

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кемеровский государственный университет»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан
химического факультета

 / Мороз /
« 25 » марта 2013 г.



Рабочая программа дисциплины
Физическая химия. Химическая термодинамика.

для специальности 020100.65-Химия (цикл ОПД, Ф.4)

факультет	химический		
курс	2		
семестр	4		
лекции	34 часов	экзамен	4
лабораторные занятия	68 часа	семестр	4
самостоятельные занятия	86 часа		

Всего часов: 224

Составитель: Ларичева В.С.

Кемерово 2013

Введение

Физическая химия является одной из фундаментальных химических дисциплин. Знание основ физической химии необходимо для изучения последующих химических и технологических дисциплин.

При изучении курса химической термодинамики студенты осваивают термодинамический метод, позволяющий теоретически определять: возможности протекания процессов, химических реакций; выход продуктов в зависимости от условий проведения.

Особенностью преподавания химической термодинамики в КемГУ является нетрадиционное введение энтропии как функции состояния с применением элементов статистической термодинамики. Студенты осваивают и сравнивают два метода расчета энтропии: 1) классический (с использованием термодинамических данных), 2) статистический (с использованием молекулярных характеристик).

Изучив курс химической термодинамики, студент должен:

- знать теоретические основы термодинамического метода изучения и исследования различных физико-химических явлений, химических реакций и растворов;

- уметь применять соответствующие соотношения для определения условий протекания различных физико-химических явлений, химических реакций и состояния растворов и делать прогнозы о возможности протекания этих явлений;

- владеть методами расчета характеристик физико-химических явлений, химических реакций и растворов.

Критерии оценки при сдаче экзамена по теоретическому курсу:

Отлично – студент владеет теоретическими основами материала в соответствии с вопросом в билете, математическим аппаратом, умением вывести необходимые соотношения в соответствии с теоретическим материалом;

Хорошо – допускает ошибки, которые не влекут изменения теоретических аспектов;

Удовлетворительно – допускает ошибки в изложении материала.

Тематический план.

№	Название и содержание разделов, тем, модулей	Объем часов					Самостоятельная работа	Формы контроля
		Общий	Аудиторная работа					
			Лекции	Практические (или семинарские)	Лабораторные			
1	2	3	4	5	6	7	8	
Дневная форма обучения								
1	Основные понятия химической термодинамики и применение 1 закона термодинамики для описания химических реакций		6	6	7	14	Коллоквиум №1 Защита индивидуального задания №1 Защита лабораторной работы	
2	Элементы статистической термодинамики		5	2		10		
3	Применение 2 закона термодинамики к химическим системам		4	2		6	Защита индивидуального задания №2	
4	Объединенное выражение 1 и 2 начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов		2	2		6	Коллоквиум №2 Защита индивидуального задания №3	
5	Условия фазового равновесия в однокомпонентной системе		2	2	6	6	Защита лабораторной работы	
6	Термодинамическое описание химических процессов		5	10	8	15	Защита индивидуального задания №4 Защита лабораторной работы	
1	2	3	4	5	6	7	8	

7	Растворы неэлектролитов		5	8	7	20	Коллоквиум №3 Защита индивидуального задания №5 Защита лабораторной работы
8	Фазовые равновесия в бинарных системах		4	2	6	8	Защита лабораторной работы
9	Тройные системы		1			1	
10	Всего	188	34	34	34	86	

Содержание дисциплины

1. Основные понятия химической термодинамики и применение I закона термодинамики для описания химических реакций. Термодинамические системы. Изолированные, открытые и закрытые системы. Термодинамические переменные. Степень полноты реакции. Рациональный выбор независимых переменных. Функции состояния. Уравнения состояния. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа - две формы передачи энергии. Теплота и работа как функции процесса. Работа против сил внешнего давления. Полезная работа.

Энтальпия. Тепловые эффекты химических реакций. Тепловые эффекты при постоянных объеме и давлении, связь между ними. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные тепловые эффекты. Стандартные теплоты образования соединений из простых веществ и их использование для вычисления стандартных тепловых эффектов химических реакций. Зависимость тепловых эффектов химических реакции от температуры (закон Кирхгофа). Эмпирические формулы для температурной зависимости теплоемкости. Связь C_p и C_v .

