

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЛИАЛ МГУ В Г. ГРОЗНОМ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора филиала – руководитель
образовательных программ
А. С. Воронцов



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Основы физической химии

Уровень высшего образования:

Специалитет

Специальность:

06.05.02 Фундаментальная и прикладная биология

Направленность (профиль)/специализация образовательной программы:

Биотехнология

Форма обучения:

Очная

Москва 2024

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по специальности 06.05.02 «ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ БИОЛОГИЯ» (образовательная программа специалитета «Биотехнология»).

ОС МГУ утвержден решением Ученого совета МГУ имени М.В.Ломоносова 20.01.2022 года.

Год приема на обучение 2024.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП

Дисциплина относится к обязательной части ОПОП ВО, входит в модуль «Современное естествознание», раздел учебного плана: Базовая часть. Изучается в 3 семестре.

В курсе лекций обсуждаются основные теоретические положения, закономерности протекания химических и фазовых превращений, в том числе, в биологических системах. Семинары посвящены расчетам, необходимым для решения различных химических задач с привлечением физического и математического аппарата.

Цели изучения дисциплины: показать роль физической химии как теоретического фундамента современной химии, научить основам химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, основам химической кинетики и катализа, дать представления о механизмах химических реакций и применении методов физической химии к описанию биологических систем и процессов.

Задачи изучения дисциплины: привить учащимся навыки использования методов физической химии при решении биологических задач фундаментального и прикладного характера.

2. Входные требования для освоения дисциплины:

Для изучения дисциплины требуется предварительное освоение курсов «Общая и неорганическая химия» и «Высшая математика».

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников

Компетенция	Индикатор достижения компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с индикаторами достижения компетенций
ОПК-3. Способен использовать знание современных теоретических и методических подходов математики и естественных наук для решения	ОПК-3.3. Применяет современные теоретические и методические подходы физической химии для решения междисциплинарных задач в сфере наук о жизни	Знает <ul style="list-style-type: none">• свойства химических систем• основы химической термодинамики и кинетики, реакционной способности веществ, их идентификации• основы физической химии Умеет <ul style="list-style-type: none">• применять знания из области физической химии для решения

междисциплинарных задач в сфере профессиональной деятельности		междисциплинарных профессиональных задач Владеет навыками • физических и химических исследований
---	--	---

4. Объем дисциплины

Объем дисциплины - 4 з.е. (144 ак.ч), из них 72 ак.ч - контактная работа обучающихся с преподавателем на занятиях лекционного типа (лекции – 36 ак.ч) и на занятиях семинарского типа (семинары - 36 ак.ч). Самостоятельная работа обучающихся – 72 ак.ч. Форма промежуточной аттестации – экзамен в 3 семестре.

5. Форма обучения – очная

6. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов, и виды учебных занятий

№ раздела	Наименование раздела	Трудоемкость (в ак. часах)			
		Всего	Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы		Самостоятельная работа
			Занятия лекционного типа (лекции)	Занятия семинарского типа (семинары)	
I	Основы химической термодинамики	20	6	6	16
II	Приложения химической термодинамики	20	6	6	16
III	Электрохимия	18	6	6	16
IV	Формальная химическая кинетика и теории химической кинетики	32	12	12	16
V	Статистическая термодинамика	18	6	6	12
	Всего:	108	36	36	72

6.1. Содержание дисциплины по разделам

I	Основы химической термодинамики	Термодинамический метод в физической химии. Основные понятия: система, состояние системы, внутренняя энергия системы, термодинамические переменные (параметры). Экстенсивные и	Домашние задания, Контрольная работа
---	---------------------------------	--	---

		<p>интенсивные переменные. Обобщенные координаты и обобщенные силы. Функции состояния. Термодинамический процесс. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики). Первый закон термодинамики, его формулировки и аналитическое выражение.</p> <p>Температура. Температурные шкалы. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Уравнения состояния в вириальной форме. Теорема о соответственных состояниях.</p> <p>Взаимные превращения теплоты и работы для различных процессов. Калорические коэффициенты. Энтальпия. Теплоемкость. Иллюстрации значения I начала термодинамики для изучения биологических процессов.</p> <p>Теплоемкости веществ и их термодинамическое определение. Зависимость теплоемкости от температуры. Вычисление работы расширения в адиабатических процессах.</p> <p>Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния. Энтальпии и теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа.</p> <p>Второе начало термодинамики. Энтропия как функция состояния. Обратная температура как интегрирующий множитель. Расчет изменения энтропии для различных процессов. Определение абсолютного значения энтропии. Статистический характер второго начала. Энтропия и термодинамическая вероятность. Фундаментальное уравнение Гиббса (объединенное уравнение первого и второго законов).</p> <p>Характеристические функции и их свойства, Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Соотношения Максвелла и их использование для различных термодинамических расчетов. Химический потенциал и полный потенциал. Химический потенциал газа. Летучесть</p>	
--	--	---	--

