

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (3-ий курс)

V семестр, осень 2022

Список учебной литературы

1. Вишняков А.В., Кизим С.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012, 840 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001, 479 с.
3. Физическая химия /Под ред. К.С.Краснова. Кн.2. М.: Высшая школа, 1995, 319с.
4. Герасимов Я.И., Древинг В.П. и др. Курс физической химии. Т.П. /Под ред. Я.И.Герасимова, 2-е изд., М.: Химия, 1973, 624 с.
5. Atkins P. Physical Chemistry. 2007. Google. G:/P.Atkins. Physical Chemistry.
6. Вишняков А.В., Гребенник А.В., Федорова Т.Б. Физическая химия в формате основных понятий, определений и уравнений. /РХТУ им.Д.И.Менделеева. М.,2007, 112 с.
7. Мерецкий А.М., Белик В.В. Растворы электролитов. М., 2013, 126с.
8. Мерецкий А.М., Белик В.В. Основы электрохимической термодинамики. М., 2011, 180с.
9. Старостенко Е.П. Кинетика неосложненных газовых реакций в растворах.. / МХТИ им. Д.И.Менделеева. М., 1970, 134 с.
10. Антонова Т.Л. Химическая кинетика. /РХТУ им. Д.И.Менделеева. М.,2017, 48с.
11. Никитин К.Н. Кинетика сложных реакций. / МХТИ им. Д.И.Менделеева. М., 1970, 26 с.
12. Мерецкий А.М. Электрохимия, кинетика и катализ. Терминология, символика и единицы измерения. /РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 2017. 112 с.
13. Никитин К.Н. Кинетика цепных реакций. / МХТИ им.Д.И.Менделеева. М., 1972, 48 с.
14. Атанасянц А.Г. Кинетика гетерогенных процессов. / МХТИ им.Д.И.Менделеева. М., 1974, 56 с.

Растворы электролитов

Лекция 1. Проводники электрического тока I и II рода, ионная и электронная проводимость. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики диссоциации: степень диссоциации, константа диссоциации. Зависимость степени диссоциации от концентрации (разведения), температуры, природы растворителя. Закон разведения Оствальда (вывод для электролита типа 1:1). Причины диссоциации. Ассоциация и сольватация ионов.

Термодинамическое описание свойств растворов электролитов. Активности и коэффициенты активности ионов в растворе, средние ионные коэффициенты активности. Связь активности электролита со средней ионной активностью и концентрацией электролита. Ионная сила раствора. Правило ионной силы Льюиса-Рендела.

Лекция 2. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Реальная и условная ионная атмосфера. Потенциал ионной атмосферы, радиус ионной атмосферы. Зависимость названных величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Предельный закон Дебая-Хюккеля, первое, второе и третье приближения теории. Графическое представление экспериментальной и теоретических зависимостей $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{m})$ или $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости, взаимосвязь между ними. Зависимость удельной и молярной электрической проводимости от концентрации раствора, температуры и природы растворителя.

Скорость и подвижность (абсолютная скорость движения) ионов. Зависимость подвижности от свойств иона и природы растворителя. Взаимосвязь молярной электрической проводимости и подвижности ионов. Закон независимого движения ионов (закон Кольрауша). Предельные молярные электрические проводимости ионов. Соотношение величин λ_+^∞ и λ_-^∞ для различных ионов в водных растворах. Эстафетный механизм электропроводности ионов гидроксония и гидроксила. Числа переноса ионов.

Лекция 3. Электропроводность растворов сильных электролитов, уравнение корня квадратного Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты снижения электропроводности сильных электролитов с увеличением концентрации. *Влияние полей высокой напряженности и высокой частоты переменного тока на электропроводность растворов. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенхагена.*

Методика измерения электропроводности (самостоятельно [15]). Кондуктометрия. Измерение электрической проводимости как метод определения степени и константы диссоциации слабых электролитов, теплоты, энтропии и энергии Гиббса процесса диссоциации, растворимости малорастворимых соединений. Определение электропроводности растворов электролитов при бесконечном разбавлении. Кондуктометрическое титрование.

Произведение растворимости малорастворимых электролитов. *Влияние посторонних электролитов на их растворимость (разобрать на семинарском занятии).*

Термодинамическая теория ЭДС

Лекция 4. Электрохимические системы (цепи). Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Двойной электрический слой. Обратимые электроды и обратимые гальванические цепи (элементы). *Электрохимический потенциал, гальвани-потенциал.* Электродвижущая сила гальванического элемента, условный электродный потенциал (потенциал в водородной шкале). Связь ЭДС гальванической цепи с электродными потенциалами. Правило знаков ЭДС и электродных потенциалов.