2. Элементы статистической термодинамики.

Представление об уровнях энергии молекул и методах их определения. Каноническое распределение. Статистические суммы, статистический вес энергетических уровней. Соотношение между внутренней энергией и статистической суммой. Приближенные суммы по состояниям идеального газа. Приближение Борна-Оппенгеймера. Статистическая сумма для поступательного движения молекул идеального газа (вывод на основе квантовой механики). Статистическая сумма вращательного и колебательного движения молекул идеального газа. Внутреннее вращение. Электронное возбуждение. Поступательная составляющая внутренней энергии и теплоемкости.

Вращательная теплоемкость, ее зависимость от температуры, колебательная теплоемкость, ее зависимость от температуры, характеристические температуры, теплоемкость твердого тела, формулы Эйнштейна и Дебая, таблицы функции Эйнштейна и Дебая.

3. Применение второго закона термодинамики к химическим системам.

Обратимые и необратимые процессы. Обратимые процессы как последовательность равновесных состояний. Примеры обратимых и необратимых процессов. Химические процессы как типичный пример необратимых процессов. Способы приближения к обратимости. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энтропия и статистическая сумма. Изменение энтропии в обратимых и необратимых элементарных процессах. Изменение энтропии в изолированных системах, условия равновесия и направление процесса. Формулировки второго начала.

Связь энтропии со статистическим весом наиболее вероятного состояния системы. Энтропия твердого тела при абсолютном нуле температуры. Третий закон термодинамики в формулировке Нернста и Планка. Вычисление энтропии твердых, жидких и газообразных веществ по калориметрическим данным. Статистическое вычисление энтропии идеального газа. Поступательная, вращательная и колебательная составляющие энтропии. Формула Закура и Тетроде. Сравнение классического и статистического методов расчета энтропии. Изменение энтропии при смешении газов.

4. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

Термодинамические потенциалы. Свободная энергия. Термодинамический потенциал Гиббса. Максимальная полезная работа. Связь ее с изменением соответствующих термодинамических потенциалов. Общие условия равновесия при постоянных T, P и T, V и критерии самопроизвольного протекания процессов. Условия равновесия и критерии самопроизвольности в изоэнтропических системах. Характеристические функции. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

5. Условие фазового равновесия в однокомпонентной системе.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Частная форма уравнения для возгонки и испарения. Критическая точка. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Кривые давления насыщенного пара жидкостей и твердых веществ. Теплота испарения. Правило Трюттона. Понятие о фазовых переходах второго рода.

6. Термодинамическое описание химических процессов.

Термодинамическое описание химических процессов в конденсированных системах с несмешанными фазами. Таблицы термодинамических величин и пользование ими. Термодинамический потенциал идеального газа, его зависимость от давления.

Термодинамический потенциал реального газа. Стандартный потенциал и летучесть. Вычисление летучести из уравнения состояния. Летучесть и второй вириальный коэффициент. Диаграмма зависимости коэффициента летучести реального газа от приведенных температур и давления.

Термодинамический потенциал смеси идеальных газов. Условие химического равновесия в системе с идеальными газами. Уравнение изотермы химической реакции. Понятие о химическом сродстве. Произведение реакции.

Константа равновесия K_p . Закон действующих масс. Константы равновесия K_c и K_x . Стандартные термодинамические характеристики реакции (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0).

Обобщенный закон Гесса. Вычисление K_p при любой температуре по таблицам термодинамических величин в различных приближениях:

$\Delta C_p = 0$, $\Delta C_p = \text{const}$, $\Delta C_p = f(T)$. Приведенные энергии Гиббса (изобарные потенциалы) веществ. Таблицы приведенных изобарных потенциалов, зависимость ΔG_T от давления.

Зависимость K_p от температуры. Уравнение изобары и изохоры реакции. Константа равновесия K_f , учет неидеальности газовой фазы в простейших случаях. Техника применения K_p для расчета равновесного состава в системах с различными газовыми реакциями, в том числе с участием конденсированной (твердой) фазы.

Статистическое вычисление термодинамического потенциала идеального газа и константы равновесия K_p

7. Растворы неэлектролитов .