		реальных газов.	
II	Приложения химической термодинамики	<p>Термодинамика растворов. Идеальные и неидеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбулиоскопия. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод. Биологическое значение осмотического давления. Метод активностей. Стандартные состояния. Термодинамическая классификация растворов. Уравнение Гиббса-Дюгема. Парциальные мольные величины.</p> <p>Фазовые равновесия. Определение фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клайперона – Клаузиуса. Двухкомпонентные системы. Равновесие жидкость-пар. Правила Гиббса – Коновалова.</p> <p>Химические равновесия. Условия равновесия. Закон действующих масс и его термодинамический вывод. Различные константы равновесия и связь между ними. Химическое равновесие в идеальных и реальных системах. Активности и коэффициенты активности. Расчеты выходов химических реакций с помощью констант равновесия.</p> <p>Изотерма химической реакции Вант-Гоффа. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары (изохоры) Вант-Гоффа. Термодинамические расчеты констант равновесия. Гетерогенные химические равновесия. Зависимость равновесного состава от температуры и давления (иллюстрация принципа Ле Шателье).</p>	Домашние задания, Контрольная работа
III	Электрохимия	<p>Электролиты и неэлектролиты. Коллигативные свойства электролитов. Изотонические коэффициенты. Основные положения теории электролитической диссоциации по Аррениусу. Степень диссоциации электролитов. Константа</p>	Домашние задания, Контрольная работа

		<p>диссоциации слабого электролита. Закон разведения Оствальда.</p> <p>Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность и их зависимость от концентрации. Числа переносов ионов. Законы Фарадея. Связь электропроводности со скоростями движения ионов. Подвижность ионов и закон Кольрауша.</p> <p>Отклонение поведения сильных электролитов от закона разведения. Современные представления о свойствах сильных электролитов. Понятие об активности электролитов и ионов. Коэффициенты активности. Ионная сила растворов. Закон ионной силы.</p> <p>Электродные процессы. Гальванический элемент. Электрохимические цепи, правила их записи. Обратимые электрохимические цепи. Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС).</p> <p>Формула Нернста для ЭДС и электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы некоторых электродов в водных растворах. Электроды сравнения.</p> <p>Термодинамика гальванического элемента. Анализ уравнения Гиббса – Гельмгольца.</p>	
IV	Формальная химическая кинетика и теории химической кинетики	<p>Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс). Порядок и молекулярность реакций. Методы определения порядка реакции и константы скорости химической реакции.</p> <p>Простые и сложные химические реакции. Кинетические уравнения односторонних реакций 0-го, 1-го, 2-го и более высокого порядка.</p> <p>Важность использования кинетических уравнений формальной кинетики для исследования биологических процессов на примере фармакокинетики. Константа элиминации и время полувыведения в фармакокинетики.</p> <p>Кинетика сложных реакций и их</p>	Домашние задания, Контрольная работа

классификация. Анализ кинетических кривых последовательных реакций 1-го порядка. Метод стационарных концентраций Боденштейна. Применение его для вывода кинетических уравнений.

Обратимые реакции как частный случай последовательных реакций. Кинетическое уравнение обратимой реакции 1-го порядка. Кинетическое определение константы равновесия химической реакции. Квазиравновесные приближения.

Понятие о цепных и фотохимических реакциях.

Параллельные (конкурирующие) реакции 1-го порядка. Анализ кинетических кривых для двух параллельных реакций 1-го порядка.

Сопряженные реакции (последовательно-конкурирующие реакции) как пример смешанных классов сложных реакций.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Определение ее из экспериментальных данных.

Представление о теориях химической кинетики. Элементы кинетической теории газов.

Теория активных столкновений (ТАС). Физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса в рамках теории активных столкновений. Применение ТАС к бимолекулярным и мономолекулярным реакциям. Понятие о стерическом множителе.

Поверхность и кривые потенциальной энергии. Координата пути реакции. Принципиальная возможность расчета энергии активации в рамках теории активированного комплекса (ТАК).

Теория активированного комплекса (теория переходного состояния или теория абсолютных скоростей реакций). Основные положения и основное уравнение ТАК. Статистический метод расчета констант скоростей

		<p>бимолекулярных реакций в ТАК.</p> <p>Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Свободная энергия активации. Энтропия активации.</p> <p>Сравнение теории активных столкновений и теории активированного комплекса для бимолекулярных реакций.</p> <p>Основные понятия катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ. Катализаторы. Особенности ферментативного катализа. Ферментативная кинетика. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Конкурентное и неконкурентное ингибирование.</p>	
V	Статистическая термодинамика	<p>Виды энергии и уровни энергии атомов и молекул. Уравнение Шредингера. Принцип Борна – Оппенгеймера. Распределение атомов и молекул по уровням энергии или по допустимым состояниям (распределение Больцмана).</p> <p>Основные понятия и определения статистической термодинамики. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы, связь между ними.</p> <p>Расчеты молекулярных сумм по состояниям (поступательной, электронной, колебательной, вращательной) и их вкладов в термодинамические функции.</p> <p>Расчеты термодинамических функций (энтропия, энтальпия, внутренняя энергия, приведенная энергия Гиббса, теплоемкость) через полные суммы по состояниям.</p> <p>Статистический расчет констант химического равновесия. Некоторые методы определения энергетических уровней и других характеристик молекул.</p>	Домашние задания, Контрольная работа

