарных системах из частных условий равновесия в интегральной форме (на примере системы с простой эвтектикой и неограниченной растворимости в твердом и жидком состоянии).
32. Равновесие конденсированных фаз: вывод уравнений Шрёдера и Планка - Ван Лаара.
33. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.
34. Обобщённое уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса, вывод. Использование уравнения на примере равновесий пар-жидкость. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса - Коновалова.
35. Уравнение изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа), анализ уравнения.
36. Константа равновесия, ее зависимость от температур и давления. Изобара химической реакции. Нетермохимическое определение теплового эффекта реакции.
37. Расчет равновесного состава химически реагирующей смеси. Особенности расчета реакций в случае гетерогенных равновесий.
38. Термодинамическое обоснование возможности увеличения выхода продукта (правило Ле-Шателье, влияние растворителя на выход продукта).
39. Расчет равновесного состава (через константу равновесия) с использованием термодинамических справочников. Приведенный потенциал. Особенности расчета равновесного состава реальных систем.

## **5 семестр**

1. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений.
2. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).
3. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации, и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.
4. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.

5. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.
6. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Автокаталитическая реакция. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).
7. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и область его применения.
8. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).
9. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.
10. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.
11. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.
12. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод «полустационарных» концентраций Семенова.
13. Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.
14. Положение второго предела воспламенения для реакции  $H_2 + O_2$ .
15. 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 и обратимая реакция). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции
16. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии.
17. Законы фотохимии (законы Буге-Ламберта-Бера, Вант-Гоффа, Эйнштейна). Квантовый выход. «Клеточный эффект». Кинетическая схема Штерна-Фольмера. Многофотонное поглощение.
18. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON).
19. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.
20. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.

21. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.
22. Корреляционные соотношения между кинетическими и термодинамическими параметрами в катализе. Уравнения Бренстеда.
23. Уравнение Семенова-Поляни для радикальных реакций.
24. Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы скорости в адсорбционном слое (общий случай).
25. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия.

## **6 семестр**

1. Основные постулаты статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые « $\mu$ » и « $\Gamma$ » пространства. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.
2. Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).
3. Статистические суммы по состояниям и расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.
4. Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции. Формула Закура–Тетроде для энтропии идеального газа.
5. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.
6. Теорема равномерного распределения и область ее применимости. Применение к теории теплоемкостей.
7. Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).
8. Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения в термодинамические функции для модели жесткого ротатора. Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород. Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.
9. Статистический расчет константы равновесия в смеси многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.
10. Статистическая теория реальных газов. Метод Урселла–Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.
11. Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
12. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.
13. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.
14. Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.

15. Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.
16. Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.
17. Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.
18. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
19. Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда

### 3.2. Шкала и критерии оценивания

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
Оценка	2	3	4	5
Результат				
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

#### Критерии оценивания устного ответа на экзамене

Критерии оценки	Характеристика требований к результатам аттестации
Полнота знаний про-	Обучающийся дал полный и правильный ответ, который изложен в определенной логической последовательности. Правильно и полно давал ответы на дополнительные вопросы ИЛИ допустил незначительные

граммного материала	ошибки.
	Обучающийся продемонстрировал достаточную полноту знаний, при наличии несущественных неточностей, ответ изложен в логической последовательности. При ответе на дополнительные вопросы допустил незначительные ошибки.
	Обучающийся продемонстрировал фрагментарные знания и допускает неточности в определении понятий. При ответах на дополнительные вопросы допускал ошибки.
	Обучающийся продемонстрировал незнание значительной части материала. Не смог дать ответы на дополнительные вопросы.
Системность и обобщенность знаний	Обучающийся продемонстрировал полное понимание материала, изложение материала системное, раскрыл вопрос с опорой на аргументы, которые сформулированы четко
	Обучающийся продемонстрировал достаточно глубокое понимание материала, изложение материала системное, приводятся связанные между собой и другими компонентами аргументации понятия или положения
	Обучающийся допустил ошибки, нарушил системность изложения материала, использовал определения, положения и выводы, не связанные непосредственно с раскрываемым вопросом
	Обучающийся продемонстрировал непонимание материала, не смог обосновать свои суждения и привести свои примеры
Корректность употребления терминологического аппарата дисциплины	Обучающийся продемонстрировал хорошее знание терминов дисциплины, корректность их употребления при ответах на вопросы, в том числе дополнительные.
	Обучающийся продемонстрировал знание основных терминов дисциплины. Допущено не более 2–3-х ошибок в употреблении терминов при ответах на вопросы, в том числе дополнительные
	Обучающийся продемонстрировал знание основных терминов дисциплины. Допущено некорректное их употребление при ответах на вопросы.
	Обучающийся продемонстрировал незнание основных терминов дисциплины. Допущены серьезные ошибки при их употреблении в ответах на вопросы
Самостоятельные оценочные суждения	Обучающийся продемонстрировал способность обосновывать и излагать свои оценочные суждения, доказывать, отстаивать свою точку зрения

	Обучающийся продемонстрировал способность излагать свои оценочные суждения, доказывать, отстаивать свою точку зрения
	Обучающийся продемонстрировал умение излагать свои оценочные суждения, неубедительно доказывает свою точку зрения
	Обучающийся не продемонстрировал умение излагать свои оценочные суждения, не доказывает и не отстаивает свою точку зрения

### Соответствие оценок и критериев ответа на экзамене

Оценка	Характеристика требований к результатам аттестации
«Отлично»	Теоретическое содержание освоено полностью без пробелов, системно и глубоко. Необходимые умения и практические навыки работы с освоенным материалом сформированы. Все задания выполнены безупречно, качество их выполнения оценено числом баллов близким к максимуму.
«Хорошо»	Теоретическое содержание освоено в целом без пробелов. Необходимые умения и практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы. Все задания выполнены с отдельными неточностями, качество выполнения большинства заданий оценено числом баллов близким к максимуму.
«Удовлетворительно»	Теоретическое содержание освоено большей частью, но пробелы не носят существенного характера. Необходимые практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы. Большинство заданий выполнены, отдельные из выполненных заданий содержат ошибки. .
«Неудовлетворительно»	Теоретическое содержание освоено частично. Необходимые умения и навыки работы не сформированы или сформированы отдельные из них.

#### 8. Разработчики:

Пазюк Е.А., доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ, [razyukea@gmail.com](mailto:razyukea@gmail.com)

Луконина Н.С., кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии МГУ