Растворы, способы выражения концентрации растворов, парциальные мольные величины, химический потенциал, уравнение Гиббса-Дюгема, формулировка общих условий фазового и химического равновесия с помощью химических потенциалов, фундаментальное уравнение Гиббса.

Правило фаз Гиббса, его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора, углерода и гелия.

Двухкомпонентные растворы. Идеальный раствор. Химический потенциал компонента идеального раствора. Закон Рауля. Р-Х-диаграммы идеальных систем. Правило рычага.

Реальные растворы. Химический потенциал компонента реального раствора. Активность. Стандартное состояние. Коэффициент активности. Методы определения активности. Зависимость активности от температуры и давления. Идеальный разбавленный раствор и соответствующее ему стандартное состояние. Закон Генри. Закон Генри и закон Рауля. Константы равновесия химического процесса в растворе. Причины отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов. Межмолекулярные взаимодействия. Энергия обмена.

8. Фазовые равновесия в бинарных системах .

Фазовые равновесия в системах типа бинарный раствор - чистый компо-

нент. Зависимость равновесного состава от температуры. Зависимость равновесного состава от давления. Равновесие раствор - однокомпонентный пар. Эбулиоскопия. Равновесие раствор-твердый растворитель. Криоскопия. Растворимость твердых тел. Дифференциальная теплота растворения. Идеальная растворимость твердых тел (уравнение Шредера). Влияние неидеальности раствора на растворимость. Растворимость газа в жидкостях, ее зависимость от температуры и давления. Осмотическое давление. Общее уравнение и уравнение для идеальных разбавленных растворов.

Равновесие жидкость - пар в неидеальной бинарной системе с двумя летучими компонентами. Законы Коновалова. Азеотропные смеси. Фазовые диаграммы температура-состав и давление -состав. Перегонка смеси двух жидкостей. Понятие о ректификации. Расслаивание жидкостей. Давление пара над ограниченно смешивающимися жидкостями. Перегонка с водяным паром.

Диаграммы плавкости бинарных систем. Эвтектика. Образование твердых растворов. Образование твердых химических соединений с конгруэнтной и инконгруэнтной точками плавления. Перитектическое равновесие. Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения.

9. Тройные системы .

Треугольные диаграммы. Расслаивание в смеси трех жидкостей. Растворимость двух веществ в одном растворителе. Эвтоническая точка. Растворимость одного вещества в смешанном растворителе.

Программа практических (семинарских) занятий

№№	№ недели	Название темы	К-во часов
1	2	3	4
1	1	Первое начало термодинамики. Закон Гесса.	2
2	2	Расчет теплоемкости идеальных газов. Связь C_p и C_v .	2
3	3	Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.	2
4	4	Расчет энтропии по калориметрическим данным.	2
5	5	Статистическая сумма. Статистический расчет теплоемкости и энтропии.	2
6	6	Термодинамические потенциалы.	2
7	7	Уравнение Клаузиуса- Клапейрона	2
8	8	Равновесие в системах с несмешанными конденсированными фазами.	2
9	9	Летучесть.	2
1	2	3	4

10	10	Уравнение изотермы химической реакции	2
11	11	Расчет константы равновесия по термодинамическим данным, уравнению Вант - Гоффа, статистически.	2
12	12	Расчет равновесного состава.	2
13	13	Расчет парциальных мольных величин	2
14	14	Правило фаз Гиббса. Равновесие жидкость – пар в идеальных растворах.	2
15	15	Расчет активности. Термодинамическая совместимость.	2
16	16	Диаграммы плавкости 2-х компонентных систем.	2
17	17	Трехкомпонентные системы.	2

Программа лабораторных работ.