Содержание семинарских занятий

№ раздела	№ занятия	Тема	Кол-во часов
I	1	Уравнения состояния идеальных и реальных газов	1
	2	Первый закон термодинамики, расчет теплоты и работы	1

	3	Термохимия. Расчет энтальпий реакции	1
	4	Математический аппарат термодинамики	1
	5	Расчет энтропии и термодинамические потенциалы для различных процессов	1
	6	Контрольная работа № 1	1
II	7	Фазовые равновесия. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.	1
	8	Идеальные и реальные растворы. Законы Рауля и Генри, расчет коэффициентов активности	1
	9	Коллигативные свойства растворов	1
	10	Расчет химического равновесия	1
	11	Контрольная работа № 2	2
III	12	Растворы электролитов. Теория Дебая-Хюккеля	1
	13	Электропроводность растворов электролитов	1
	14	Электродвижущие силы	1
	15	Термодинамика электрохимических реакций	1
	16	Контрольная работа № 3	2
IV	17	Кинетика простых реакций	1
	18	Определение порядка реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции	1
	19	Кинетика сложных реакций	1
	20	Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса-Ментен	1
	21	Фотохимические и цепные реакции	1
	22	Теория активных столкновений	2
	23, 24	Теория активированного комплекса	3
	25	Контрольная работа № 4	2
V	26	Элементы статистической термодинамики	1
	27	Суммы по состояниям и термодинамические функции	1
	28	Расчет термодинамических функций и констант равновесия	2
	29	Контрольная работа № 5	2

7. Фонд оценочных средств для оценивания результатов обучения по дисциплине

7.1. Перечень оценочных средств

Компетенция	Результат обучения по дисциплине (модулю)	Оценочные средства
ОПК-3. Способен использовать знание современных теоретических и методических подходов математики и естественных наук для решения	Знает <ul style="list-style-type: none"> свойства химических систем основы химической термодинамики и кинетики, реакционной способности веществ, их идентификации основы физической химии Умеет <ul style="list-style-type: none"> применять знания из области физической химии для решения междисциплинарных 	<ol style="list-style-type: none"> Вопросы для текущей и промежуточной аттестации (контрольная работа, зачет\экзамен) Ситуационное кейс-задание Домашнее задание

междисциплинарных задач в сфере профессиональной деятельности	профессиональных задач Владеет навыками • физических и химических исследований	
---	---	--

7.2. Типовые задания и иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения

Примерные вопросы для проведения текущего контроля успеваемости (Варианты контрольных работ)

Раздел «Основы химической термодинамики»

Вариант 1

1. Фактор сжимаемости некоторого газа при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 100 атм равен 0.3. На сколько отличается объем 0.5 моль этого газа при этих условиях от объема, который он занимал бы, если бы являлся идеальным газом?

2. Рассчитайте значения $\Delta_r H^{\circ}$, $\Delta_r U^{\circ}$, $\Delta_r G^{\circ}$, $\Delta_r S^{\circ}$ и $\Delta_r F^{\circ}$ при 600 К для реакции



используя данные следующей таблицы:

Вещество	CH_4	CO_2	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль $^{-1}$	-74.85	-393.51	-217.57	-241.81
S°_{298} , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	186.27	213.66	294.93	188.72
C_p , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	44.06	43.43	99.81	34.99

3. В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль азота и 2 моль озона. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Конечное давление смеси равно исходному давлению газов. Рассчитайте изменение энтропии, если исходные температуры газов одинаковые, а объемы различны: $V(\text{N}_2) = 1\text{ л}$; $V(\text{O}_3) = 2\text{ л}$.

4. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции энтальпии и давления. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

Вариант 2

1. Газ подчиняется уравнению состояния (даны разные уравнения в разных группах студентов),

где a и b – постоянные. Найдите координаты критической точки $T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$ и напишите уравнение состояния в приведенном виде.

2. Один моль водяного пара обратимо конденсируется до жидкой воды в нормальной точке кипения. Энтальпия испарения воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 760 мм. рт. ст. равна $2258.1\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Рассчитайте A , Q , ΔU , ΔH , ΔG , ΔF и ΔS в этом процессе. Объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объемом паровой фазы.

3. Рассчитайте изменение энтропии в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного этанола при 165 К и постоянном давлении 10^5 Па , если при 175 К

$\Delta H_{пл}(C_2H_5OH) = 4.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $C_p(C_2H_5OH_{(ж)}) = 111.46 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(C_2H_5OH_{(тв)}) = 109.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

4. Напишите выражение для бесконечно малого изменения температуры как функции энергии Гельмгольца и объема. Найдите частные производные температуры по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

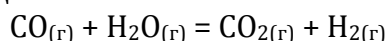
Раздел «Приложения химической термодинамики»

Вариант 1

1. Теплота испарения натрия в интервале температур 1100 – 1200 К равна $97.91 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, давление паров натрия при $837 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 453.7 мм рт. ст. . Определите давление паров натрия при $927 \text{ }^\circ\text{C}$ и его нормальную температуру кипения. Результат $\frac{\sqrt{5}\sqrt{21210}}{T}$, сопоставьте с температурой кипения, найденной из зависимости $\lg p = 4.520 - \frac{\sqrt{5}\sqrt{21210}}{T}$, где p выражено в атм.

