

## ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ

### ПРОГРАММА

дисциплины “ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ “

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Программа курса рассчитана на 72 часа, в том числе лекции - 36 часов, лабораторные работы - 36 часов.

#### Введение

Предмет физической химии. Основные этапы развития физической химии. Методы исследования. Роль физической химии в почвоведении.

#### Основы химической термодинамики

Основные термодинамические понятия и определения: система, термодинамические параметры, функции состояния, обратимые и необратимые процессы, квазистатический процесс. Уравнения состояния идеальных и реальных газовых систем: уравнение Менделеева-Клапейрона, уравнения ван-дер-Ваальса и с вириальными коэффициентами. Уравнения изотермы и адиабаты и их графическое изображение.

Первый закон термодинамики. Основные формулировки и аналитическое выражение. Внутренняя энергия системы, ее определение и свойства. Расчет изменения внутренней энергии при изменении температуры и объема, при фазовых переходах. Внутренняя энергия идеальных и реальных систем. Энтальпия, определение, свойства. Расчет изменения энтальпии при фазовых переходах, при изменении температуры и давления ( идеальные и реальные системы ).

Работа расширения при различных процессах. Максимальная работа. Графическое изображение работы при различных процессах

Теплота процесса. Закон Гесса и следствия из него: расчет теплового эффекта химической реакции путем комбинирования уравнений реакций, по энтальпиям образования и сгорания веществ, по энергиям связи. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики и условия его выполнения. Стандартное состояние вещества. Стандартные энтальпии образования. Связь тепловых эффектов при постоянном объеме и постоянном давлении. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения. Энтальпия образования ионов. Энтальпия образования раствора. Калориметрический метод определения теплоты процесса.

Теплоёмкость и её зависимость от температуры. Теплоемкость идеальных газов. Зависимость теплоты процесса от температуры, формула Кирхгофа. Различные приближения при расчете.

Второй закон термодинамики. Его формулировки и аналитические выражения. Цикл Карно. Теорема Карно-Клаузиуса. Абсолютная температура. Энтропия, её определение и свойства. Расчёт энтропии при различных процессах. Энтропия как термодинамический критерий равновесия и самопроизвольности процессов в изолированной системе. Теорема Нернста. Постулат Планка. Расчет абсолютных энтропий. Стандартная энтропия. Статистическое толкование энтропии. Статистический характер второго закона термодинамики. Формула Больцмана. Фундаментальное уравнение Гиббса.

Термодинамические функции: энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Определение, свойства, связь с работой. Энергии Гиббса и Гельмгольца как характеристические функции системы. Расчет изменения этих функций при протекании химических реакций, при изменении температуры, при изменении давления ( или объёма ), в процессах смешения и растворения веществ, при фазовых переходах.

Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Приведенная энергия Гиббса. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах изменения внутренней энергии, энтальпии, энтропии в реальных системах.

Зависимость давления пара от температуры. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Многокомпонентные системы и системы с переменной массой. Понятие о химическом потенциале. Химический потенциал в идеальных и реальных системах. Метод Льюиса. Понятие об активности и летучести. Принципы расчета этих величин. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов в многокомпонентных системах. Уравнения Гиббса-Дюгема.

Применение метода термодинамики в почвоведении.

#### Химическое равновесие

Условия равновесия химической реакции. Закон действующих масс. Различные выражения для константы равновесия. Уравнение изотермы химической реакции, вывод уравнения. Анализ условий равновесия и самопроизвольного протекания реакции. Связь величины стандартного изменения энергии Гиббса с константой равновесия.

Расчёт константы равновесия по табличным значениям стандартных термодинамических величин. Принципы расчета состава равновесной смеси по термодинамическим данным. Применение закона действующих масс к гетерогенным равновесиям. Принципы расчета состава равновесной смеси при протекании реакции в реальных системах. Сложные равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры ( уравнение изобары Вант-Гоффа ). Зависимость  $K_N$  от давления. Ионные равновесия . Понятия фосфатного, калиевого, известкового потенциалов.

#### Фазовые равновесия

Основные понятия : гомогенная и гетерогенная системы, фаза, составляющие системы, компоненты, вариантность системы. Термодинамическое уравнение состояния фазы - уравнение Гиббса-Дюгема. Условия равновесия фаз. Правило фаз Гиббса, его вывод. Однокомпонентные системы. Анализ диаграммы состояния воды. Двухкомпонентные системы и их анализ на основе правила фаз. Правило рычага. Трехкомпонентные системы Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом. Метод термического анализа.