№№	Наименование занятия	К-во часов
1	Вводное занятие	2
2	Определение теплоты гидратообразования	3
3	Определение молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии	3
4	Определение теплоты испарения	4
5	Получение кривых охлаждения для построения диаграммы плавкости	4
6	Определение констант равновесия при различных температурах	5
7	Коллоквиум 1 (7 неделя). 1 и 2 начало термодинамики. Элементы статистической термодинамики Защита индивидуальных заданий.	3
8	Коллоквиум 2 (13 неделя). Общие условия равновесия. Химическое равновесие	3
9	Коллоквиум 3 (16 неделя). Термодинамика растворов неэлектролитов. Защита индивидуальных заданий.	3
10	Контрольная работа № 1 (6 неделя)	2
11	Контрольная работа № 2 (12 неделя)	2

Учебно-методические материалы

1. Основная литература

- 1. Горшков, Владимир Иванович, Кузнецов, Иван Алексеевич** Основы физической химии : учебник для вузов / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов .- 3-е изд. .- М. : Бином. Лаборатория Знаний , 2006 .- 407 с.
- 2. Ларичева, Валентина Степановна, Подгорнова, Татьяна Васильевна** Физическая химия. Ч. 1 : учеб. пособие / [В. С. Ларичева, Т. В. Подгорнова] ; Кемеровский гос. ун-т, кафедра физической химии.- Кемерово : Кузбассвуиздат , 2007 .- 181 с.
- 3. Кудряшева, Надежда Степановна, Бондарева, Лидия Георгиевна** Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева .- М. : Юрайт , 2012 .- 340 с. : рис., табл. .- Бакалавр

2. Дополнительная литература

- 1. Пригожин, Илья, Дефэй, Р.** Химическая термодинамика : пер. с англ. / И. Пригожин, Р. Дефэй .- 2-е изд. .- М. : Бином. Лаборатория Знаний , 2009 .- 533 с.
- 2. Бажин, Николай Михайлович, Пармон, Валентин Николаевич** Начала физической химии : учеб. пособие / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон .- Новосибирск : Изд-во Новосибирского гос. ун-та , 2006 .- 303 с.
- 3. Еремин, Евгений Николаевич** Основы химической термодинамики : учеб. пособие для хим. спец. ун-тов / Е. Н. Еремин .- 2-е изд., испр. и доп. .- М. : Высшая школа , 1978 .- 391 с
- 4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика :** Учеб. для вузов / Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев, К.С. Краснов ; Ред. К.С. Краснов .- 2-е изд. , перераб. и доп. .- Москва : Высшая школа , 1995 .- 512 с.
- 5. Курс физической химии. В 2 т. : Т. 1 :** учеб. пособ. для химических факультетов ун-тов / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин ; ред. Я. И. Герасимов .- 2-е изд., испр. .- М. : Химия , 1969 .- 657 с.
- 6. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство :** под ред. Б. П. Никольского .- 2-е изд., перераб. и доп. .- Ленинград : Химия , 1987 .- 880 с.
- 7. Краткий справочник физико-химических величин :** сост.: Н. М. Барон, А. М. Пономарева, А. А. Равдель ; ред.: А. М. Пономарева, А. А. Равдель .- 8-е изд. , перераб. .- Ленинград : Химия , 1983.- 232 с.
- 8. Рабинович, Вениамин Абрамович, Хавин, Захарий Яковлевич** Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин ; ред.: А. И. Ефимов, А. А. Потехин .- 4-е изд., стереотип .- СПб. : Химия , 1994 .- 432 с.
- 9. Физическая химия : Ч. 1 :** учеб.- метод. пособие / Кемеровский гос. ун-т, Кафедра физической химии ; сост. В. С. Ларичева, Т. В. Подгорнова .- Кемерово : Кузбассвуиздат , 2006 .- 51 с.

10. Методические указания по курсу химической термодинамики для студентов химического факультета Кемеровского государственного университета (курс лекций) : сост. В. С. Ларичева .- Кемерово : Изд-во КемГУ , 1995 .- 197 с.-

3. Методические материалы

1. Методические указания по курсу химической термодинамики для студентов химического факультета КемГУ (курс лекций),- Кемерово, 1995.
2. Методические указания по курсу химической термодинамики.- Кемерово, 1993.
3. Методические указания к лабораторным работам по химической термодинамике. - Кемерово, 2006.
4. Физическая химия. Часть 1. Теория и задачи. Учебное пособие для студентов 2 курса химического факультета. 2007г.

Контрольные срезы

1. График сдачи индивидуальных заданий

№№	№индивид. задания	Тема индивидуального задания	Срок сдачи
1	1	Применение первого начала термодинамики в химии	4 неделя
2	2	Применение второго начала термодинамики в химии	7 неделя
3	3	Термодинамические потенциалы. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	10 неделя
4	4	Химическое равновесие	13 неделя
5	5	Растворы неэлектролитов	15 неделя

Контрольные вопросы

для защиты индивидуальных заданий.

