

**Учебно-методическое объединение  
по классическому университетскому образованию.  
Учебно-методический совет по химии.  
МГУ имени М.В.Ломоносова.**

**Проект**

**Примерная основная образовательная программа  
высшего профессионального образования**

**Специальность «Фундаментальная и прикладная химия»**

**Утверждена приказом Минобрнауки РФ**

**от 2010 г.**

**Квалификация (степень) выпускника - химик**

**Нормативный срок освоения 5 лет**

**Форма обучения – очная**

**ФГОС ВПО утвержден приказом Минобрнауки**

**от 2010 г.**

## **2. Список специализаций подготовки выпускников по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»**

1. Неорганическая химия
2. Аналитическая химия.
3. Органическая химия.
4. Физическая химия.
5. Электрохимия
6. Высокмолекулярные соединения.
7. Химия элементоорганических соединений.
8. Химия функциональных наноматериалов
9. Биоорганическая химия
10. Коллоидная химия
11. Бионеорганическая химия
12. Нефтехимия
13. Молекулярная спектроскопия
14. Кинетика и катализ
15. Медицинская химия
16. Квантовая химия
17. Химия твердого тела
18. Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность
19. Фармацевтическая химия
20. Радиохимия
21. Химия высоких энергий
22. Химическое материаловедение

Перечень специализаций подготовки утвержден Президиумом УМС по химии 1 февраля 2010 года, протокол № 29.

## **3. Требования к результатам освоения основной образовательной программы подготовки специалистов**

Требования к результатам освоения основной образовательной программы подготовки специалистов приводятся в разделе 5 текста ФГОС подготовки специалистов.

Перечень компетенций может дополняться учебными заведениями в ходе подготовки специалистов с учетом содержания специальных вариативных дисциплин профессионального цикла, введения дополнительных требований к выполнению ООП или специфики содержания их подготовки и рекомендаций работодателей.

**4. Примерный учебный план**  
**подготовки выпускников по специальности «Фундаментальная**  
**и прикладная химия»**  
**Квалификация (степень) – химик**  
**Нормативный срок обучения – 5 лет**

п/п	Наименование циклов дисциплин и разделов	Общая трудоемкость		Распределение дисциплин по семестрам										Экз. Зачет	Коды компетенций (спец)	
		В зач. един.	В часах	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
С.1	<b>Гуманитарные, социальные и экономические дисциплины</b>	<b>39</b>	<b>1404</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	<b>Базовая часть</b>	<b>26</b>	<b>936</b>													
	1.Иностранный язык															
	2.История															
	3.Философия															
	4. Экономика															
	5.История и методология химии	1.5	54										+		зачет	
	<b>Вариативная часть в т.ч. дисциплины по выбору студентов</b>	<b>13</b>	<b>468</b>													
	<b>Курсы вуза</b>															
<b>Курсы по выбору студента.</b>																
С.2	<b>Математические и естественно-научные дисциплины</b>	<b>71</b>	<b>2556</b>	+	+	+	+	+							<b>10 экз. зачеты</b>	
	<b>Базовая часть</b>	<b>61</b>	<b>2196</b>	+	+	+	+	+							9 экз. зачеты	ОК-7 ОК-8
	1.Математика	22	792	+	+	+	+								3 экз. зачеты	ОК-9 ОК-10
	2. Вычислительные методы в химии	4.5	162				+	+							1 экз зачет	ОК-12 ОК-14

	3.Физика	22	792		+	+	+	+						3 экз. зачеты	ПК-3 ПК-4 ПК-5 ПК-7 ПК-10
	4.Строение вещества	4.5	162						+					1 экз	
	5.Информатика	4.5	162	+	+									1 экз	
	6..Биология с основами экологии	3.5	126	+										зачет	
	<b>Вариативная часть, в т.ч. дисциплины по выбору студентов</b>	<b>10</b>	<b>360</b>	+	+	+	+							1 экз зачеты	
	<b>Курсы вуза</b>	<b>6</b>	<b>216</b>	+	+	+	+							1 экз зачеты	
	<b>Курсы по выбору студента</b>	<b>4</b>	<b>144</b>	+	+	+	+							зачеты	
<b>С.3</b>	<b>Профессиональные(специальные) дисциплины</b>	<b>134</b>	<b>4824</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+		15 экз. зачеты	
	<b>Базовая часть (общепрофессиональные дисциплины)</b>	<b>108</b>	<b>3888</b>	+	+	+	+	+	+	+	+			13 экз. зачеты	ОК-7 ОК-8 ОК-9 ОК-14 ОК-20 ПК-1 ПК-2 ПК-3 ПК-4 ПК-5 ПК-6 ПК-10 ПК-11 ПК-12 ПК-13 ПК-15 ПК-16
	1.Неорганическая химия	18	648	+	+									2 экз. зачеты	
	2.Аналитическая химия	17	612			+	+							1 экз. зачеты	
	3.Органическая химия	18	648					+	+					2 экз. зачеты	
	4.Физическая химия	17	612					+	+					2 экз. зачеты	
	5.Химические основы биологических процессов	4.5	162					+						1 экз.	
	6.Высокомолекулярные соединения	6	216						+	+				1 экз. зачет	
	7.Химическая технология	6	216							+				1 экз. зачет	
	8.Коллоидная химия	5	180						+					1 экз. зачет	
	9.Квантовая химия	2.5	90					+						зачет	
	10 Физические методы исследования	3	108						+					зачет.	
	11 Кристаллохимия	4.5.	162						+					1 экз.	





**Учебный план вариативной части  
 примерного учебного плана подготовки выпускников по  
 специальности «Фундаментальная и прикладная химия»  
 Специализация «Аналитическая химия»**

п/п	Наименование циклов дисциплин и разделов	Общая трудоемкость		Распределение дисциплин по семестрам										Экз. Зачет	Коды компетенций *)
		В зач. един.	В часах	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		

<b>С.3</b>	<b>Вариативная часть (специализация «Аналитическая химия»)</b>	<b>26</b>	<b>936</b>							+	+	+	+		<b>3 экз. зачеты</b>
	<b>Курсы вуза</b>	<b>18</b>	<b>648</b>								+	+	+		<b>3 экз. зачеты</b>
	1. Введение в специальность	2	72							+					зачет
	2. Метрологические основы химического анализа	2	72								+				зачет
	3. Электрохимические методы анализа	3	108									+			1 экз. зачет
	4. Спектроскопические методы анализа	3.5	126									+			1 экз. зачет
	5. Хроматографические методы анализа	3.5	126								+				1 экз. зачет
	6. Методы разделения и концентрирования	2	72								+				зачет
	7. Анализ реальных объектов	2	72										+		зачет
	<b>Курсы по выбору студента</b>	<b>8</b>	<b>288</b>												<b>зачеты</b>
	1. Масс-спектрометрия. Хроиноато-масс-спектрометрия	2	72										+		зачет



## **Квалификация (степень) - химик**

### **Цели и задачи дисциплины**

Дисциплина «Физическая химия» относится к базовой части учебного цикла Б.3 «Профессиональные (специальные) дисциплины».