Термодинамическая теория гальванических явлений. Вывод и анализ уравнения Нернста, выражающего зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей компонентов химической реакции, протекающей в элементе. Уравнение Гиббса-Гельмгольца в электрохимической форме. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры.

Лекции 5. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные. Вывод и анализ уравнения Нернста, выражающего зависимость потенциала электрода от активностей компонентов электродной реакции. Типы гальванических элементов: химические, концентрационные, с переносом, без переноса. Диффузионный потенциал, механизм возникновения и методы его устранения.

Лекция 6. Методика измерения ЭДС и электродных потенциалов (самостоятельно [15]), Применение потенциометрии для определения термодинамических характеристик химических реакций, протекающих в гальванической цепи ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$), констант химического равновесия, активностей и коэффициентов активности электролитов, рН растворов, произведения растворимости малорастворимых соединений.

Гальванические элементы как химические источники тока (ХИТ). Аккумуляторы, принцип действия. Топливные элементы – устройства, в которых химическая энергия топлива преобразуется в электрическую энергию. Водородно-кислородный топливный элемент.

Химическая кинетика и катализ

Формальная кинетика

Лекция 7. Термодинамическая возможность процесса и его практическая (кинетическая) осуществимость. Предмет и задачи химической кинетики.

Основные понятия формальной кинетики: скорость химической реакции, молекулярность, частный и общий порядок. Основной постулат химической кинетики, кинетическое уравнение скорости реакции. Константа скорости химической реакции, размерность константы скорости. Простые (элементарные) и сложные реакции.

Кинетика простых и формально простых односторонних гомогенных реакций. Реакции первого, второго и третьего порядков. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений, кинетические кривые. Линейное представление кинетических кривых для различных порядков. Время полупревращения. Реакции нулевого порядка.

Лекция 8. Химические и физико-химические методы определения скоростей химических реакций. Метод избытка (изоляции) Оствальда, определение частных порядков по соответствующему реагенту. Дифференциальные и интегральные методы определения порядка реакции. Концентрационный и временной порядки реакции. Расчет константы скорости и скорости необратимых односторонних реакций.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных реакций. Обратимые и параллельные реакции первого порядка. Система дифференциальных уравнений, описывающих скорости этих реакций. Интегральные уравнения для расчета констант скоростей отдельных стадий реакции. Схематическое изображение соответствующих кинетических кривых для каждого из реагирующих веществ.

Лекция 9. Последовательные реакции 1-го порядка. Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику последовательной реакции. Кинетические уравнения и кинетические кривые для исходного и промежуточного вещества, продукта реакции. Время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества. Зависимость величины максимальной концентрации промежуточного вещества от соотношения констант скоростей отдельных стадий последовательной реакции. S-образная форма кинетической кривой для продукта реакции, индукционный период.

Лекция 10. Принцип лимитирующей (скорость-определяющей) стадии последовательной химической реакции. Стационарный режим протекания последовательных реакций. Метод (квази)стационарных концентраций Боденштейна, область применения.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Температурный коэффициент константы скорости реакции, приближенное правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Методы определения A и E_A из экспериментальных данных.

Теории химической кинетики

Лекция 11. Теория активных (бинарных) соударений (столкновений). Основные положения ТАС, механизм активации молекул. Скорость реакции как число столкновений активных молекул в единицу времени. Основные этапы вывода уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Константа скорости бимолекулярной реакции. Фактор соударений, его зависимость от характеристик реагирующих молекул и температуры. Физический смысл предэкспоненциального множителя и энергии активации в согласно ТАС. Стерический фактор, необходимость его введения в кинетическое уравнение реакции. Достоинства и недостатки ТАС.

Механизм мономолекулярных газовых реакций в рамках ТАС. Схема Линдемана. Истолкование причин изменения порядка мономолекулярной реакции с первого на второй при низких давлениях.

Лекция 12-13. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Основные положения ТПС (ТАК), кинетическая схема реакции. Активированный комплекс (АК) и его свойства. Поверхность потенциальной энергии. Координата реакции, профиль пути реакции, энергия активации. Кинетическое уравнение, устанавливающее связь константы скорости реакции с константой равновесия процесса образования активированного комплекса и константой его мономолекулярного распада. Квазитермодинамическая форма уравнения ТПС. Энтальпия и энтропия активации. Трансмиссионный коэффициент. Связь энтальпии активации с эффективной (экспериментальной) энергией активации. Введение эффективной энергии активации в уравнение теории. Истолкование предэкспоненциального множителя и стерического фактора в рамках ТПС. Достоинства и недостатки теории.