Задание № 1.

1. Тепловой эффект химической реакции. Отличие теплового эффекта реакции от теплоты процесса. Тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$, $P = \text{const}$. Связь между ними.
2. Теплоемкость, зависимость теплоемкости от температуры. Расчет теплоемкости идеального газа. Применение теплоемкости для расчета тепловых эффектов реакции.

3. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры ($\Delta C_p > 0$, $\Delta C_p < 0$, $\Delta C_p = 0$). Расчет тепловых эффектов с использованием термодинамических таблиц.

Задание № 2

1. Математическое выражение П закона термодинамики.
2. Расчет S_{298} по калориметрическим данным.
3. Изменение энтропии при протекании химической реакции при стандартных условиях, при любой другой температуре.
4. Статистический расчет энтропии.

Задание №3

1. Общие условия равновесия. Термодинамические потенциалы. Определение возможностей протекания процессов при $V, T = \text{const}$, $P, T = \text{const}$, $S, V = \text{const}$, $S, P = \text{const}$.
2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Условия равновесия в однокомпонентных системах при P и $T = \text{const}$, при P и $T \neq \text{const}$.
3. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона. Характеристики процесса, которые можно рассчитать с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Задание № 4

1. Химическое равновесие в системах с несмешанными конденсированными фазами при $P, T = \text{const}$.
2. Уравнение изотермы химической реакции при $P, T = \text{const}$, $V, T = \text{const}$.
3. Определение возможности протекания химической реакции с использованием уравнения изотермы химической реакции. Какие данные надо иметь, чтобы пользоваться уравнением изотермы химической реакции.
4. Зависимость константы равновесия от T (уравнение изобары, изохоры). Какие характеристики химической реакции можно рассчитать с использованием уравнения изобары химической реакции.
5. Расчет констант равновесия химической реакции.

Задание № 5

1. Парциальные мольные величины. Химический потенциал.
2. Уравнение Гиббса-Дюгема. Идеальные и реальные растворы. Активность Стандартное состояние.
3. Расчет активности (необходимые данные для расчета активности при различных стандартных состояниях).

Термодинамические системы.
Термодинамические переменные.
Первое начало термодинамики.
Тепловые эффекты химических реакций.
Элементы статистической термодинамики.
Поступательная статистическая сумма.
Вращательная статистическая сумма.
Колебательная статистическая сумма.
Электронная составляющая статистической суммы.
Теплоемкость твердых тел.
Второе начало термодинамики.
Энтропия.
Статистическое истолкование энтропии.
Третье начало термодинамики.
Способы расчета энтропии.
Общие условия равновесия и термодинамические потенциалы.
Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
Фазовые переходы второго рода.
Химические процессы в системах с несмешанными фазами.
Термодинамический потенциал идеального и реального газов.
Термодинамический потенциал смеси газов.
Равновесие в системах с идеальными газами и конденсированными несмешанными фазами.
Расчет констант равновесия.
Зависимость константы равновесия от температуры.
Расчет равновесного состава.
Учет неидеальности газовой фазы в простейшем случае.
Статистический расчет констант равновесия.
Растворы.
Парциальные мольные величины.
Уравнение Гиббса-Дюгема.
Определение парциальных мольных величин.
Химический потенциал.
Общие условия фазового равновесия.
Правило фаз Гиббса.
Однокомпонентные системы.
Идеальные растворы.
Равновесие идеальный раствор-газ.
Причины идеальности и неидеальности растворов.
Выбор стандартного состояния.
Закон Рауля, закон Генри.
Идеально разбавленные растворы.
Зависимость активности от температуры и давления.
Фазовые равновесия в растворах.

Осмотическое давление.

Равновесие между двумя двухкомпонентными фазами.

Расплавление жидкостей.

Давление пара над частично смешивающимися жидкостями.

Равновесие между жидкими и твердыми фазами в бинарной системе.

Кристаллизация с образованием твердого раствора.

Диаграммы состояния простейших трехкомпонентных систем.

Расплавление в тройных системах.