



Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П.

Физическая химия:

Учебное пособие. 1-е изд.

Допущено УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Биотехнология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

ISBN 978-5-8114-1402-4

Год выпуска 2012

Тираж 1500 экз.

Формат 12,8×20 см

Переплет: твердый

Страниц 416

Цена 694,98 руб.

Изложены основные понятия, экспериментальные и теоретические методы, используемые в физической химии при изучении строения молекул, химических равновесий и кинетики химических реакций.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, магистров, специалистов, обучающихся в химических вузах на дневной, вечерней и заочной формах обучения, а также может быть полезно для аспирантов, научных сотрудников и инженеров.

Рецензент:

А. М. Тойкка — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической термодинамики и кинетики Санкт-Петербургского государственного университета

Предисловие

Физическую химию можно рассматривать как совокупность теоретических и экспериментальных методов физики, которые используются при изучении химических явлений. К экспериментальным методам относятся термохимия, спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, формальная кинетика. К теоретическим прежде всего следует отнести квантовую химию и термодинамические методы расчета. Кроме этого, в физическую химию традиционно входит очень важный раздел, посвященный изучению механизмов химических и электрохимических реакций. Каждому разделу физической химии посвящены отдельные монографии, и даже такой учебник, как «Физическая химия» Мельвина — Хьюза, не смог в полной мере осветить все аспекты проблем, рассматриваемых в физической химии.

В то же время бурное развитие наукоемких технологий требует введения в учебный процесс все новых учебных курсов. Но так как срок обучения студента ограничен, то при чтении основополагающих курсов, в частности физической химии, возникает проблема: как изложить материал компактно и при этом не потерять строгость и одновременно доступность изложения. Кроме этого, необходимо учитывать тот факт, что имеется устойчивая тенденция, связанная с уменьшением лекционных часов и увеличением времени, отводимого студенту на самостоятельную работу. Все большее развитие получает второе образование, что предполагает расширение заочной формы обучения. В связи с этим возникает потребность в учебнике, который для студента, изучающего физическую химию, должен явиться «прожиточным минимумом» и дать возможность преподавателю проводить углубленное изучение какого-либо раздела, исходя из специализации студентов.

При решении поставленной задачи авторы уделяют большее внимание физическому смыслу основных понятий и теорий и пытаются добиться баланса между количественным описанием законов физической химии и их математической интерпретацией. При изложении материала всегда четко формулируется задача и способ ее решения, т. е. ставятся и решаются вопросы «Зачем?» и «Как?». В учебнике приводятся примеры решения конкретных задач. Разделы, как правило, заканчиваются выводами.

Учебник рассчитан на пользователя методов физической химии. В то же время он соответствует программе по физической химии для студентов химико-технологических специальностей и содержит три основных раздела: строение вещества, равновесные и неравновесные системы. В данном труде нашли отражение опыт и представления, накопленные при преподавании курса физической химии студентам, магистрантам и аспирантам Санкт-Петербургского государственного технологического института.

Значения физических постоянных, терминология и обозначения соответствуют, за очень редким исключением, рекомендациям ИЮПАК и КОДАТА-74.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов-технологов и в качестве учебника для студентов заочного обучения.

Главы рукописи были критически прочитаны доцентами А. М. Пономаревой и Ю. М. Матузенко. Их замечания с благодарностью учтены авторами учебника. Авторы также выражают глубокую благодарность заведующему кафедрой химической термодинамики и кинетики СПбГУ профессору А. М. Тойкке, который взял на себя труд полностью прочитать текст рукописи и сделал ряд ценных замечаний.

Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П.

Физическая химия:

Учебное пособие. 1-е изд.

Содержание

[Предисловие 3](#)

[Глава 1. Химическая связь 4](#)

- 1.1. Типы химических связей. Электроотрицательность атомов 4
- 1.2. Кривые потенциальной энергии. Уравнения Ми и Морзе 5
- 1.3. Вычисление энергии ионной связи в индивидуальной молекуле и кристаллической решетке 6
- 1.4. Основные квантово-механические понятия и приближения, используемые в учении о химической связи 174
- 1.5. Валентное приближение. Волновые функции связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей 24
- 1.6. Образование молекулярных орбиталей в гомоядерных молекулах 34
- 1.7. Образование молекулярных орбиталей в гетероядерных молекулах 37
- 1.8. Строение многоатомных молекул в рамках методов МО ЛКАО и валентных связей (ВС). Гибридизация 38
- 1.9. Пространственное строение молекул 42
- 1.10. Метод Хюккеля и его применение к сопряженным системам. Молекулярные диаграммы 43