Физическая химия представляет собой теоретический фундамент современной химии. В свою очередь, химия является важнейшей составной частью естествознания. Поэтому физико-химические теории химических процессов используют для решения самого широкого круга современных научных и технических проблем.

Преподавание физической химии в университетах ставит своей главной целью раскрыть смысл основных законов, научить студента видеть области применения этих законов, четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных задач. Основные разделы современной физической химии - химическая и статистическая термодинамика, химическая кинетика, катализ, электрохимия.

В результате освоения дисциплины студент должен:

Знать основы современных теорий в области физической химии и способы их применения для решения теоретических и практических задач в любых областях химии.

Уметь самостоятельно ставить задачу физико-химического исследования в химических системах, выбирать оптимальные пути и методы решения подобных задач как экспериментальных, так и теоретических; обсуждать результаты физико-химических исследований, ориентироваться в современной литературе по физической химии, вести научную дискуссию по вопросам физической химии.

Демонстрировать способность и готовность проводить физико-химические расчеты с помощью известных формул и уравнений, в том числе с помощью компьютерных программ, проводить стандартные физико-химические измерения, пользоваться справочной литературой по физической химии.

В ходе изучения дисциплины «Физическая химия» студент приобретает (или закрепляет) следующие компетенции:

использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);

владеет основами теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-2);

способен применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);

владеет навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);

представляет основные химические, физические и технические аспекты химического промышленного производства с учетом сырьевых и энергетических затрат (ПК-5);

владеет навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов (ПК-6);

владеет методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов (ПК 8);

## **Примерная программа дисциплины "ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"**

### **Модуль 1.**

#### **ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы.

Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процессов.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

### РАСТВОРЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и закон Генри. Идеальные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонента в растворе. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, растворы и их свойства. Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Вывод условия фазового равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Уравнение Шредера. Осмос как пример мембранного равновесия. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды фазовых диаграмм:  $p$ - $x$  ( $T=\text{const}$ ),  $T$ - $x$  ( $p=\text{const}$ ).

Термодинамический вывод законов Гиббса - Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Диаграммы состояния (плавкости) двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Расслаивание в двухкомпонентных системах.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

### ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вывод условия химического равновесия. Химическая переменная. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Химическое сродство. Закон действия масс. 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.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции и его термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах. Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Третий закон термодинамики. Постулат Нернста. Постулат Планка.

Расчеты абсолютной энтропии химических соединений.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Определение адсорбции по Гиббсу. Адсорбция из растворов и газовой фазы. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ). Вывод уравнения БЭТ. Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

### Модуль 2

#### ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые  $G$  - и  $\mu$ -пространства. Функция распределения Максвелла - Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Метод ячеек Больцмана. Ансамбли Гиббса. Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль.

Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура - Тетраде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Орто- и параводород и их термодинамические свойства. Внутреннее вращение и заторможенное вращение.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

### ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потoki. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления. Принцип Кюри, соотношения Онзагера. Стационарные состояния системы и теорема Пригожина.

## Модуль 3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ , синтеза  $HBr$  и  $HI$ .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Порядок реакции. Кинетические кривые. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования  $HBr$ . Молекулярность элементарных реакций. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Автокатализ. Необратимые реакции порядка  $n$ . Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения. Время полупревращения и среднее время жизни.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Квазиравновесие. Уравнение Михаэлиса - Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования  $HBr$ .

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения

Реакции в потоке. Реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Колебательные реакции. Схема Лоттка-Вольтерра. Фазовый портрет. Устойчивость стационарного состояния. Точки бифуркации. Реакция Белоусова - Жаботинского.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Опытная энергия активации.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Путь реакции. Переходное состояние. Понятие о современных методах расчета ППЭ.

Метод переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Формула Траутца - Льюиса. Стерический множитель.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Гиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса. Оценка стерического множителя теории активных соударений.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием окиси азота. Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

Реакции в растворах. "Клеточный эффект". Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Закон Ламберта-Бера. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна-Фолмера.

## КАТАЛИЗ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Суперкислоты. Твердые кислоты как катализаторы. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности катализаторов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка. Фактор Тиле и диффузионное торможение. Энергия активации каталитической реакции в кинетической и внутренней диффузионной области.

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

#### **Модуль 4**

### **РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и

третьем приближении теории Дебая - Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста - Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая - Гюккеля - Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

#### ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ.

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

#### СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА.

Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая - Гюккеля.

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики. Авторы программы:

Проф. О.М.Полторак (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)  
 Проф. М.В.Коробов (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)  
 Проф. Б.Б.Дамаскин (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

### Объем дисциплины и распределение трудоемкости по вид учебной работы

Общая трудоемкость дисциплины составляет 16 зачетных единиц (576 академических часов).

Вид учебной работы	Всего часов	Семестры	
		6	7
Общая трудоемкость дисциплины	576	+	+
Аудиторные занятия	360	166	194
Лекции	128	60	68
Семинары	64	30	34
Лабораторные работы в том числе – курсовая работа	168 20	76	92 +
Самостоятельная работа	216	102	114
Подготовка к семинарским занятиям и контрольным работам	64	30	34
Подготовка к коллоквиумам	134	60	74
Контроль знаний студентов (в числах)			
Виды промежуточного контроля: коллоквиумы	11	5	6
Контрольные работы	6	3	3
Виды итогового контроля: Зачеты	2	1	1
Экзамены	2	1	1

### Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Разделы дисциплины	Лекции	Семинары	Лабораторные работы
	<b>Модуль 1</b>			
1	Первый закон термодинамики	+	+	+
2	Второй закон термодинамики	+	+	+
3	Термодинамика растворов	+	+	+
4	Фазовые равновесия	+	+	+
5	Химическое равновесие	+	+	+
6	Адсорбционное равновесие	+	-	+
	<b>Модуль 2</b>			
7	Статистическая термодинамика идеальных газов	+	+	-
8	Статистическая термодинамика реальных систем	+	-	-

