ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебники и учебные пособия**

1. Краснов К.С. Физическая химия, т. 1-2, 2001.(Интернет-ресурс, библиотека МЭИ)
2. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи, 2005. (Интернет-ресурс)
3. Коровин. Н.В. Общая химия, 2003.
4. Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии, 2005
5. Яштулов Н.А. Физическая химия: катализ, адсорбция, диффузия Учебное пособие, 2013 (каф. ХиЭЭ).
6. Яштулов Н.А., Кулешов Н.В. Физическая химия: термодинамические потенциалы, кинетика сложных реакций. Учебное пособие, 2013 (каф. ХиЭЭ).
7. Ланская И.И. Сборник лабораторных работ по курсу «Физико-химические основы технологии подготовки воды». Лабораторный практикум, 2000. (каф. ХиЭЭ)

Лабораторно-практические занятия

1. Лабораторная работа № 30 «Определение концентрации кислорода, растворенного в воде» **[4]**. Практическое занятие «Основные положения квантовой химии (принцип квантования энергии, уравнение де-Бройля, соотношение неопределенности Гейзенберга, волновая функция, уравнение Шредингера). Структура электронных оболочек атомов. Метод молекулярных орбиталей» [1-4,7].

2. Лабораторная работа № 8 «Адсорбционное равновесие» **[4]**. Защита самостоятельной работы № 1 по теме «Строение вещества. Метод МО» [1,2,3,4,6].

3. Лабораторная работа № 29, опыт 1, 2 «Определение жесткости и умягчения воды» **[7]**. Практическое занятие «Химическое равновесие. Смещение химического равновесия (уравнения изотермы и изобары Вант-Гоффа)». «Кинетика химических процессов» (теория активированного комплекса, сложные реакции, фотохимические реакции, адсорбция, катализ) [1,2,3,5,6,7].

4. Лабораторная работа № 29, опыт 3 «Умягчение воды методом катионирования» **[7]**. Защита лабораторных работ. Коллоквиум: «Химическая термодинамика», «Фазовые равновесия». Диаграммы состояния однокомпонентных и двухкомпонентных систем», «Кинетика химических процессов» [1,2,3,5,6,7].

5. Защита лабораторных работ (2 ч.).

6. Дифференцированный зачет по курсу «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» (0,3 ч на студента).

**Самостоятельная работа № 1.**

**Тема: «Строение вещества. Метод МО»**

Условие задания

1. Рассмотреть возможность образования молекулярной частицы по методу МО. Постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей.

2. Сделайте заключение о смещении электронной плотности при образовании химической связи, о возможном значении (качественном) дипольного момента химической связи и соответствии вашего вывода значению разности электроотрицательностей атомов элементов, составляющих данную молекулярную частицу.

3. Какова энергетическая устойчивость соответственно положительного и отрицательного ионов относительно нейтральной молекулы; отдача или присоединение электрона упрочняет химическую связь в этой молекуле, возможны ли возбужденные состояния (какие) для данной молекулы?

4. Каковы магнитные свойства этой молекулярной частицы?

Варианты

1. HO 2. LiC 3. BSi 4. CS 5. NF

6. SCl 7. ClO 8. BeAl 9. FO 10. PS

11. SO 12. LiO 13. FCl 14. H3 15. NCl

16. NaH 17. NS 18. LiB 19. MgH 20. CH

21. LiH 22. PC 23. BeH 24. LiN 25. NO

26. CO 27. BH3 28. СН4 29. H3O 30. H2F

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1. Образование химической связи рассматривается, как переход электронов с атомных орбиталей на молекулярные обитали, охватывающие все ядра. Таким образом, молекулярные орбитали являются *многоцентровыми.* Если переход на молекулярные орбитали связан с *выигрышем* энергии, то молекула образуется.
2. В пространстве между ядрами создается повышенная электронная плотность вследствие квантово-механического эффекта обменного взаимодействия всех обобществленных (делокализованных) электронов. Отметим, что в действительности основной вклад вносят делокализованные *валентные* электроны атомов.
3. Решение задачи сводится к нахождению возможных МО, распределению на них электронов в соответствии с квантово-механическими принципами (принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Гунда) и заключению по свойствам образующейся (или нет) молекулярной системы.
4. Молекулярные орбитали получаются при комбинировании атомных орбиталей (АО) отсюда название метода МО ЛКАО (МО-линейная комбинация атомных орбиталей).
5. Типы МО обозначают буквами греческого алфавита, сходными с латинскими буквами, принятыми для обозначения АО:

МО σ π δ

Имеются различные варианты ММО. Наиболее широкое использование получил метод МО ЛКАО «молекулярная орбиталь – есть линейная комбинация атомных орбиталей».