[Глава 2. Электрические свойства молекул 48](#)

- 2.1. Дипольный момент молекулы 48
- 2.2. Поляризуемость молекул в постоянном и переменном электрических полях. Рефракция 50
- 2.3. Определения дипольных моментов молекул по уравнению Дебая 53

[Глава 3. Оптические методы изучения строения молекул. Молекулярные спектры 56](#)

- 3.1. Общая характеристика молекулярных спектров 56
- 3.2. Вращательные спектры поглощения 59
- 3.3. Колебания атомов в молекуле. Колебательная энергия. Потенциальные кривые 66
- 3.4. Определение собственной частоты, коэффициента ангармоничности и энергии диссоциации из колебательных спектров поглощения 69
- 3.5. Число и типы нормальных колебаний многоатомных молекул 72
- 3.6. Колебательно-вращательные спектры поглощения. Р-, R-ветви и их происхождение 75
- 3.7. Определение молекулярных констант двухатомных молекул из колебательно-вращательных спектров поглощения 78
- 3.8. Электронно-колебательно-вращательные спектры поглощения. Принцип Франка — Кондона 78
- 3.9. Диссоциация молекул в электронно-возбужденном состоянии. Определение энергии диссоциации 82
- 3.10. Спектры поглощения жидкостей. Закон Бугера — Ламберта — Бера 83
- 3.11. Спектры комбинационного рассеяния. Сравнение их с ИК-спектрами поглощения 85
- 3.12. Фотоэлектронная спектроскопия 91

[Глава 4. Межчастичные взаимодействия 93](#)

- 4.1. Связь теплоты испарения со структурой жидкости 93
- 4.2. Энергия взаимодействия между ионами и молекулами 94
- 4.3. Водородная связь 99
- 4.4. Структура воды 101

[Глава 5. Первое начало термодинамики. Термохимия 102](#)

- 5.1. Основные понятия. Внутренняя энергия, теплота, работа. Функция состояния и функция процесса 102
- 5.2. Работа расширения (сжатия) идеального газа в изотермическом и изобарно-изотермическом процессах. Теплота процесса при постоянном объеме и при постоянном давлении 104
- 5.3. Стандартные теплоты сгорания и образования. Закон Гесса 106
- 5.4. Теплоемкость истинная и средняя. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа 109

[Глава 6. Химическое равновесие 115](#)

- 6.1. Химическая термодинамика как метод изучения равновесия химической реакции и фазовых превращений 115
- 6.2. Термодинамически обратимые (квазистатические) процессы 117
- 6.3. Энтропия, ее физический смысл. Изменение энтропии в процессах расширения (сжатия) газа, нагревания и при фазовых переходах 120
- 6.4. Термодинамические потенциалы. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца 125