9	Элементы линейной термодинамики необратимых процессов.			
<b>Модуль 3</b>				
10	Формальная кинетика	+	+	+
11	Теории химической кинетики	+	+	-
12	Катализ	+	+	+
<b>Модуль 4</b>				
13	Равновесные и неравновесные явления в растворах электролитов	+	+	+
14	Термодинамика электрохимических цепей.	+	+	+
15	Строение заряженных границ раздела.	+	-	-
16	Электрохимическая кинетика.	+	-	+

**Примерный перечень лабораторных работ и тем семинарских занятий**

Лабораторный практикум **(Модуль 5)**

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ
1.	1	Определение энергии сгорания органического вещества и расчет его энтальпии образования.
2.	1	Определение энтальпии растворения соли в воде в открытом калориметре.
3.	1	Измерение теплоемкости металлов и сплавов.
4	2,3	Определение энтальпии испарения и нормальной температуры кипения индивидуальных жидкостей методом тензиметрии.
5	4	Изучение фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Фазовые диаграммы двухкомпонентных эвтектических систем.
6	4	Изучение фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентной системе.
7	4	Изучение фазовых диаграмм трехкомпонентных систем с ограниченной взаимной растворимостью.
8	5	Определение констант равновесия и термодинамических характеристик реакций спектральным методом.
9	6	Определение изотермы адсорбции сорбата на силикагеле хроматографическим методом.
10	6	Расчет теплоты сорбции хроматографическим методом.
11	10	Гидролиз сложных эфиров в присутствии кислоты.
12	10	Изучение кинетических закономерностей реакции иодирования ацетона.
13	10	Кинетика фотохимического распада перекиси водорода
14	10,11	Каталитическое разложение перекиси водорода на платиновых катализаторах.

15	10, 11	Изучение кинетики гидролиза n-нитрофенилфосфата щелочной фосфатазой методом спектрофотометрии.
16	10,11	Изучение кинетики каталитического разложения перекиси водорода
17	10, 11	Изучение кинетики гетерогеннокаталитических реакций импульсным газохроматографическим методом.
18	12	Определение константы диссоциации органической кислоты.
19	12	Кондуктометрическое титрование.
20	13	Химические цепи с электродами первого и второго рода.
21	13	Концентрационные цепи с электродами второго рода.
22	13	Применение метода ЭДС для определения термодинамических параметров ( $\Delta H$ , $\Delta G$ , $\Delta S$ ) химических реакций.
23	15	Коррозия. Изучение процессов анодного растворения и пассивации металлов электрохимическими методами.
24	15	Гальваника. Изучение процессов катодного выделения металлов и начальных стадий электрокристаллизации.

### Темы семинарских занятий

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование семинарских занятий
1.	1	I закон термодинамики. Внутренняя энергия, работа различных процессов
2.	1	Энтальпия, теплоемкость
3.	1	Термохимия. Закон Гесса, уравнение Кирхгофа.
4	2	II закон термодинамики. Энтропия. Вычисление абсолютных энтропий.
5	2	Фундаментальное уравнение Гиббса, термодинамические потенциалы (идеальные газы, химические реакции)
6	2	Фундаментальное уравнение Гиббса, термодинамические потенциалы (реальные газы, конденсированное состояние)
7	3	Растворы. Равновесие жидкость-пар в идеальных и реальных системах. Закон Рауля
8	3	Криоскопия и эбулиоскопия.
9	4	Правило фаз. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Однокомпонентные системы.
10	4	Правило фаз. Уравнение Шредера. Двухкомпонентные системы.
11	5	Химическое равновесие. Расчет выходов продуктов реакций в идеальных и реальных газовых системах.
12	5	Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса. Зависимость константы равновесия от температуры.
13	5	Сложные равновесия
14	7	Статистическая термодинамика Суммы по состояниям. Расчет для N и N <sub>2</sub> при 298.15 и 1000 К
15	7	Статистическая термодинамика Расчет $C_p^0$ , $S_T^0$ и $\Phi_T^*$ для N и N <sub>2</sub> при 298.15 и 1000 и К.
15	7	Статистическая термодинамика Расчет $K_p$ реакций.
16	9	Кинетика необратимых реакций. Методы определения порядков

		реакций.
17	9	Кинетика обратимых и параллельных реакций
18	9	Кинетика последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.
19	9	Температурная зависимость скоростей химических реакций. Уравнение Аррениуса.
20	10	Теория столкновений. Бимолекулярные реакции
21	10	Теория столкновений. Мономолекулярные реакции
22	10	Теория активированного комплекса. Статистический аспект.
23	10	Теория активированного комплекса. Термодинамический аспект.
24	10	Кинетика цепных реакций (теоретический семинар).
25	11	Кинетика ферментативных каталитических реакций.
26	12	Коэффициенты активности сильных и слабых электролитов.
27	12	Удельная и эквивалентная электропроводности сильных и слабых электролитов. Числа переноса ионов.
28	13	ЭДС. Расчет ЭДС химических цепей с электродами различного типа.
29	13	Расчет ЭДС концентрационных цепей.
30	13	Термодинамика гальванического элемента. Расчет энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции.

## **Промежуточный контроль знаний студентов (содержание коллоквиумов)**

### **Шестой семестр**

#### **1. Первый закон термодинамики**

Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, контрольная поверхность, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и обобщенные координаты и т. п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния и функционалы. Постулат равновесия. Постулат существования температуры. Абсолютная температура. МПТШ.

Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Критическая точка и критические параметры. Уравнение Бертелло. Теорема о соответственных состояниях и проблема индивидуальных постоянных в уравнениях состояния. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция и ее молекулярная интерпретация. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Взаимные превращения теплоты и работы.

Калорические коэффициенты. Их определение и вычисление. Теплоты различных процессов. Теплоемкости. Их определение в общей физике и термодинамике. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры и их недостатки. Теплоемкости газов и кристаллических тел.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь  $Q_P$  и  $Q_V$ . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Расчеты теплот химических реакций с использованием таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплот реакций от температуры. Уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах.

## 2. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики, его различные формулировки и их взаимосвязь. Энтропия как тепловая координата состояния и физическая величина. Уравнение Больцмана. Изменение энтропии при различных обратимых процессах и вычисление энтропии из опытных данных. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса. Некомпенсированная теплота и «потерянная работа». Обоснования второго закона термодинамики. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Лемма Карно. Цикл Карно в  $P$ - $V$  и  $T$ - $S$  диаграммах. Теорема Карно–Клаузиуса и ее следствия. Определение энтропии по Клаузиусу. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Понятие о методе Каратеодори и сравнение двух способов обоснования второго закона термодинамики.

Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и область его применимости. Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния  $F$ ,  $G$ ,  $\Phi$ . Запись для них фундаментальных уравнений. Соотношения Максвелла и вывод с их помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Вычисление калорических коэффициентов из уравнений состояния. Определение  $CP - CV$ : Характеристические функции, их определение и свойства. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца.

Химический потенциал. Его определение через производные от различных термодинамических функций и вычисление для идеального газа. Летучесть и ее вычисление для реальных газов. Использование летучести для

определения химического потенциала реальных газов. Равновесие в поле внешних сил.

### 3. Растворы и фазовые равновесия

Растворы в различных агрегатных состояниях. Единицы концентрации. Смеси идеальных газов и свойства идеальных газовых растворов. Энтропия и энергия Гиббса для смеси идеальных газов. Различные выражения для химических потенциалов компонентов в смеси идеальных газов.

Общее определение идеальных растворов в любых агрегатных состояниях. Коллигативные свойства растворов. Эмпирические законы Рауля для давления пара, криоскопических и эбуллиоскопических эффектов и Вант-Гоффа для осмотического давления. Их термодинамический вывод.

Неидеальные растворы и их термодинамическое описание. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активностей по давлению пара компонентов раствора, по данным криоскопии и осмотическому давлению (для растворов неэлектролитов). Осмотический коэффициент растворителя и его опытное определение. Стандартные состояния для химического потенциала. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Функции смешения. Энтропия смешения идеальных растворов и использование решеточной модели для ее вычисления в статистической термодинамике. Избыточные функции. Зависимость коэффициентов активности от температуры и давления. Термодинамическая классификация растворов. Атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства. Предельно разбавленные растворы. Эмпирические закономерности для коэффициентов активности.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных. Уравнения Гиббса–Дюгема. Взаимосвязи парциальных мольных величин, вытекающие из уравнения Гиббса–Дюгема (на примере парциальных мольных объемов бинарного раствора  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Правило фаз Гиббса. Определение фазы, компонента, числа степеней свободы. Вывод правила фаз и его применение для описания однокомпонентных систем на примере диаграмм состояния фосфора и воды в широком диапазоне давлений. Монотропия и энантиотропия.

Бинарные системы с образованием эвтектики с твердыми растворами, с конгруэнтной и инконгруэнтной температурами плавления. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и фазовые переходы первого рода. Его применение к процессам плавления, испарения и сублимации в однокомпонентных системах. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Взаимосвязь составов пара и жидкости для идеальных и неидеальных растворов. Различные виды диаграмм состояния в координатах:  $P(x_i, y_i)$ –

$Tk(x_i, y_i) - xi(y_i)$ . Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса–Коновалова.

#### 4. Химические и адсорбционные равновесия

Химическая переменная. Условия химического равновесия. Химическое равновесие при протекании одной реакции при постоянной температуре. Вывод закона действующих масс и его различных частных форм. Связь между разными константами равновесия. Изотерма химической реакции. Термодинамическое определение химического сродства. Термодинамические расчеты выхода продуктов реакции при протекании одной и нескольких химических реакций (образование NO из N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> без вывода).

Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа и его интегрирование. Расчеты констант химических равновесий с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование при расчетах химических равновесий. Нетермохимическое определение теплот реакций. Принцип Ле Шателье–Брауна.

Расчеты выходов продуктов для неидеальных систем. Зависимость выхода от природы инертного растворителя.

Химические равновесия в гетерогенных системах с образованием и без образования твердых растворов (запись констант равновесия, примеры).

Адсорбционное равновесие. Определение адсорбции. Метод избытков. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма, изобара, изостера адсорбции, эмпирические уравнения изотерм адсорбции. Уравнение Лэнгмюра, его вывод и область применения. Вычисление параметров уравнения Лэнгмюра из опытных данных. Адсорбция смеси газов. Полимолекулярная адсорбция. Изотермы полимолекулярной адсорбции. Уравнение Бруннауэра–Эммета–Теллера и область его применимости. Использование метода БЭТ для оценки поверхности твердых тел. Газовая хроматография.

#### 5. Статистическая термодинамика

Термодинамические переменные как статистические средние величины. Основные понятия статистической физики. Фаза. Фазовые m- и G-пространства. Ансамбли систем. Среднее по времени и среднее по ансамблю. Функции распределения в G-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–Майера. Уравнение состояния в вириальной форме. Статистические расчеты вириальных коэффициентов. Теорема о соответственных состояниях и ее анализ в статистической термодинамике.

## **Седьмой семестр**

### **1. Феноменологическая кинетика**

Основные понятия и методы формальной кинетики. Экспериментальное определение скорости химической реакции в закрытой и открытой системах. Кинетический эксперимент и его описание. Кинетические уравнения и методы их изучения. Молекулярность и порядок реакции. Реакции постоянного и переменного порядков по различным компонентам (привести примеры). Методы определения порядка реакции. Исследование вида кинетического уравнения. Причины непостоянства

порядка реакции и несовпадение порядков при их определении различными методами.

Постулаты формальной кинетики. Кинетический закон действующих масс и принцип независимости реакций, прямая и обратная кинетические задачи. Использование кинетического закона действующих масс при решении прямой кинетической задачи (привести примеры). Лимитирующие стадии сложных (последовательных) химических реакций. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса, его опытная проверка и теоретическая трактовка. Энергия активации.

Скорости реакций первого порядка. Необратимая реакция первого порядка в закрытой системе. Методы определения константы скорости. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Параллельные реакции первого порядка.

Необратимые реакции второго и третьего порядка и определение констант скорости из опытных данных. Время полупревращения. Реакции нулевого порядка и их механизмы. Сравнение скоростей реакций различных порядков.

Необратимые последовательные реакции первого порядка. Кинетическая задача о двухстадийной необратимой последовательной реакции первого порядка и ее решение. Точное и приближенное решения для концентрации промежуточного продукта. Метод стационарных, квазистационарных концентраций и область соответствия точного и приближенного решений. Метод квазиравновесных концентраций (привести примеры).

Неразветвленные цепные реакции. Атомы, свободные радикалы и их роль в качестве промежуточных продуктов реакции. Элементарные стадии цепных реакций и их общие кинетические схемы. Основные понятия кинетики цепных реакций. Длина цепи. Скорость темновой реакции образования  $\text{HBr}$ .