2. Молярную массу полимера определяли, измеряя осмотическое давление раствора, приготовленного растворением 1 г полимера в 100 г воды. Осмотическое давление составило 20 мм рт. ст при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Найдите молярную массу полимера.

3. Константа равновесия реакции



при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $K_p = 5.5$. Смесь, состоящая из 1 моль CO и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитать мольную долю H_2O в равновесной смеси.

Вариант 2

1. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты p (мм. рт. ст.) от температуры выражается уравнениями $\lg p = 12.486 - \frac{\sqrt{3}\sqrt{11610}}{T}$ для твердой фазы и $\lg p = 7.884 - \frac{\sqrt{1}\sqrt{81610}}{T}$ для жидкости. Вычислите координаты тройной точки и величины $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ в тройной точке.

2. Давление пара чистых $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ равны 1.237 и 0.658 бар соответственно. Рассчитайте состав раствора, который при давлении 1 бар кипит при $140 \text{ }^\circ\text{C}$, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

3. Рассчитать общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей N_2 и 1 части N_2 , чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10% NH_3 по объему при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Константа равновесия для реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{NH}_{3(г)}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $K = 1.60 \cdot 10^{-4}$.

Раздел «Электрохимия»

Вариант 1

1. Произведение растворимости Ag_2CrO_4 при 298 К равно $4.4 \cdot 10^{-12}$. Определите растворимость этой соли в воде и в 0.001 М растворе сульфата натрия.

2. В сосуд для измерения электропроводности помещены платиновые электроды площадью 1.7 см² на расстоянии 2 см друг от друга. Сосуд заполнен раствором нитрата натрия с концентрацией 0.05 моль·л⁻¹. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 267 Ом. Найдите удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

3. Железную пластинку опустили в 0.003 М раствор сульфата цинка. Оцените, во сколько раз концентрация ионов цинка будет превышать концентрацию ионов железа к моменту, когда растворение прекратится. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ В}$.

Вариант 2

1. Растворимость Bi_2S_3 в воде при 298 К составляет $2.9 \cdot 10^{-13}$ моль·л⁻¹. Определите произведение растворимости, а также активность соли и среднюю ионную активность.

2. Рассчитайте удельную электропроводность насыщенного раствора карбоната кальция при 25°C, если удельная электропроводность воды, взятой для растворения этой соли, равна $5 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹, $L_s(\text{CaCO}_3) = 3.7 \cdot 10^{-9}$, а значения λ° ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} равны соответственно $59.5 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹ и $69.3 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

3. Для электрода $\text{OH}^-, \text{H}_2 \mid \text{Pt}$ стандартный потенциал (при $p = 1$ атм) $E^\circ(\text{OH}^-/\text{H}_2) = -0.828 \text{ В}$. Вычислите ионное произведение воды при 298 К.

Раздел «Формальная химическая кинетика и теории химической кинетики»

Вариант 1

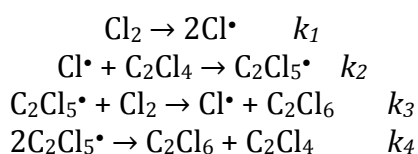
1. Для простой газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{Ar} \rightarrow 2\text{H} + \text{Ar}$ константа скорости при 3000 К равна $2.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Определите скорость этой реакции, если концентрация водорода равна $4.1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, а концентрация аргона равна $4.1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. При каком значении концентрации аргона скорость реакции увеличится вдвое? Оцените энергию активации данной реакции и время завершения реакции при 60 °С, если реакция протекает при 20 °С за 24 часа, а при 40 °С – за 4 часа.

2. При изучении кинетики некоторой реакции измеряли зависимость периода полураспада от начальной концентрации исходного вещества. Были получены следующие результаты.

$c(\text{A})_0$, моль·л ⁻¹	0.05	0.09	0.17	0.21
$\tau_{1/2}$, с	860	470	255	212

Определите порядок реакции, рассчитайте константу скорости и время, необходимое для завершения реакции на 80% при начальной концентрации вещества А 0.05 моль·л⁻¹.

3. Реакция получения гексахлорэтана из тетрахлорэтилена протекает в соответствии со следующей кинетической схемой:



Используя квазистационарное приближение для неустойчивых промежуточных веществ, получите выражение для скорости образования продукта реакции (C_2Cl_6).

4. При 400 К протекает реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Br}_2^\# \rightarrow \text{продукты}$.

нелинейный
комплекс

Найдите связь между величинами опытной (аррениусовской) и истинной энергии активации.

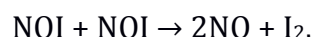
Вариант 2

1. Радиоактивный элемент X, период полураспада которого равен 30 мин, распадается одновременно по двум направлениям с α - (99.2%) и β -излучением (0.8%). Определите значения констант скорости каждой из реакции распада, отвечающих кинетике первого порядка.