6.5. Химический потенциал идеального и реального газов. Летучесть (фугитивность), способы ее определения	128
6.6. Уравнение изотермы химической реакции	133
6.7. III начало термодинамики (тепловая теорема Нернста). Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии .	134
6.8. Вычисление термодинамической константы равновесия химической реакции	138
6.9. Зависимость константы химической реакции от температуры. Вывод и анализ уравнения изобары химической реакции	141
6.10. Практические константы равновесия химических реакций. Влияние давления и добавки инертных газов на химическое равновесие	144
6.11. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продуктов реакции и степени диссоциации	147
6.12. Выбор оптимальных условий проведения химической реакции	150
Глава 7. Элементы статистической термодинамики	152
7.1. Использование молекулярных констант для расчета термодинамических функций идеальных газов	152
7.2. Связь суммы по состояниям с различными видами движения	157
7.3. Зависимость теплоемкости газов и твердых тел от температуры	165
7.4. Расчет термодинамической константы химического равновесия методом статистической термодинамики	170
Глава 8. Фазовые равновесия	171
8.1. Условие термодинамического равновесия между фазами	171
8.2. Правило фаз Гиббса	173
8.3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Вывод, анализ и интегрирование уравнения Клапейрона — Клаузиуса	176
8.4. Химический потенциал компонента идеального раствора	181
8.5. Термодинамический анализ идеальных растворов (расплавов), находящихся в равновесии с твердой фазой, газом или другим идеальным раствором	181
8.6. Экстенсивные свойства и парциальные молярные величины. Уравнения Гиббса — Дюгема	189
Глава 9. Неидеальные растворы неэлектролитов	190
9.1. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля	190
9.2. Химический потенциал компонента реального раствора. Активность. Выбор стандартного состояния	194
9.3. Методы определения коэффициентов активности	197
9.4. Равновесие пар — жидкий раствор в двухкомпонентных системах с неограниченной взаимной растворимостью летучих жидкостей	198
9.5. Равновесие пар — жидкий раствор в двухкомпонентных системах с взаимной нерастворимостью и ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	203
Глава 10. Равновесие кристаллы — жидкий раствор (расплав)	206
10.1. Факторы, влияющие на растворимость твердых тел	206
10.2. Построение диаграмм плавкости двухкомпонентных систем (термический анализ)	208
10.3. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и с полной нерастворимостью в твердом состояниях	210
10.4. Системы с образованием химического соединения	213
10.5. Системы с твердыми растворами, компоненты которых неограниченно и ограниченно растворимы в твердом состоянии	214
10.6. Трехкомпонентные системы	219
Глава 11. Растворы электролитов	226
11.1. Электрическая диссоциация в растворе	226
11.2. Средняя ионная активность и коэффициент активности	230
11.3. Основы электростатической теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля	234
11.4. Применение теории Дебая — Хюккеля к растворам слабых электролитов	238
11.5. Ассоциация ионов	240
Глава 12. Термодинамика электродных процессов	241
12.1. Механизм возникновения скачка потенциала и двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор электролита	242
12.2. Электродвижущие силы электрохимических систем. Гальванические элементы	246
12.3. Равновесный потенциал электрода. Водородная шкала потенциалов	250
12.4. Выражение равновесного потенциала для электродов различных типов	251
12.5. Стандартные электродные потенциалы	259
12.6. Классификация гальванических элементов	262
12.7. Диффузионный потенциал	267
12.8. Определение термодинамических параметров реакции, протекающей в гальваническом элементе	270
12.9. Практическое использование измерений ЭДС	274
12.10. Химические источники тока	280
Глава 13. Электрическая проводимость растворов электролитов и числа переноса	286
13.1. Удельная и молярная электрические проводимости	286
13.2. Связь молярной электрической проводимости с подвижностью ионов	288
13.3. Зависимости удельной и молярной электрических проводимостей от концентрации электролита	293
13.4. Числа переноса	294
13.5. Влияние температуры, природы электролита и растворителя на молярную электрическую проводимость	296
13.6. Практическое использование измерений электрической проводимости	299

Глава 14. Феноменологическая (формальная) кинетика	302
14.1. Содержание и задачи химической кинетики	302
14.2. Скорость реакции. Кинетические кривые	302
14.3. Кинетическое уравнение. Молекулярность и порядок гомогенной химической реакции	306
14.4. Вычисление константы скорости реакций первого, второго и третьего порядков	307
14.5. Способы определения порядка реакции	315
14.6. Сложные реакции: двусторонние (обратимые), параллельные, последовательные, сопряженные	317
14.7. Стадийное протекание реакций. Метод квазистационарных концентраций	325
14.8. Механизм мономолекулярных реакций, протекание их по первому и второму порядкам	326
14.9. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса	330
Глава 15. Механизмы химических реакций	333
15.1. Теории элементарного акта химической реакции	333
15.2. Кинетика реакций в растворах. Гомо- и гетеролитические реакции	342
15.3. Гетеролитические реакции. Электролитические (солевые) эффекты	246
15.4. Особенности фотохимических реакций	349
15.5. Цепные реакции, их особенности	354
15.6. Кинетика гетерогенных реакций	357
Глава 16. Кинетика электрохимических процессов	363
16.1. Характеристика скорости электрохимических реакций с помощью поляризационных кривых. Ток обмена	363
16.2. Соотношение диффузионных и кинетических факторов в электрохимической кинетике. Виды поляризаций электродов	365
16.3. Концентрационная поляризация	368
16.4. Электрохимическая поляризация. Теория замедленного заряда. Уравнение Тафеля	374
16.5. Практическое значение перенапряжения при выделении водорода	379
16.6. Анодное перенапряжение, пассивирование металлов	381
Глава 17. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии	382
17.1. Электрохимическая коррозия	382
17.2. Термодинамические и кинетические факторы в электрохимической коррозии (иллюстрация поляризационными кривыми)	384
17.3. Способы защиты от коррозии	386
Глава 18. Основы катализа	388
18.1. Общие положения	388
18.2. Механизм гомогенного катализа	388
18.3. Стадии гетерогенного катализа. Физическая и химическая адсорбция, изотермы адсорбции	390
Глава 19. Элементы неравновесной термодинамики	392
19.1. Принцип локального равновесия	392
19.2. Линейная неравновесная термодинамика	394
19.3. Самоорганизация в открытых системах	396
Литература	398