Разветвленные цепные реакции на примере взаимодействия кислорода с водородом. Особенности кинетики этой реакции, общее объяснение пределов воспламенения. Открытие радикала  $\text{HO}_2$ . Условия стационарного и нестационарного горения водорода. Метод квазистационарности Семенова. Кинетическая схема реакции окисления водорода. Положение первого предела воспламенения для  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Особенности реакции на первом пределе. Окисление водорода на втором пределе воспламенения. Положение двух пределов воспламенения и определение элементарных констант скорости. Третий предел воспламенения и тепловой взрыв.

Колебательные реакции. Качественное рассмотрение реакции Белоусова - Жаботинского.

Скорости реакций в открытых системах. Типы реакторов и их свойства. Скорость реакций в реакторе идеального вытеснения. Общее уравнение для стационарной скорости реакции в реакторе идеального смешения. Определение порядка реакции. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ )). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.

## 2. Теории химической кинетики. Фотохимия

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. История квантово-механических расчетов ППЭ: методы ЛЭП, ЛЭПС, «порядок связи – энергия связи».

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. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь. 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 реакции от вязкости растворителя. Электростатические эффекты в

растворах. Применение теории активированного комплекса и формула Бренстеда - Бьеррума.

Мономолекулярные реакции. Примеры реакций и определение понятия «мономолекулярный процесс». Кинетические параметры мономолекулярных реакций ( $\Delta S, \Delta E^\ddagger$ ). «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. Понятие о теории РРKM (качественно).

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.

Фотохимические процессы. Фотохимические реакции и их свойства. Потенциальные кривые и свойства молекул в электронно-возбужденных состояниях. Роль триплетных состояний. Эксимеры и эксиплексы. Кинетические постоянные элементарных процессов фотохимии (термализации, пересольватации, флуоресценции, фосфоресценции, фотосенсибилизации и т. п.).

Кинетика фотохимических реакций. Фотохимические реакции и параметры элементарных первичных процессов. Законы фотохимической эквивалентности. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна - Фольмера как пример определения элементарных констант из опытных фотохимических данных.

### 3. Катализ

Основные понятия и применения катализа, определения и классификации. Основные механизмы каталитических реакций: переносный, активационный, координационный. Вакер-процесс; механизм Косси для реакции Циглера - Натта. Каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

Ферментативный катализ. Общие определения и понятия. Активность ферментов. Уравнение Михаэлиса - Ментен и определение кинетических параметров из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием. Эффективная константа Михаэлиса. Определение константы ингибирования из опытных кинетических данных.

Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного катализа. Твердые кислоты как катализаторы. Свойства цеолитов как кислотно-основных катализаторов. Кинетика реакций общего кислотного

и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии. Кинетические уравнения и определение элементарных констант из опытных данных. Уравнение Бренстеда и его следствия.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации, между свободными энергиями реакций и свободными энергиями активации различных процессов.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Функция кислотности Гаммета и ее применение в кинетике. Кинетические уравнения для реакций кислотного катализа. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Свойства «жестких» и «мягких» кислот Льюиса.

Гетерогенный катализ. Кинетический закон действующих масс для гетерогенных процессов и особенности записи константы равновесия для реакции на поверхности раздела фаз. Кинетика Лэнгмюра - Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Эффективные энергии активации гетерогенных процессов. Сравнение уравнений Михаэлиса - Ментен и Лэнгмюра - Хиншельвуда.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Различные макрокинетические режимы реакции. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода).

Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Кинетическая задача Зельдовича - Тиле и ее решение для реакции первого порядка. Параметр Тиле и оценка кинетического режима реакций. Фактор диффузионного торможения. Энергия активации и порядок реакции в кинетической и внутридиффузионной области.

Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического соответствия. Принцип энергетического соответствия. Современные представления о механизмах гетерогенных реакций гидрирования.

Нанесенные катализаторы и понятие о теории ансамблей Кобозева.

#### **4. Теория растворов электролитов. Электропроводность. Диффузия.**

Основные положения теории Аррениуса. Закон разведения Оствальда. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна - Бьеррума.

Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Теория Дебая - Хюккеля: понятие ионной атмосферы, вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита, ограничения теории Дебая - Хюккеля. Первое и второе приближения теории Дебая - Хюккеля для расчета коэффициентов активности. Связь среднего коэффициента активности с коэффициентами активности отдельных ионов. Современные представления о теории растворов сильных электролитов.

Электропроводность растворов электролитов: удельная, эквивалентная и молярная электропроводности, определение подвижности отдельных ионов, первоначальная и современная формулировки закона Кольрауша.

Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора. Методы определения чисел переноса.

Теория электропроводности растворов сильных электролитов: электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена; зависимость эквивалентной электропроводности раствора от концентрации. Уравнение Дебая - Хюккеля - Онзагера.

Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов: основные законы и уравнения диффузии; диффузионный потенциал. Вывод формулы для диффузионного потенциала на границе двух растворов одного и того же 1,1-валентного электролита.

Кондуктометрический метод и его возможности: методика измерения электропроводности растворов электролитов; кондуктометрическое определение константы диссоциации и произведения растворимости; кондуктометрия в химическом анализе.

### **5. ЭДС и термодинамика электрохимических цепей**

Разности потенциалов в электрохимических системах: понятия внешнего, внутреннего и поверхностных потенциалов; разности потенциалов Вольта и Гальвани; потенциал нулевого заряда и методы его определения. Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов. Классификация электродов и электрохимических цепей: электроды 1-го, 2-го и 3-го рода; окислительно-восстановительные и ион-селективные электроды; физические, химические и концентрационные цепи.

Термодинамика гальванического элемента. Применение уравнения Гиббса - Гельмгольца к электрохимическим системам. Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции; коэффициентов активности и чисел переноса.

### **6. Двойной электрический слой. Кинетика электродных процессов**

Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности – уравнение Липпмана. Методы изучения двойного электрического слоя: электрокапиллярный метод, его возможности и ограничения; определение потенциала нулевого заряда и заряда электрода методом измерения емкости двойного слоя; сущность адсорбционного метода изучения двойного слоя. Модельные представления о двойном электрическом слое: вывод уравнения для заряда электрода в теории Гуи - Чапмена; модели Штерна и Грэма.

Стадийный характер электродных процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Понятия поляризации электрода и тока обмена.

Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения диффузионной кинетики, вывод уравнения поляризационной кривой для реакции типа  $O + n\bar{e} = R$ . Сущность полярографического метода. Вывод уравнения полярографической волны. Уравнение Ильковича.

Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения теории Батлера -Фольмера; уравнение Тафеля; соотношения Бренстеда в электрохимической кинетике и его обоснование. Экспериментальная проверка теории замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов  $H_3O^+$  и  $S_2O_8^{2-}$ ; влияние природы металла на скорость стадии разряда - ионизации.