Фотохимические и цепные реакции

Лекции 14-15. Фотохимические реакции. Механизм активации. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Фотодиссоциация и фотолиз. Фотофизические (деактивационные) процессы при поглощении излучения. Законы фотохимии, закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна-Штарка. Квантовый выход. Кинетика процессов, происходящих с участием фотовозбужденных молекул. Сенсibilизаторы, Сенсibilизированные фотохимические реакции. Основные различия реакций с фотохимическим и термическим инициированием. Фотохимические процессы в атмосфере, фотосинтез.

Цепные реакции, определение. Примеры реакций, протекающих по цепному механизму. Особенности и основные стадии цепных реакций. Механизм зарождения, развития и обрыва цепей. Линейный и квадратичный обрыв цепи. Звено цепи, длина цепи. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Кинетика неразветвленных цепных реакций, скорость-определяющая стадия неразветвленной цепной реакции.

Стадии разветвленной цепной реакции. Вероятностная теория разветвленных цепных реакций. Вероятность обрыва и разветвления цепи. Зависимость скорости разветвленных цепных реакций от времени. Стационарный и нестационарный режимы течения реакции. Предельные явления в разветвленных реакциях. Нижний и верхний пределы воспламенения (взрыва) цепной реакции. Влияние температуры и давления на скорость цепных реакций. Полуостров воспламенения. Цепной и тепловой механизмы воспламенения.

Основы учения о катализе

Лекция 16. Катализ, понятие. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Основные закономерности каталитических реакций. Влияние катализатора на термодинамические и кинетические характеристики химических реакций. Селективность действия катализатора. Каталитическая активность, удельная каталитическая активность.

Гомогенный катализ. Слитный и раздельный механизмы каталитических реакций. Энергетические диаграммы взаимодействия реагентов с катализатором.

Гетерогенный катализ. *Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Типы гетерогенных катализаторов. Закон действующих поверхностей. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций, лимитируемых химическим взаимодействием на поверхности катализатора.*

СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ, КИНЕТИКА и КАТАЛИЗ

(V семестр, осень 2022г.,)

Список учебной литературы

1. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая. школа, 1991, 527 с. (КК).
2. Конюхов В.Ю., Гребенник А.В., Крюков А.Ю., Воробьева О.И. Сборник задач по физической химии. Электрохимия, хим. кинетика. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2021, 224 с.
3. Электрохимия, кинетика и катализ. Вопросы и задания для самостоятельной работы студентов. Мерецкий А.М. / М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015, 30 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. С-Пб: Химия, 1999, 232 с. (Р).
5. Атанасянц А.Г., Белевский С.Ф. и др. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. С.Ф.Белевского. М.: Высшая школа, 1979, 118с.

Растворы электролитов

Семинар 1. Вводное занятие. Основные положения теории электролитической диссоциации С.Аррениуса. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики процесса диссоциации – степень α и константа K_D диссоциации, их зависимость от концентрации и температуры. Влияние добавок сильного электролита на α и K_D слабого электролита. Расчет ΔH_D° , ΔS_D° и ΔG_D° на основании зависимости $K_D^\circ = f(T)$. Ионное произведение воды, рНраствора. Произведение растворимости. Расчет ионного произведения воды и произведения растворимости по данным о стандартных термодинамических величинах ионов в водных растворах. Расчет растворимости малорастворимых соединений в водном растворе. Таблицы: [4], №№ 44,67,75,78.

Семинар 2. Термодинамическое описание свойств растворов сильных электролитов. Связь активности электролита со средними ионными активностями и средними ионными коэффициентами активности. Ионная сила раствора. Правило ионной силы. Предельный закон Дебая-Хюккеля. Расчет активностей, средних ионных активностей и средних ионных коэффициентов активности. Определение рН растворов сильных электролитов. Расчет растворимости малорастворимых электролитов. Влияние посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений. Таблицы: [4], №№ 72-74,78.

Домашнее задание: [1],с.310-311, № 3,4 или [2,3] по указанию преподавателя.

Семинар 3. Удельная (κ), молярная (Λ) и эквивалентная (λ) электрические проводимости, взаимосвязь между ними. Зависимость κ и Λ от концентрации и разведения для сильных и слабых электролитов. Закон независимого движения ионов Кольрауша. Расчет электропроводности электролита при бесконечном разведении на основании значений

предельных молярных электрических проводимостей ионов и по данным об электропроводностях при бесконечном разведении других электролитов. Вычисление подвижностей и скоростей движения ионов, чисел переноса ионов.

Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, теплоты диссоциации, растворимости малорастворимых соединений на основании измерений электропроводности. Вычисление рН растворов слабых электролитов. Определение электрической проводимости при бесконечном разведении сильных и слабых электролитов по зависимостям электропроводности от концентрации. Таблицы: [4], №№ 61-67,75.