Принцип линейной комбинации подразумевает конструирование МО путём *сложения* и *вычитания* волновых функций электронов исходных АО.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАГРАММ

1. Взаимодействуют между собой только АО наиболее близкие по энергии (обычно с разницей не более 12 эВ, т.е. примерно 1000 кДж/моль). Необходимый рассматриваемый набор взаимодействующих АО (базисный набор атомных орбиталей) для s- и p-элементов 2 периода включает валентные 2s- и 2p- АО. Именно такой базис АО позволяет заключить о выигрыше энергии при переходе электронов на МО. Для s- и p-элементов 3 периода во многих случаях оказывается достаточным ограничиться 3s- и 3p- базисом АО из-за относительно большой разницы в энергиях 3p- и 3d- состояния.

2. Число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образованы. Причём необходимо, в пространстве между ядрами АО перекрывались и имели одинаковую симметрию относительно оси связи (ось x совпадает с осью связи). Молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию (энергетически более выгодное состояние), чем комбинируемые АО, называются связывающими, а более высокую энергию (энергетически менее выгодное состояние) - разрыхляющими. Если энергия МО равна энергии комбинируемой АО, то такая МО называется несвязывающей.

Например, атомы 2 периода азот и фтор имеют 4 базисных АО: одну 2s- три 2p- АО. Тогда двухатомная молекула, образованная двумя одинаковыми атомами элементов 2 периода (N2, F2) имеет восемь МО.

3. Образование МО и распределение электронов представляется с помощью энергетических диаграмм. Горизонтальные линии по краям диаграмм соответствуют энергии каждой из АО отдельного атома, середине - энергиям соответствующих МО.

4. В соответствии с методом МО молекулярная система может образоваться, если число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Т.е. осуществляется выигрыш в энергии по сравнению с изолированным состоянием частиц. Порядок связи (ПС) в двухатомной частице, определяемый как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов, должен быть большенуля.

Пример:

Рассмотрим образование молекулы HF.

1. Электронные конфигурации атомов:

водород H [1s1], фтор F [1s22s22p5].

Базисный набор АО: водород – одна 1s-АО, фтор – одна 2s-АО, три 2р-АО.

Энергии базисных АО: EH(1s) = − 13,6 эВ; EF(2s) = − 40,0 эВ, EF(2p) = − 17,4 эВ (см. табл). Энергия 1s - АО фтора имеет очень низкое значение энергии и в базисный набор не входит.

2. Комбинируем АО для получения МО. В соответствии с энергетическим принципом и принципом симметрии 1s - АО водорода может комбинироваться только с 2pх - АО фтора. В результате получаем связывающую σSP - МО и разрыхляющую σSP\* - МО. Остальные АО фтора дают соответствующие несвязывающие МО: 2s - АО - σSН - МО, 2py - АО - πРН - МО, 2pZ - АО - πРН - МО. При комбинировании 5 АО получаем 5 МО.

3. Распределяем электроны базисного набора АО по МО. Из восьми электронов базисного набора АО (один электрон от водорода и семь от фтора) по возрастанию энергии 2 электрона занимают несвязывающую - σSН МО, 2 электрона связывающую σSP - МО и две пары спаренных электронов (4 электрона) - две одинаковые по энергии (вырожденные) πРНy и πРНz несвязывающие МО.

4. Заключение: ПС = 1, следовательно, молекула HF образуется.

5. Т.к. два электрона на связывающей орбитали σSP , а также 4 электрона на несвязывающих πРН - высших заполненных электронами МО (ВЗМО) в большей степени локализованы в поле ядра атома фтора (сравним относительные энергии МО и соответствующие АО), то можно сделать заключение, что молекула HF должна быть полярна с избыточным отрицательным зарядом в поле ядра атома фтора (что соответствует разности электроотрицательностей атомов элементов). Молекула фторида водорода в целом является донором электронов с избыточным отрицательным зарядом в поле ядра атома фтора, т.к. имеет две пары электронов πРН на внешних несвязывающих высших заполненных электронами МО.

Содержание лекций по курсу «Физическая химия»

**Лекция 1. Основные положения квантовой механики.**

Квантово-механический подход к описанию строения атомов.

Уравнение Шредингера.

Анализ результатов решения уравнение Шредингера для атома водорода.

Структура электронных оболочек атомов.