Электрохимическая теория коррозии: сопряженные электрохимические реакции; стационарный (коррозионный) потенциал и ток саморастворения металла; методы защиты металлов от коррозии.

Химические источники тока: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

## **Рубежный контроль знаний студентов (вопросы на семестровые экзамены)**

### **Шестой семестр**

Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент. Термодинамические переменные. Экстенсивные и интенсивные переменные. Постулат равновесия. Нулевой закон термодинамики. Температура. Газовый термометр. Абсолютная температура.

Уравнения состояния системы. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа. Критическая изотерма. Критическая точка. Свойства воды в сверхкритическом состоянии. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Вириальные уравнения. Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и следствия. Функции состояния и функции пути. Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе. Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.

Закон Гесса. Теплоты реакций  $Q_V$  и  $Q_p$ . Стандартные энтальпии химических реакций. Энтальпии образования химических соединений. Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии, энтальпии и энтропии.

Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при не обратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, производство энтропии, "потерянная работа" и "некомпенсированная теплота".

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии и энтропии. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Термодинамические потенциалы (характеристические функции) и их свойства. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса.

Химический потенциал. Его различные определения. Способы вычисления изменений химического потенциала в термодинамике и статистической термодинамике.

Химический потенциал и стандартный химический потенциал идеального газа.

Химический потенциал реальных газов и его расчеты по методу летучести (фугитивности) Льюиса.

Химические равновесия в закрытых системах. Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Химические равновесия в газовой фазе. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.

Условия фазового равновесия. Условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных системах (на примере  $H_2O$ ). Диаграммы состояния серы и фосфора. Энантотропия и монотропия. Диаграмма состояния углерода. Фазовые переходы первого рода. Пластические фазовые переходы. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Основные понятия термодинамики растворов. Функции смешения, избыточные функции смешения. Мольная энергия Гиббса смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно-разбавленный раствор".

Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора. Термодинамическая классификация растворов.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: зависимость растворимости вещества от температуры, криоскопия, эбулиоскопия. Экстракционное равновесие. Осмос, уравнение Вант-Гоффа.

Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема. Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов. Зависимость парциальных мольных объемов от состава в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Расплаивание в двухкомпонентных системах.

Правило фаз Гиббса и его применение к различным диаграммам состояния бинарных систем (простая эвтектика, диаграмма с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся соединением).

Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния в координатах:  $P(x_i, y_i) - T_k(x_i, y_i) - x_i(y_i)$ . Азеотропные смеси. Законы Гиббса Коновалова.

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. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.

Третий закон термодинамики. Формулировка Нернста и формулировка Планка.

расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.

Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования  $\text{NH}_3$ , гидрирования этилена).

Адсорбция и ее определения. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма Лэнгмюра, ее анализ и области применимости.

Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.

Основные постулаты статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые пространства, плотность вероятности в фазовом пространстве. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.

Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).

Статистические суммы по состояниям  $Z$  и  $Q$ . Расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции.

Формула Закура Тетраде для энтропии идеального газа.

$\mu$  - пространство. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.

Теорема равномерного распределения и область ее применимости. Характеристические температуры. Применение к теории теплоемкостей.

Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).

Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения термодинамические функции для модели жесткого ротатора.

Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород.

Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.

Статистический расчет константы химического равновесия для многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.

Статистическая теория реальных газов. Метод Урелла Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора.

### **Седьмой семестр**

Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).

Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.

Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.

Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).

Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Принцип квазистационарных концентраций и область его применения.

Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).

Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.

Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.

Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.

Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод квазистационарности Семенова.

Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.

Положение второго предела воспламенения для реакции  $H_2 + O_2$ . 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, обратимая и последовательная реакция ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ )). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.

Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.

Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда - Бьеррума.

Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.

Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.

Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.

Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.

Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).

Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского (без вывода) и его применение в кинетике бимолекулярных реакций. «Клеточный эффект».

Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии.

Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии.

Законы фотохимии. Квантовый выход. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна - Фольмера.

Основные понятия и классификации в катализе. Механизмы каталитических реакций. Особенности гетерогенно-каталитических процессов.

Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета.

Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации различных процессов. Уравнения Бренстеда. Уравнение Семенова для радикальных реакций.

Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое (общий случай).

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода).

Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.

Основные положения теории Аррениуса. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов.

Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля: вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита.

Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности.

Современные подходы к теории сильных электролитов.

Удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Подвижности отдельных ионов. Первоначальная и современная формулировки закона Кольрауша.

Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора. Методы определения чисел переноса.

Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры и концентрации раствора. Уравнение Онзагера.

Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе двух

растворов.

Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Потенциал нулевого заряда и методы его определения.

Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов.

Классификация электродов и электрохимических цепей.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам.

Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции, коэффициентов активности, рН раствора и чисел переноса.

Применение кондуктометрии и потенциометрии для определения термодинамических величин и аналитических целей.

Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липпмана. Потенциал нулевого заряда.

Модельные представления о двойном электрическом слое (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма).

Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Поляризация электрода и ток обмена.

Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вывод уравнения поляризационной кривой для реакции типа .

Полярография: сущность метода, вывод уравнения полярографической волны. Уравнение Ильковича.

Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения Батлера - Фольмера и его анализ. Уравнение Тафеля.

Теория замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.

Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы.

### **Примерная тематика курсовых работ**

1. Определение энергии активации реакции иодирования ацетона в неизотермическом режиме.
2. Сравнительный расчет коэффициентов активности электролитов методами Дебая-Хюкеля, Питцера и Кузнецовой.
3. Исследование причин нестабильности потенциала хлор-серебряного электрода в разбавленных растворах хлорида калия.
4. Отработка методики определения теплот адсорбции методом трансформации кинетических кривых.

## Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### Рекомендуемая литература

#### Основная литература

1. Полторак О.М. “Термодинамика в физической химии”. Москва, Высшая школа, 1991
2. Еремин Е.Н. “Основы химической термодинамики” Москва, Высшая школа, 1974
3. З.Эткинс П., де Паула Дж. "Физическая химия", Москва, Мир, 2007
4. Еремин Е.Н. «Основы химической кинетики в газах и растворах». Москва, МГУ, 1971
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. «Курс химической кинетики». Москва, Высшая школа, 1984.
6. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина «Теоретическая электрохимия». Москва,
7. Герасимов Я.И. и другие. «Курс Физической химии». Москва, Госхимиздат, 1969.