Домашнее задание: [1], с.309; № 1 или [2,3] по указанию преподавателя

Семинар 4. Итоговое занятие по теме «Растворы электролитов».

ЭДС гальванических элементов и электродные потенциалы

Семинар 5-7. Условная запись электрода, гальванического элемента. Правильно разомкнутый гальванический элемент. Определение знаков электродов гальванического элемента и направления протекания электродного процесса. Запись уравнения реакции, протекающей в гальваническом элементе, определение ее направления. Составление гальванического элемента, в котором бы протекала заданная реакция. Уравнение Нернста для различных электродов и гальванического элемента. Расчет ЭДС химических и концентрационных гальванических элементов. Определение констант равновесия, термодинамических характеристик реакций, протекающих в гальваническом элементе. Расчет рН раствора, активностей и коэффициентов активности, произведения растворимости.

Химические источники тока, аккумулятор, топливный элемент.

Таблицы: [4, № 79-83].

Домашнее задание: [1], с.334-336, № 1,2,3 или [2,3] по указанию преподавателя

Семинар 8. Итоговое занятие по теме «ЭДС и электродные потенциалы».

Формальная кинетика. Зависимость скорости реакции от температуры

Семинар 9. Основные понятия формальной кинетики: скорость химической реакции, молекулярность и порядок. Основной постулат химической кинетики, константа скорости реакции. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений для необратимых реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков. Определение порядка реакции, константы скорости и времени полупревращения на основе кинетических данных. Расчет глубины протекания реакции. Таблицы: [4, №131,132,136, 137].

Домашнее задание: [1], с.366 или [2,3] по указанию преподавателя.

Семинар 10. Сложные реакции. Составление кинетических уравнений, построение кинетических кривых обратимых, последовательных и параллельных реакций первого порядка. Расчет констант скоростей и текущих концентраций для обратимых, параллельных и последовательных реакций первого порядка. Метод стационарных концентраций, его практическое использование при составлении кинетических уравнений.

Домашнее задание: [1], с.387 или [2,3] по указанию преподавателя

Семинар 11. Влияние температуры на скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Вычисление температурного коэффициента Вант-Гоффа.

Расчет констант скорости и времени полупревращения при различных температурах. Вычисление энергии активации и предэкспоненциального множителя. Таблицы: [4, №131,132,133].

Домашнее задание: [1], с.394 или [2,3] по указанию преподавателя

Семинар 12. Итоговое занятие по теме “Формальная кинетика”.

Теории химической кинетики

Семинар 13. Теория активных (бинарных) соударений. Подсчет общего числа столкновений реагирующих молекул в единицу времени в единице объема. Нахождение доли активных молекул. Расчет константы скорости, предэкспоненциального множителя (фактора соударений) и стерического множителя на основании уравнений теории. Схема Линдемана.

Теория переходного состояния. Связь энтальпии активации и энергии активации. Расчет константы скорости, предэкспоненциального множителя, энтальпии и энтропии активации. Смысл предэкспоненциального множителя и стерического фактора в рамках ТАС и ТПС. Таблицы: [4, №129,132].

Домашнее задание: [1], с.411, №1, с 413, № 3 или [2, 3] по указанию преподавателя.

Фотохимические и цепные реакции

Семинар 14. Фотохимические реакции. Законы фотохимии, принцип фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Вычисление квантового выхода ϕ , количества вещества, прореагировавшего или получившегося в результате протекания фотохимической реакции.

Цепные реакции. Основные стадии цепных реакций. Механизмы зарождения, развития и обрыва цепей. Линейный и квадратичный обрыв цепи. Звено цепи, длина цепи. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Составление кинетических уравнений для неразветвленных цепных реакций. Связь эффективной константы скорости цепной реакции с константами скоростей отдельных стадий. Расчет длины цепи реакции. Разветвленные цепные реакции, верхний и нижний пределы воспламенения. *Определение констант кинетического уравнения разветвленной цепной реакции $v = A \exp(\phi t)$.*

Таблицы: [4], №№ 138-142; 144-147].

Домашнее задание: [1], с.424 № 2; с.425 № 8; с.452 № 9] или [2,3] по указанию преподавателя

Семинар 15. Итоговое занятие по теме: Теории кинетики, цепные и фотохимические реакции.

Каталитические реакции

Семинар 16. Общие закономерности каталитических реакций. Снижение энергии активации – главная причина увеличения скорости каталитической реакции. Слитный и раздельный механизмы каталитического взаимодействия, составление кинетических уравнений. Энергетические диаграммы каталитических процессов. Сопоставление скоростей каталитических и некаталитических реакций. Расчет константы скорости, энергии активации и предэкспоненциального множителя каталитической реакций. Компенсационный эффект. Таблицы: [4], №№ 148,149.