2. При изучении химической реакции $\text{CCl}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$ получены значения константы скорости при двух значениях температуры: $k_1 = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ при 25 °С и $k_2 = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 45 °С. Определите энергию активации этой реакции, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и время полупревращения при 35 °С.

3. Процесс окисления N-метил-L-глутамата, катализируемый N-метилглутаматдегидрогеназой, подчиняется механизму Михаэлиса-Ментен с $K_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В результате добавления к системе ингибитора (в концентрации $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) скорость реакции при концентрации субстрата $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ составила 40% от исходной, в то время как максимальная скорость не изменилась. Определите тип ингибирования, рассчитайте константу ингибирования (K_I) и эффективную константу Михаэлиса, рассчитайте концентрацию N-метил-L-глутамата, при которой скорость реакции в присутствии ингибитора ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) уменьшится на 30% по сравнению с процессом окисления без ингибитора.

4. Используя теорию активных столкновений, оцените значение константы скорости при 500 °С в единицах $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для реакции

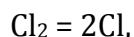


если опытная (аррениусовская) энергия активации при этой температуре равна 20 ккал/моль, а эффективный диаметр NOI составляет 3 Å. Стерический фактор примите равным 0.02.

Раздел «Статистическая термодинамика»

Вариант 1

1. Вычислите константы равновесия K_c и K_p реакции атомизации



протекающей при 300 К, по следующим данным:

Частица	g_0	I , г·см ²	ω , см ⁻¹	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹
Cl	4	–	–	119.453
Cl ₂	1	$116.2 \cdot 10^{-40}$	560	0

2. Не проводя вычислений, объясните, почему теплоемкость газа, состоящего из линейных молекул CO₂, меньше теплоемкости газа, состоящего из угловых молекул NO₂, при низких температурах, но больше – при высоких.

Вариант 2

1. Энергии электронных состояний атомов серы в газовой фазе и их статистические веса приведены в таблице.

Электронное состояние	Основное	Первое возбужденное	Второе возбужденное	Третье возбужденное
Энергия, см ⁻¹	0	396.09	573.65	9238.58
Статистический вес	5	3	1	5

Для температуры 400 К рассчитайте:

а) наиболее вероятную скорость атомов серы; б) среднюю скорость; в) статистическую сумму; г) долю атомов в основном состоянии; д) среднюю энергию атомов; е) как и во сколько раз изменится доля основного состояния при повышении температуры до 800 К.

2. Не проводя вычислений, объясните, почему при 25 °С теплоемкость газа, состоящего из линейных молекул N₂O, меньше теплоемкости газа, состоящего из угловых молекул NO₂ (колебательными вкладами в теплоемкость при данной температуре можно пренебречь).

Примерные вопросы для проведения промежуточной аттестации (ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ)

I. Основы химической термодинамики

1. Основные понятия термодинамики. Классификация термодинамических систем, параметров, состояний, функций, процессов. Функции состояния и функции перехода.
2. Уравнения состояния для идеальных и реальных газов. Уравнение состояния в вириальной форме.
3. Первый закон термодинамики, его формулировки и аналитические выражения. Взаимные превращения теплоты и работы для различных процессов.
4. Энтальпия как функция состояния. Связь энтальпии с внутренней энергией.
5. Теплоемкость. Взаимосвязь C_p и C_v. Зависимость теплоемкости от температуры.
6. Тепловые эффекты химических реакций при постоянном давлении и объеме.
7. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния. Энтальпия и теплота образования.
8. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа в интегральной и дифференциальной форме.
9. Энтропия как функция состояния и критерий самопроизвольности процесса. Статистическая интерпретация энтропии.
10. Второй закон термодинамики, его формулировки и аналитические выражения.
11. Зависимость энтропии от температуры, объема и давления. Расчет изменения энтропии для различных процессов.
12. Третий закон термодинамики. Определение абсолютного значения энтропии. Изменение энтропии в химических реакциях.
13. Фундаментальное уравнение Гиббса (объединенное уравнение первого и второго начала).
14. Характеристические функции и их свойства на примере изохорного (F) и изобарного потенциалов (G).

15. Энергия Гиббса и ее зависимость от температуры и давления. Изменение энергии Гиббса в химических реакциях.
16. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
17. Соотношения Максвелла и их использование для различных термодинамических расчетов.

II. Приложения химической термодинамики

18. Фазовые равновесия. Определение фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
19. Однокомпонентные системы. Фазовые переходы первого и второго рода. Фазовые диаграммы H_2O , CO_2 и He .
20. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его применение к процессам плавления, испарения и сублимации.
21. Химический потенциал, его зависимость от температуры и давления. Химический потенциал компонента раствора.
22. Химический потенциал идеального газа.
23. Уравнение Гиббса-Дюгема.
24. Идеальные растворы. Закон Рауля. Идеально-разбавленные растворы. Закон Генри.
25. Отличие термодинамических свойств смесей от свойств индивидуальных веществ. Парциальные мольные величины (на примере парциальных мольных объемов в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$).
26. Реальные растворы. Метод активностей. Определение активности по давлению пара.
27. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов. Зависимость химического потенциала растворителя от температуры и мольной доли.
28. Понижение температуры плавления (замерзания) и повышение температуры кипения растворов.
29. Осмотическое давление. Уравнение Вант-Гоффа.
30. Коллигативные свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
31. Условие химического равновесия. Термодинамический вывод закона действующих масс.
32. Изотерма химической реакции Вант-Гоффа.
33. Различные константы равновесия и связь между ними. Химическое равновесие в идеальных и реальных системах.
34. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары (изохоры) Вант-Гоффа в дифференциальной и интегральной форме. Принцип Ле Шателье.