#### Дополнительная литература

1. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. «Теория абсолютных скоростей реакций». Москва. Ин.лит. 1948
2. Пригожин И., Кондепуди Д. «Современная термодинамика». М. Мир. 2002
3. Смирнова Н.А. «Методы статистической термодинамики в физической химии». Москва. Высшая школа. 1982.
4. «Физическая химия». Под ред. Б.Н.Никольского. Ленинград. Химия, 1987

Лабораторные работы должны быть обеспечены методическими разработками по тематике проведения лабораторных работ.

### 5.2 Аннотации программ дисциплин

Рекомендуется для специальности «Фундаментальная и прикладная химия» как базовая дисциплина цикла «Профессиональные (специальные) дисциплины»

Квалификация (степень) – химик

Аннотация программы

#### Часть I. Химическая биология

1. Определение живого и его основные свойства. Многообразие и систематика. Клетка. Три типа биологических полимеров. Типы химической связи. Вода.

2. Структура и функция белка. Уровни организации структуры. Линейный информационный полярный полимер. Аминокислоты, классификация. Первичная структура; масс-спектрометрия. Вторичная структура; водородная связь. Третичная структура; конформация. Компьютерное моделирование. Четвертичная структура; супрамолекулярные комплексы. Функции белков. Протеом.

3. Биологические мембраны. Определение, строение и свойства. Липиды, классификация. Гидрофобные взаимодействия. Мицеллы, бислои, липосомы. Особенности мембранных белков. Обмен веществом. Мембранный транспорт. Ионные каналы и насосы. Обмен энергией. Аденозинтрифосфат (АТФ) - универсальный реакционный модуль. Термодинамика биохимических реакций. Фотосинтез. Электрохимический потенциал. Транспорт протонов, протонный насос

4. Структура нуклеиновых кислот. Высокомолекулярные, линейные, полярные биополимеры: ДНК и РНК. Первичная структура. ДНК. Вторичная структура; двойная спираль. Суперспирализация. РНК. Вторичная структура, шпилька. Третичная структура. Мимикрия пространственной структуры РНК и белка. Функции нуклеиновых кислот. Биосинтез нуклеиновых кислот. Репликация. Механизм полимеризации. Три этапа. Полярность репликации. Топология. Ингибиторы: яды, антибиотики, противовирусные и противораковые препараты. Транскрипция. Механизм полимеризации. Три этапа. Промотор. Ингибиторы. Обратная транскриптаза.

5. Биосинтез белка. Основная "догма" экспрессии генетической информации. Трансляция. Генетический код. Декодирование. Активация аминокислот. Рибосома как наноробот. Образование пептидной связи.

6. Регуляция экспрессии генов. Прокариоты: операторно - промоторный участок ДНК, регуляторный белок, оперон. Негативный и позитивный контроль. Четыре варианта при участии лиганда. Избыточность и неоднозначность регуляции у эукариот. Система передачи сигнала; сигналы и ответы клетки. Блоки, каскады. Три типа и четыре свойства системы передачи сигнала. Каскад фосфокиназ. Модель нейронной сети. Рак как множественное нарушение системы передачи сигнала для деления клеток.

7. Геном, плазмиды, вирусы. Динамика генома; рекомбинация ДНК. Плазмиды как "генетические аксессуары". Вирусы – неживые супрамолекулярные комплексы. Ретровирусы; ВИЧ. Геномы и гены: определения, размеры, структура. Гены эукариот; сплайсинг. Один домен – один эксон. Иммуноглобулины. Генетическая инженерия. Секвенирование ДНК; синтез ДНК. Полимеразная цепная реакция. Эндонуклеазы рестрикции. Дактилоскопия ДНК. Клонирование организмов, клеток, «клонирование ДНК». Четыре этапа получения рекомбинантных ДНК. Трансгенные организмы. Генотерапия.

## **Часть II. Энзимология**

1. Свойства и структура ферментов. Ферменты как природные катализаторы. Ферменты в химии. Источники ферментов. Биосинтез ферментов. Кофакторы и простетические группы. Методы выделения белков. Стабильность; денатурация. Химическая модификация. Классификация ферментов.

2. Кинетика и механизмы ферментативного катализа. Стационарная кинетика. Схемы Михаэлиса и Анри. Трехстадийная схема. Константы скорости. Лимитирующие стадии. Зависимость от pH и температуры. Обратимые и необратимые ингибиторы. Активные центры. Физико-химические причины ускорения ферментативных реакций. Эффекты сближения и ориентации, усиление реакционной способности в ансамблях функциональных групп, эффекты среды. Теории ферментативного катализа. Общий кислотно-основной катализ. Промежуточные соединения. Примеры химических механизмов действия ферментов.

3. Прикладная энзимология. Биоконверсия вещества и энергии. Имобилизованные биокатализаторы. Инженерия биокаталитических систем. Ферменты в химическом синтезе, анализе и медицинской диагностике. Иммуноферментный и билюминесцентный анализ. Биосенсоры. Основные мишени действия лекарств. Ферменты антибактериального действия. Понятие о гормональной регуляции. Иммунитет.

Авторы:

проф. А.М.Копылов (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

проф. В.П.Шибяев (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

### **«Квантовая химия»**

Рекомендуется для специальности «Фундаментальная и прикладная химия» как базовая дисциплина цикла «Профессиональные (специальные) дисциплины»

Квалификация (степень) – химик

Аннотация программы

1. Введение. Квантовая химия как теоретическая основа представлений современной химии.

2. Общие принципы. Временное и стационарное уравнения Шрёдингера для атомов и молекул. Адиабатическое приближение. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул.

Поверхность потенциальной энергии. Связь структуры молекулы с топологией поверхности потенциальной энергии.

Электронная плотность и ее изменения при переходе от атомов к молекуле.

3. Методы квантовой химии. Одноэлектронное приближение и методы Хартри – Фока. Орбитальные энергии и теорема Купманса. Электронная корреляция, методы ее учета. Теорема Хоэнберга – Кона. Методы на основе функционала электронной плотности.

Описание межмолекулярных взаимодействий в рамках квантовой химии. Составляющие межмолекулярных взаимодействий.

4. Симметрия ядерной конфигурации. Группы симметрии ядерной конфигурации. Представления групп симметрии.

Симметрия и свойства молекул. Классификация состояний молекул и классификация орбиталей по симметрии.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Орбитали,  $\pi$ -электронное приближение. Различные типы орбиталей (локализованные орбитали, орбитали симметрии и т.п.). Гибридизация и гибридные орбитали. Представления об атомах в молекуле.

Электронно-колебательное взаимодействие и эффекты Яна – Теллера.

