

Физическая химия

Программа курса:

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи физической химии. Роль термодинамики, кинетики и квантовой химии в описании химических явлений.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПОСТУЛАТЫ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика как составная часть физической химии и основа учения о хими-ческом равновесии. Постулаты (о равновесии, о температуре, о зависимости внутренней энергии от температуры) и законы термодинамики. Основные понятия: термодинамическая система как модель реального объекта (изолированная, закрытая, открытая), фаза, компо-нент, составляющее вещество; термодинамические переменные (внешние, внутренние, неза-висимые переменные, термодинамические функции, параметры состояния, экстенсивные и интенсивные, мольные, удельные, плотности); процесс (самопроизвольный, вынужденный, обратимый, необратимый, равновесный, неравновесный, изотермический, изохорный, изо-барный, адиабатический); равновесие (стабильное, метастабильное, безразличное), термоди-намический процесс, функции состояния и функции процесса.

Уравнения состояния (термическое и калорическое). Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса, вириальное, конденсированной фазы. Термические коэффициенты. Критические явления. Спинодаль и бинодаль. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Выбор стандартного состояния вещества. Стандартные теплоты химических реакций. Тепло-ты образования, сгорания, растворения. Теплоемкость (истинная и средняя, при постоянном объеме и давлении). Температурная зависимость теплоемкости, способы ее аппроксимации. Методы оценки теплоемкости органических соединений. Калориметрия. Основные типы ка-лориметров, использование их в биохимических исследованиях. Второй закон термодинамики. Энтропия как функция состояния и как критерий направлен-ности самопроизвольного процесса в изолированной системе. Неравенство Клаузиуса. Не-компенсированная теплота и «потерянная» работа. Расчет изменения энтропии системы и окружения в обратимых и необратимых процессах. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Методы оценки стандартной энтропии органических соединений. Общее условие равновесия изолированной системы. Термодинамические потенциалы, их физический смысл. Соотношения Макс-велла. Фундаментальные уравнения Гиббса для за-крытой системы с химическими превращениями веществ. Химический потенциал. Характе-ристические функции, использование их для определения направления самопроизвольного процесса. Условие равновесия закрытой системы.

РАСТВОРЫ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Химический потенциал идеального и неидеального газа, полный потенциал. Летучесть, способы ее определения из опытных данных. Термодинамические свойства газовых смесей. Химический потенциал компонента конденсированной гомогенной фазы. Идеальный и не-идеальные конденсированные растворы. Законы Рауля и Генри. Метод активностей. Экспериментальные методы определения активности. Термодинамические функции растворов (образования, смешения, избыточные, парциальные и интегральные). Методы определения парциальных мольных свойств. Уравнение Гиббса-Дюгема, использование его в термодинамических расчетах. Основные классы неидеальных растворов (предельно разбавленные, регулярные, атермальные). Выбор стандартного состояния компонентов в термодинамике растворов (симметричная и несимметричная системы сравнения). Система сравнения, принятая в биохимии. Фазовые равновесия. Условие фазового равновесия как частный случай общего условия равновесия. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы (расчет диаграммы состояний воды). Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Фазовые равновесия в бинарных системах. Равновесие жидкость-пар (диаграммы температура кипения (давление) - состав раствора (состав пара)). Равновесие кристаллическая фаза – жидкость, уравнение Шредера. Коллигативные свойства растворов. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и использование в биохимии.

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Условие химического равновесия как частный случай общего условия равновесия. Химическая переменная. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Константы равновесия, выраженные в различных концентрационных шкалах; связь между ними. Химическое равновесие в неидеальных системах. Расчеты термодинамических функций с использованием справочных данных. Приведенная энергия Гиббса. Влияние температуры и давления на положение равновесия (уравнения изобары и изохоры реакции). Расчеты равновесного состава сложных систем. Современные базы термодинамических данных, использование их при решении прикладных задач. Моделирование процессов комплексообразования в плазме крови. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления. Адсорбция. Основные понятия (адсорбат, адсорбент, степень заполнения поверхности). Физическая адсорбция и хемосорбция. Термодинамическое описание адсорбционных равновесий (метод избытков Гиббса и метод полного содержания). Адсорбционное уравнение Гиббса, изотерма и изобара адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод. Эмпирическое описание моно- и полимолекулярной адсорбции. Использование адсорбционных экспериментов для определения характеристик поверхности адсорбента.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации электролитов. Термодинамические свойства ионов в растворе. Формы записи химического потенциала. Понятие об активности электролитов и ионов. Коэффициенты активности. Ионная сила растворов. Закон ионной силы. Средняя активность, средние коэффициенты активности. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Ионная атмосфера. Связь коэффициентов активности с ионной силой раствора. Предельный закон Дебая-Хюккеля. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная (молярная) электропроводность. Числа переноса ионов. Связь электропроводности со скоростями движения ионов.

Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Закон разведения Оствальда. Кондуктометрическое титрование. Электрохимические цепи. Гальванический элемент. Электродные процессы. Обратимые и необратимые электрохимические цепи. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Связь максимальной работы химической реакции и ЭДС. Уравнение Нернста для ЭДС и электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах. Классификация электродов. Электроды сравнения. Классификация электрохимических цепей. Химические цепи, концентрационные цепи с переносом и без переноса. Диффузионный потенциал. Температурная зависимость ЭДС. Термодинамика гальванического элемента. Метод ЭДС: определение коэффициентов активности, рН. Потенциометрическое титрование.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Описание необратимых процессов в термодинамике; время релаксации и время наблюдения за системой. Локальное термодинамическое равновесие. Неравенство де Донде. Скорость возрастания энтропии и функция диссипации энергии. Соотношение де Донде. Обобщенные потоки и обобщенные силы. Принцип Кюри. Соотношение взаимности Онсагера. Перекрест-ные процессы.

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Феноменологическая термодинамика и статистическая физика – два подхода в описании термодинамической системы. Основные понятия статистической термодинамики: фазовое пространство, статистический ансамбль, функция распределения, средние значения физичес-ких величин. Канонический ансамбль: сумма по состояниям и статистический интеграл. Распределения Больцмана и Максвелла. Энтропия и информация. Статистическое и вероятностное определения энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия. Вычисление термодинамических функций идеального газа с помощью сумм по состояниям. Расчет молекулярных сумм по состояниям идеальных газов с помощью экспериментальных данных. Статистический расчет константы химического равновесия в идеальных газах. Сумма по состояниям реальных газов. Конфигурационный интеграл. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия, радиальная функция распределения. Решеточные модели в теории жидкостей.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций. Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс). Константа скорости. Порядок и молекулярность реакций. Механизм реакции. Кинетическое уравнение, кинетическая кривая. Кинетические уравнения для односторонних реакций 0-го, 1-го, 2-го, n-го порядков. Период полупревращения. Методы определения порядка и константы скорости химической реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Определение из экспериментальных данных. Классификация и кинетика сложных реакций. Принцип независимости, принцип детального равновесия. Обратимые, параллельные и последовательные реакции 1-го порядка. Кинетические уравнения. Анализ кинетических кривых. Определение кинетических параметров. Квазистационарное и квазиравновесное приближения. Реакции с нетермической активацией. Фотохимические реакции. Законы

фотохимии. Квантовый выход. Фотофизические и фотохимические процессы в возбужденных электронных состояниях молекул. Нелинейные явления в неравновесной термодинамике и химической кинетике. Линейный анализ устойчивости стационарных состояний. Автокатализ. Модель Лотки-Вольтерра. Представление о колебательных реакциях. Простейшие модели реакции Белоусова-Жаботинского.

КАТАЛИЗ

Основные понятия катализа. Роль катализа в химии и биологии. Гомогенный и гетерогенный катализ. Особенности ферментативного катализа. Ферментативная кинетика. Уравнение Ми-хаэлиса-Ментен. Конкурентное и неконкурентное ингибирование.

ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Элементы кинетической теории газов. Представление о теориях химической кинетики. Теория активных столкновений (ТАС). Вывод основного уравнения для бимолекулярной реакции. Энергия активации. Сравнение с уравнением Аррениуса. Стерический множитель. Теория активированного комплекса (ТАК). Поверхность потенциальной энергии. Основные положения теории. Основное уравнение ТАК. Статистический метод расчета констант скоростей бимолекулярных реакций в ТАК. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтальпия и энтропия активации. Сравнение теории активных столкновений и теории активированного комплекса для бимолекулярных реакций.

Литература:

Основная:

1. В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005.
2. В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. Основы физической химии. 3-е изд., М.: Бином, 2006.
3. П. Эткинс. Физическая химия. М.: Мир, 2007. Т. 1.

Дополнительная:

1. Е.Н. Еремин. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974.
2. Е.Н. Еремин. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
3. В. Уильямс, С. Уильямс. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976.
4. Р. Чанг. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980.

5. И. Тиноко и др. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. – М.: Техносфера, 2005.
6. И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002.

Программу составили:

- доц. И. А. Успенская
- доц. С И Каргов
- проф. В. В. Еремин