III. Электрохимия

35. Движение ионов в растворе. Удельная и эквивалентная электропроводность.
36. Закон Кольрауша для растворов сильных электролитов. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации. Подвижность ионов. Числа переноса.
37. Теория Аррениуса для слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.
38. Активность иона. Средний ионный коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля.

39. Электродный потенциал. Электродвижущая сила (ЭДС).
40. Основные типы электродов и гальванических элементов.
41. Зависимость электродного потенциала от концентрации (активности). Уравнение Нернста.
42. Определение термодинамических функций методом ЭДС.

IV. Формальная химическая кинетика и теории химической кинетики

43. Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс).
44. Порядок и молекулярность реакции. Методы определения порядка и константы скорости реакции.
45. Возможность использования кинетических уравнений формальной кинетики для исследования биологических процессов на примере фармакокинетики. Константа элиминации и время полувыведения в фармакокинетики.
46. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, определение ее из экспериментальных данных.
47. Простые и сложные химические реакции. Кинетические уравнения простых реакций нулевого, первого и второго порядков.
48. Сложные реакции и их классификация. Анализ кинетических кривых последовательных реакций первого порядка.
49. Обратимые реакции как частный случай последовательных реакций. Кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка.
50. Параллельные (конкурирующие) реакции первого порядка. Анализ кинетических кривых для двух параллельных реакций первого порядка.
51. Приближенные методы химической кинетики. Квазиравновесное приближение.
52. Приближенные методы химической кинетики. Квазистационарное приближение.
53. Теория активных столкновений. Физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса в рамках теории активных столкновений.
54. Применение ТАС к бимолекулярным и мономолекулярным реакциям. Понятие о стерическом множителе.
55. Поверхность и кривые потенциальной энергии. Координата пути реакции. Принципиальная возможность расчета энергии активации в рамках теории активированного комплекса (ТАК).
56. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния или теория абсолютных скоростей реакций). Основные положения и основное уравнение ТАК.
57. Гомогенный и гетерогенный катализ (основные понятия). Катализаторы. Особенности ферментативного катализа.
58. Ферментативная кинетика. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса и способы ее определения.
59. Конкурентное и неконкурентное ингибирование в ферментативном катализе.

V. Статистическая термодинамика

60. Распределение молекул по уровням энергии (или по допустимым состояниям) – распределение Больцмана. Молекулярная сумма по состояниям (статистическая сумма).

61. Элементарные представления о видах энергии (поступательная, электронная, колебательная, вращательная) и уровнях энергии атомов и молекул. Представление об уравнении Шредингера.
62. Понятие о статистической сумме (суммы по состояниям). Расчет поступательной статистической суммы.
63. Понятие о статистической сумме. Расчет электронной статистической суммы.
64. Понятие о статистической сумме. Расчет колебательной статистической суммы с использованием молекулярных постоянных (спектроскопических данных).
65. Понятие о статистической сумме. Расчет вращательной статистической суммы с использованием молекулярных постоянных (спектроскопических данных).
66. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Свободная энергия активации. Энтропия активации.
67. Сравнение ТАС и ТАК для бимолекулярных реакций.
68. Расчет константы скорости (и константы равновесия) химической реакции через сумму по состояниям.
69. Механизмы фотохимических реакций. Различные типы фотохимических реакций.

ВАРИАНТЫ БИЛЕТОВ УСТНОГО ЭКЗАМЕНА

1. Первый закон термодинамики, его формулировки и аналитические выражения. Взаимные превращения теплоты и работы для различных процессов.
2. Реальные растворы. Метод активностей. Определение активности по давлению пара.
3. Закон Кольрауша для растворов сильных электролитов. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации. Подвижность ионов. Числа переноса.
4. При различных температурах были измерены давления насыщенных паров над жидким и твердым висмутом:

	Твердое вещество		Жидкое вещество	
	T, K			
$p, \text{мм.рт.ст.}$	0.116	0.321	0.764	1.493

Рассчитайте $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$ и $\Delta G_{пл}$ висмута вблизи тройной точки ($T_{тр.т.} = 308 \text{ K}$).