#### Растворы

Определение понятия “ раствор “. Типы растворов. Теории растворов. Термодинамические свойства идеальных растворов. Функции смешения. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Диаграммы; давление насыщенного пара - состав раствора, давление пара - состав пара, состав раствора. Реальные системы. Вид диаграмм: давление пара - состав пара, состав раствора; температура кипения - состав пара, состав раствора. Термодинамические свойства реальных растворов. Понятие об избыточных функциях. Стандартные состояния растворов.

Парциальные мольные величины и их зависимость от состава раствора. Методы определения парциальных мольных величин.

Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и их использование для определения коэффициентов активности. Закон Генри. Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях. Взаимная растворимость жидкостей. Ограниченная растворимость. Закон распределения и метод экстракции.

#### Растворы электролитов.

Свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Основные положения, значение теории и недостатки. Закон разведения Оствальда. Теория Дебая-Гюккеля. Основные положения, принятые допущения. Современные представления о растворах электролитов. Активность электролитов. Средняя ионная активность, средний ионный коэффициент активности. Выражение для общей активности электролита через средний ионный коэффициент активности и моляльность раствора. Выбор стандартного состояния для растворов электролитов. Понятие о методах определения коэффициентов активности электролитов. Уравнение Дебая-Гюккеля для расчёта среднего ионного коэффициента активности.

## Электропроводность электролитов.

Удельная электропроводность. Понятие, размерность, методы экспериментального определения, влияние температуры. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов. Электрофоретическое и релаксационное торможение. Эффекты Вина и Дебая-Фолькенгагена.

Эквивалентная электропроводность. Понятие, размерность, связь с удельной электропроводностью, экспериментальное определение, зависимость от концентрации раствора: уравнения Аррениуса, Кольрауша, Онзагера. Понятия об абсолютной скорости движения ионов, подвижности ионов, числе переноса ионов. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксила. Закон Кольрауша.

Применение метода электропроводности (кондуктометрия). Экспериментальное определение константы диссоциации слабой кислоты. Кондуктометрическое титрование сильных и слабых кислот. Определение произведения активности ионов.

Электродные равновесия. Электродвижущие силы.

Электрохимические цепи. Гальванические элементы. Схема и форма записи простейшего элемента. Скачок потенциала на границе металл-раствор. Контактный и диффузионный потенциалы. Электродвижущие силы. Компенсационный метод их определения. Примеры простейших элементов. Уравнение Нернста - уравнение зависимости ЭДС гальванического элемента от активностей ионов в растворе. Термодинамика гальванического элемента. Зависимость ЭДС от температуры.

Электродный потенциал. Зависимость от активности ионов в растворе. Стандартный электродный потенциал. Нормальный водородный электрод. Определение знака электродного потенциала. Электроды сравнения. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные, мембранный электрод, стеклянный электрод. Классификация электрохимических цепей. Химические, концентрационные, окислительно-восстановительные цепи (примеры).

Применение метода ЭДС (потенциометрия): определение термодинамических величин, среднего ионного коэффициента активности, pH растворов, потенциометрическое титрование.

Кинетика реакций, Катализ.

Скорость химической реакции и методы её экспериментального определения. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости реакции, молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка и константы скорости реакции. Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков. Зависимость константы скорости от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Понятия о сложных, цепных и фотохимических реакциях.

Катализ. Представление о механизме действия катализаторов.

## ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.

Термохимия.

Определение тепловых эффектов растворения различных солей.

Определение теплоты сгорания органического вещества.

Электропроводность.

Определение константы диссоциации слабых электролитов.

Определение растворимости малорастворимой соли.

Кондуктометрическое титрование.

Электродвижущие силы.

Определение ЭДС химических цепей.

Определение ЭДС концентрационных цепей.

Окислительно-восстановительные цепи.

Определение pH с помощью хингидронного и стеклянного электродов.

Потенциометрическое титрование.

Химическая кинетика.

Определение константы скорости реакции первого порядка.

Определение константы скорости реакции второго порядка.

Определение энергии активации.

Изучение кинетики реакции фотохимического разложения перекиси водорода.

Правило фаз.

Термический анализ и получение диаграмм плавкости бинарной системы.

Изучение диаграмм взаимной растворимости двойных и тройных систем.

Хроматография.

Получение изотерм адсорбции. Определение теплот адсорбции.

Л И Т Е Р А Т У Р А .

Основная.

Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. М.: Изд. Моск. ун-та., 1986, 263 С.

Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1980,  
400 С.

Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк. ,1978 ,  
392 С

Семиохин И.А. Физическая химия.

Дополнительная.

Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976,  
600 С.

Гаррел Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесие. М.: Мир, 1968,  
368 С.

Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат.1984,  
240 С.