**Лекция 2. Квантово-механический подход описания химической связи.**

Основные положения метода молекулярных орбиталей.

Этапы решения уравнения Шредингера для молекулярного иона водорода.

Основные этапы построения и интерпретации молекулярных диаграмм.

Двухатомные гомоядерные молекулы в методе молекулярных орбиталей.

**Лекция 3. Энергетическая устойчивость молекулярных систем.**

Гетероядерные молекулы, многоатомные молекулы.

Основные характеристики молекулярных ионов и радикалов.

**Лекция 4. Основные понятия химической термодинамики.**

Основные понятия и положения химической термодинамики.

Первый закон термодинамики.

Химический потенциал.

Закон Гесса.

Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры.

Реальные газы. Летучесть (фугитивность).

**Лекция 5. Второй закон термодинамики. Критерии равновесия и** **самопроизвольного протекания процессов**

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Второй закон термодинамики. Энтропия.

Теоремы Карно-Клаузиуса.

Статистический характер второго закона термодинамики.

Расчет изменений энтропии в различных процессах.

Максимально полезная работа.

**Лекция 6. Характеристические функции. Химический потенциал.**

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Уравнения Гиббса – Гельмгольца.

Изменение термодинамических потенциалов как критерий направления процессов и равновесия.

Характеристические функции. Основные понятия и взаимосвязь

Уравнения Максвелла. Анализ уравнений при изменении температуры и давления.

Открытые системы. Химический потенциал. Особенности наноструктурированных систем.

Электрохимический потенциал. Максимально полезная работа и КПД для химических источников тока.

**Лекция 7. Смещение химического равновесия.**

Химическое равновесие. Константа равновесия.

Влияние внешних условий на положение равновесия. Принцип подвижного равновесия

Влияние температуры и давления на химическое равновесие. Уравнение изотермы и изобары Вант-Гоффа.

Приведенная энергия Гиббса.

Химическое равновесие в случае реакций термической диссоциации

**Лекция 8. Адсорбционные и диффузионные процессы.**

Адсорбция. Основные понятия

Физическая адсорбция. Химическая адсорбция

Термодинамика адсорбции. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами

Изотермы адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри. Изотерма Фрейндлиха. Адсорбция на неоднородной поверхности. Изотерма Темкина-Шлыгина.

**Лекция 9. Расчеты тепловых и массовых балансов.**

Расчеты тепловых балансов по высокотемпературным составляющим энтальпии. Приведенная энергия Гиббса.

Расчеты констант равновесия химических реакций.

Примеры решения задач на тему «Адсорбция».

**Лекция 10. Химическая кинетика.**

Основные понятия химической кинетики.

Скорость и механизм реакции. Молекулярность и порядок реакции. Способы определения порядков реакций.

Влияние температуры на скорость реакции.

**Лекция 11. Механизмы химических реакций.**

Теория активированного комплекса.

Энергетический барьер. Переходное состояние.

Энтальпия и энтропия активации.

Взаимосвязь термодинамических параметров активированного комплекса и кинетических параметров реакции. Низкотемпературный предел скорости реакции.

**Лекция 12. Сложные реакции.**

Принципы рассмотрения сложных реакций. Основные типы сложных реакций: двухсторонние, параллельные, последовательные.

Лимитирующая стадия. Стационарный и квазистационарный режим. Метод Боденштейна.

**Лекция 13. Фотохимические и цепные реакции.**

Законы фотохимии.

Уравнения Эйнштейна-Штарка. Квантовый выход.

Примеры цепных реакций с разветвленной и неразветвленной цепью.

**Лекция 14. Катализ.**

Основные положения процесса катализа.

Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизмы катализа.

Диффузия. Диффузия в конденсированных средах. Нанокатализаторы. Законы А. Фика.

**Лекция 15. Фазовое равновесие.**

Условия фазового равновесия. Химический потенциал.

Анализ правила фаз Гиббса.

Анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

**Лекция 16. Фазовые диаграммы.** **Однокомпонентные системы.**

Фазовые диаграммы. Общие принципы построения. Объемная и плоская диаграммы.

Однокомпонентные системы. Энантиотропные и монотропные превращения.

**Лекция 17. Фазовые диаграммы.** **Многокомпонентные системы.**

Двухкомпонентные системы с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью.

Двухкомпонентные системы с простой эвтектикой. Твердые растворы.

Бинарные системы с образованием химических соединений. Конгруэнтные и инконгруэнтные системы.

**Лекция 18. Обзорная лекция.**

Роль физической химии в подготовке специалистов по профилю «Автономные энергетические системы»