5. Полуэмпирические методы квантовой химии. Основные принципы перехода к полуэмпирическим методам. Методы на основе нулевого дифференциального перекрытия. Расширенный и простой методы Хюккеля.

6. Прикладные задачи квантовой химии. Различные типы химической связи. Заряды на атомах и порядки связей.

Координационные соединения. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов. Комплексы с переносом заряда.

Органические соединения. Переносимость орбиталей и электронной плотности локальных фрагментов молекул. Ароматичность. Изолобальная аналогия. Теория граничных орбиталей. Концепция жестких и мягких кислот и оснований.

Путь реакции и координата реакции на поверхности потенциальной энергии. Переходное состояние. Симметрия реагентов, переходного состояния и продуктов реакции. Принцип сохранения орбитальной симметрии Вудворда – Хоффмана.

Автор:

Проф. Н.Ф.Степанов (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

### **«Современная неорганическая химия»**

Рекомендуется для специальности «Фундаментальная и прикладная химия» как вузовская дисциплина вариативной части цикла «Профессиональные (специальные) дисциплины».

Специализация «Неорганическая химия»

Квалификация (степень) - химик

Аннотация программы

### 1. Модели химической связи в неорганической химии

Симметрия молекул и орбиталей, таблицы характеров, представления. Метод МО-ЛКАО для многоатомных молекул, групповые орбитали, энергетические диаграммы. Корреляционные диаграммы. Периодичность орбитальных параметров. Степень ионности ковалентной связи, энергия ионной кристаллической структуры. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, водородные связи.

#### 1. Образование, устойчивость и реакционная способность моноядерных комплексов

Модель Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона. Устойчивость комплексов. Особенности комплексообразования s-металлов. Комплексы d-элементов: расщепление орбиталей в полях различной симметрии, спектрохимический ряд лигандов, магнитные свойства. Реальная электронная конфигурация атомов, термы. Диаграммы Танабе-Сугано, спектры электронных переходов. Кратные связи металл-лиганд,  $\pi$ -связывание, перенос заряда. Карбонилы и родственные соединения, правило Сиджвика. Особенности f-элементов. Спин-орбитальное взаимодействие, термы f-элементов, магнитные свойства комплексов f-элементов. Механизмы реакций с участием моноядерных комплексов. Взаимное влияние лигандов. Окислительно-восстановительные реакции. Металлокомплексный катализ.

#### 3. Полиядерные системы

Взаимодействие металл-металл (M-M). Прямое и косвенное обменные взаимодействия, сверхобмен. Кооперативный эффект Яна-Теллера. Кратные связи M-M,  $\delta$ -компонента химической связи. Кластеры, числа КВЭ и КСЭ, многоцентровая связь M-M. Конденсация кластеров. Фазы Цинтля.

#### 4. Введение в электронное строение твердого тела

Энергия связи в металлах. Зонная структура твердого тела. Решетки Браве, ячейка Вигнера-Зейтца, обратная решетка. Зоны Бриллюэна. Плотность состояний. Металлы, диэлектрики, полупроводники. Электрические и магнитные свойства. Парамагнетизм Паули. Пьезо- и сегнетоэлектрики, ферроики. Низкоразмерные твердые тела, одно- и двумерная проводимость, пайерлсовское искажение, низкоразмерный магнетизм. Электронное строение основных типов оксидов и сульфидов d-металлов. Перовскиты. Фазы кристаллографического сдвига.

Автор:

Проф. А.В.Шевельков (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

### **«Химическая кинетика и катализ»**

Рекомендуется для специальности «Фундаментальная и прикладная химия» как вузовская дисциплина

вариативной части цикла «Профессиональные  
(специальные) дисциплины». Специализация «Физическая химия»  
Квалификация (степень) – химик  
Аннотация программы

### **Феноменологическая кинетика.**

Основные понятия и постулаты химической кинетики. Константа скорости и энергия активации простой реакции. Период полупревращения, инварианты 1-го и 2-го рода. Кинетика простых реакций в потоке, уравнение динамики потока в трубке. Сравнение режимов идеального смешения и идеального вытеснения. Обратимые, последовательные и параллельные реакции при постоянном объеме. Определение кинетических параметров. Сложные реакции в потоке, влияние режима проведения процесса на селективность реакции. Дифференциальная и интегральная селективности. Приближения равновесия и стационарности. Анализ схемы  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ . Метод исключения времени как переменного. Схема Михаэлиса - Ментен. Неизотермическая и релаксационная кинетика. Автокатализ. Колебательные режимы в химической кинетике, схема Лотки - Вольтерры. Применение линейной алгебры в химической кинетике, теория графов.

#### Теоретическая кинетика

Кинетическая теория газов, число соударений, время соударения, учет нескольких степеней свободы при расчете числа активных соударений. Динамика молекулярных процессов, сечения соударения и функция распределения. Вывод формулы теории активных соударений. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии, принципы ее расчета, типы ППЭ. Неадиабатичность, критерии Месси и Ландау-Зеннера. Туннелирование. Термодинамика активированного комплекса, энтропия активации. Мономолекулярные реакции, их особенности. Ранние теории и их недостатки. Теория РРКМ. Основная модель и терминология. Вывод уравнения для константы скорости мономолекулярной реакции, расчеты по формуле. Приближения низких и высоких температур. Тримолекулярны реакции. Объяснение отрицательной "Е активации".

#### Катализ

Основные представления и понятия катализа, типы катализа и классификация катализаторов. Кислотный катализ, корреляционные соотношения. Функция кислотности Гаммета. Катализ комплексами. Особенности этого типа катализа. Ключевые реакции. Теория кристаллического поля. "Запрет по симметрии". Гетерогенный катализ. Кинетика гетерогенного катализа. Роль адсорбции и диффузии. Основные механизмы гетерогенного катализа. Катализ твердыми кислотами. Особенности цеолитного

катализа. Синтез аммиака и окислительный катализ. Особенности катализа ферментами. Причины специфического действия. Ингибирование.

Автор:

доцент А.А.Кубасов (химфак МГУ им. М.В.Ломоносова)

## 6. Список разработчиков и экспертов

Разработчики:

химический факультет  
МГУ имени  
М.В.Ломоносова

декан факультета,  
Председатель УМС по химии  
академик РАН, профессор

Лунин В.В.

химический факультет  
МГУ имени  
М.В.Ломоносова

профессор

Кузьменко Н.Е.

химический факультет  
МГУ имени  
М.В.Ломоносова

ст.н.сотр  
Зам. Председателя УМС  
по химии

Шевельков В.Ф.

**Эксперт:**

Санкт-Петербургский ГУ

профессор

Чежина Н.В.