1. Возможность использования кинетических уравнений формальной кинетики для исследования биологических процессов на примере фармакокинетики. Константа элиминации и время полувыведения в фармакокинетики.
2. Применение ТАС к бимолекулярным и мономолекулярным реакциям. Понятие о стерическом множителе.
3. Понятие о статистической сумме. Расчет колебательной статистической суммы с использованием молекулярных постоянных (спектроскопических данных).
4. Задача. Для реакции $2AB \rightarrow (AB)_2$ зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:

$$k(T) \sim T^{-1} \cdot \exp(-E_0/RT).$$

Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс? Установите связь между $E(\text{ТАК})$ и опытной энергией активации.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УРОВНЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ

Раздел I

- 1) По каким формальным признакам можно различить функции состояния и функции процесса?
- 2) В каких случаях можно пренебречь разницей между $\int_{\Gamma} U$ и $\int_{\Gamma} H$?
- 3) Что называется тепловым эффектом химической реакции?
- 4) Какие термодинамические свойства (переменные) системы следует поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было судить о направлении процесса?
- 5) Что является интегрирующим множителем для функции процесса Q ?
- 6) В чем проявляется характеристичность функции энтропии?
- 7) В каком из следующих обратимых процессов – изотермическом, адиабатическом, изохорном или изобарном – не происходит изменения энтропии?

Раздел II

- 8) С какой целью в термодинамику вводится понятие «парциальное молярное свойство»?
- 9) Какие значения могут принимать активности и коэффициенты активности компонентов раствора?
- 10) Сколько фаз может существовать и равновесно сосуществовать в однокомпонентной системе? Сколько невариантных точек может существовать в однокомпонентной системе? Приведите примеры.
- 11) Какими точками начинается и заканчивается кривая равновесия жидкость – пар?
- 12) Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгоняется.
- 13) От каких термодинамических переменных зависит константа равновесия?
- 14) Объясните, почему по знаку стандартной энергии Гиббса реакции нельзя, вообще говоря, судить о направлении процесса? В каких случаях совпадают значения энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции?
- 15) Какие существуют способы смещения равновесия газофазных реакций (а) без изменения числа молей, (б) с изменением числа молей участников реакции?

Раздел III

- 16) Дайте определение понятиям «средняя ионная активность» и «средний ионный коэффициент активности».
- 17) Как связаны между собой активности ионов, средняя ионная активность и активность электролита?
- 18) Перечислите исходные положения теории Дебая-Гюккеля.
- 19) Что такое радиус ионной атмосферы? От каких параметров он зависит?
- 20) Дайте определение понятию «удельная электропроводность» раствора электролита. От каких параметров она зависит? Какова её размерность?
- 21) Как удельная электропроводность растворов электролитов зависит от концентрации? Почему на этой зависимости наблюдается максимум?
- 22) Дайте определение понятиям «молярная» и «эквивалентная электропроводность». Каковы размерности этих величин? Как они связаны с удельной электропроводностью?

- 23) Сформулируйте закон Кольрауша (закон квадратного корня). Для каких электролитов и в какой области концентраций он выполняется? Имеет ли он теоретическое обоснование?
- 24) Какая цепь называется правильно разомкнутой? Приведите пример такой цепи, запишите её схему.
- 25) Что такое диффузионный потенциал? В чём причина его возникновения? Как его устраняют?
- 26) Дайте определение понятию «ЭДС цепи». Как её измеряют? Как связана ЭДС цепи с изменением энергии Гиббса протекающей в ней реакции?
- 27) Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала. Что такое стандартный электродный потенциал? Как его измеряют? Можно ли его рассчитать?
- 28) Как определить $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r H^0$ химической реакции с помощью измерения ЭДС?

Раздел IV

- 16) Дайте определение следующих понятий: интермедиат, элементарная реакция, механизм реакции, переходное состояние, скорость реакции, кинетическое уравнение, кинетическая кривая.
- 17) Сформулируйте основной постулат химической кинетики
- 18) Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?
- 19) Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения: а) порядок реакции; б) скорость реакции; в) молекулярность реакции?
- 20) Сформулируйте принцип независимости химических реакций. Каким образом конкурирующие реакции влияют на скорость элементарной реакции?
- 21) Сформулируйте прямую и обратную задачи химической кинетики
- 22) Кинетическая кривая спрямляется в координатах: . Чему равен общий порядок реакции?
- 23) Можно ли по одной кинетической кривой определить общий порядок реакции? Как это сделать?
- 24) Запишите уравнение Аррениуса для константы скорости в: а) экспоненциальной; б) логарифмической; в) дифференциальной форме.
- 25) Каков физический смысл экспоненциального и предэкспоненциального множителей в уравнении Аррениуса?
- 26) В каких случаях константа скорости имеет аномальную зависимость от температуры?
- 27) Объясните, почему в параллельных реакциях лимитирующей стадией является быстрая реакция.
- 28) Объясните, почему в последовательных реакциях лимитирующей является самая медленная стадия.
- 29) Объясните, в чем состоит квазистационарное и квазиравновесное приближение. Сравните между собой области применимости квазистационарного и квазиравновесного приближений
- 30) В чем состоит общий механизм действия катализаторов? Какими свойствами должны обладать катализаторы?
- 31) Что такое ферменты? Какие параметры входят в уравнение Михаэлиса-Ментен? Каков их физический смысл?
- 32) Какие типы ферментативного ингибирования вы знаете? Охарактеризуйте каждый тип.

Раздел V

- 33) Сформулируйте основные постулаты (не менее 3-х) статистической термодинамики.
- 34) Каким образом через сумму по состояниям можно выразить термическое и калорическое уравнения состояния?
- 35) Сформулируйте теорему о равнораспределении по степеням свободы. К каким степеням свободы она применима?
- 36) На чем основано разбиение термодинамических функций на вклады от различных видов движения?
- 37) От каких молекулярных параметров зависят поступательная, вращательная, колебательная сумма по состояниям?

Методические рекомендации для преподавателя

При проведении семинарских занятий необходимо особое внимание уделить решению практических задач, симулирующих реальные ситуации, с которыми учащийся может столкнуться в последующей деятельности. Тема семинара должна соответствовать теме предшествующих лекции.

Рекомендуемый порядок проведения семинарского занятия

- проверить присутствие студентов на занятии, отметив отсутствующих в журнале посещаемости,
- объявить тему текущего семинарского занятия,
- предложить студентам и при необходимости обсудить с ними вопросы, вызвавшие затруднения при выполнении домашнего задания,
- провести опрос студентов по основным вопросам текущего семинарского занятия,
- особое внимание уделить решению практических задач по всем разделам изучаемой темы,
- по окончании занятия подвести итог, выделить главное из изученной темы, проинформировать студентов о теме следующего семинара.

7.3. Описание шкал и критериев оценивания

Описание критериев оценивания выполнения задания

Показатель	Баллы
Студент выполняет менее 50% задания	0-20
Задание студент выполняет все или большей частью, есть отдельные неточности, способен при направляющих вопросах исправить допущенные неточности	21-32
Задание выполнено студентом правильно, самостоятельно в полном объеме	33-40

Шкала оценивания сформированности компетенций

Уровень сформированности компетенции	Баллы	Оценка в 5-ти балльной шкале	Оценка на зачете
недостаточный	Менее 20	неудовлетворительно	не зачтено

базовый	20-26	удовлетворительно	зачтено
Высокий (повышенный)	27-32	хорошо	
Продвинутый (повышенный)	33-40	отлично	

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ результатов обучения по дисциплине (модулю) (*оценка сформированности компетенций дается в соответствии со шкалой выше)				
Оценка Рез-т обучения	2 (не зачтено)	3 (зачтено)	4 (зачтено)	5 (зачтено)
Знания (приведены в п.3.)	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения (приведены в п.3.)	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки /владения/опыт деятельности (приведены в п.3.)	Отсутствие навыков (владений, опыта деятельности)	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки (владения), но используемые не в активной форме	Сформированные навыки (владения), применяемые при решении задач

8. Ресурсное обеспечение

8.1. Перечень основной и дополнительной учебной литературы

№ п/п	Автор	Название книги	Место издания	Издательство	Год издания	Том
<i>Основная литература</i>						
1.	В.В. Ерёмин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин	Основы физической химии. В 2-х тт.	М.	БИНОМ	2013	Т. 1. Теория. Т. 2. Задачи.
2.	Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж.	Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках	М.	Техносфера	2005	
<i>Дополнительная литература</i>						
1.	В.И. Горшков, И.А. Кузнецов	Основы физической химии	М.	БИНОМ	2006	
2.	В.В. Ерёмин,	Основы	М.	Экзамен	2005	

	С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин	физической химии. Теория и задачи				
3.	Кузьменко Н.Е., Осин С.Б., Пичугина Д.А., Рыжова О.Н.	Физическая химия в семинарских занятиях. В 2-х частях	М.		2011	Ч. 1,2
4.	Чанг О.	Физическая химия с приложениями к биологическим системам	М.	Мир	1980	
5.	Эткинс П.	Физическая химия	М.	Мир	1980	2 тома

8.2. Перечень лицензионного и(или) свободно распространяемого программного обеспечения, в том числе отечественного производства

1. Adobe Reader
2. Foxit Reader
3. Microsoft teams
4. WinDjView
5. Архиватор 7zip
6. Браузер Google Chrome
7. Браузер Mozilla Firefox
8. Браузер Opera
9. ОС семейства Linux
10. ОС семейства Microsoft Windows
11. Офисный пакет LibreOffice

8.3. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

- Методические указания к семинарам расположены на сайте
- <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html>
- Сайт химического факультета МГУ
- <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lecture-courses/303-physical-chemistry.html>
- <http://korobov.professorjournal.ru/26>

8.4. Описание материально-технической базы

Для освоения дисциплины требуется свободный доступ к сети Интернет, а также:

- Аудитории для проведения лекционных и семинарских занятий, текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации
 - А. Помещения: аудитории для проведения лекционных/семинарских, текущего контроля и промежуточной аттестации: учебная аудитория филиала МГУ в г. Грозном;
 - Б. Оборудование: наборы ученической мебели, рабочее место преподавателя, ученическая доска, компьютер, проектор, экран, доска.

9. Язык преподавания

Русский.

10. Преподаватели

Преподаватели кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

11. Разработчики программы

Н.Е. Кузьменко, д.ф.-м.н., проф. Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.