

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.Е. АРБУЗОВА



«Утверждаю»
Председатель Ученого
совета ИОФХ КазНЦ РАН
член-корр. РАН

Синяшин О.Г.

«16»

06

2005 г.

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – 02.00.04

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – 02.00.04

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

Основные результаты закономерности в строении молекул

Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

Строение конденсированных фаз

Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Симметрия кристаллов. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости.

Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов. Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестеррики и др.).

Основы термодинамики

Понятие о системе. Состояние системы. Уравнения состояния. Закон термического равновесия, нулевой закон термодинамики. Температура. Закон сохранения энергии, первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные тепловые эффекты. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры.

Равновесные процессы. Максимальная работа. Цикл Карно. Обратимые процессы.

Формулировки второго закона термодинамики. Принцип адиабатической недостижимости. Каратеодори. Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса. Энтропия идеального газа. Статистическое толкование энтропии. Формула Больцмана.

Постулат Планка (третий закон термодинамики). Вычисление энтропии твердых, жидких и газообразных веществ.

Характеристические функции: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца (изохорный потенциал), энергия Гиббса (изобарный потенциал).

Условия равновесия и критерии самопроизвольности процессов в изотермических и изоэнтропических системах. Соотношения Максвелла. Термодинамические уравнения состояния.

Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая-Хюккеля.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Учение о растворах

Определение понятия «раствор»; уравнения для характеристических функций многокомпонентных систем. Парциальные мольные величины; химические потенциалы. Выражение характеристических функций для идеально-газовых смесей. Уравнения Гиббса-Дюгмена.

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Идеальные растворы. Отклонения от законов идеальных растворов. Термодинамическая активность и методы ее определения. Предельно разбавленные растворы. Законы Д.П. Коновалова. Разделение растворов путем перегонки. Азеотропные растворы. Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Причины отклонений реальных растворов от законов идеальных растворов. Межмолекулярные взаимодействия. Энергия взаимообмена.

Законы растворимости газов в жидкостях. Взаимная растворимость жидкостей. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнения растворимости в идеальных и предельно разбавленных растворах. Понижение температуры затвердевания растворов (криоскопия). Повышение точки кипения растворов нелетучих веществ (эбуллиоскопия). Осмотическое давление растворов. Уравнение для осмотического давления в идеальных и предельно разбавленных растворах. Особенности растворов высокополимеров.

Химическая термодинамика

Термодинамические характеристики химической реакции. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Сопоставление их изменений с тепловыми эффектами и связь с максимальной работой. Понятие о химическом сродстве. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Энтропия реакции. Стандартные термодинамические характеристики реакции (ΔH°_T , ΔG°_T и ΔS°_T). Обобщенный закон Гесса. Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры – формулы различных приближений: $\Delta C^{\circ}_p=0$, $\Delta C^{\circ}_p=const$, $\Delta C^{\circ}_p=f(T)$. Различные методы

вычисления энергии Гиббса реакций в зависимости от температуры. Приведенные энергии Гиббса (изобарные потенциалы) веществ. Использование различных таблиц. Зависимость энергии Гиббса реакции от давления.

Химическое равновесие. Общие принципы расчета равновесных условий на основе определения минимума термодинамических потенциалов (энергия Гиббса и др.). Применение общих приемов к идеальным системам. Закон действующих масс (Гульдберг и Ваге, Н.Н. Бекетов). Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа. Связь констант равновесия со стандартными изменениями энергий Гиббса и Гельмгольца.

Элементы статистической термодинамики

Энтропия и неупорядоченность молекулярного состояния системы. Механическое описание молекулярной системы. Микросостояния и ансамбли Гиббса. Теорема Лиувилля. Эргодная гипотеза и основные постулаты статистической механики.

Подсчет микросостояний в классической статистике Больцмана и в квантовых статистиках.

Термодинамическая вероятность и энтропия. Вывод формулы Больцмана. Закон распределения молекул по энергии (Закон Больцмана). Применение закона Больцмана к идеальному газу: распределение молекул по одной комнате скорости. Средняя скорость одномерного движения. Закон распределения Максвелла. Наиболее вероятная, средняя и средняя квадратичная скорости. Молекулярная сумма по состояниям. Суммы по состояниям молекулярной системы в классической и квантовой статистиках. Слияние трех статистик при высоких температурах. Понятие о вырожденных состояниях при низких температурах. Связь сумм по состоянию с термодинамическими функциями: внутренней энергией (энтальпией), теплоемкостью, энтропией, энергиями Гиббса и Гельмгольца, константой равновесия. Приближенные суммы по состояниям идеального газа. Приближение Борна-Оппенгеймера. Суммы по состояниям для отдельных видов движения: электронного возбуждения, поступательного движения, колебаний, вращения внешнего и внутреннего (вывод на основе формул квантовой механики).

Теория теплоемкости по Эйнштейну и Дебаю. Вычисление термодинамических функций различных газов. Формула Закура и Тетроде.

Статистический расчет химических равновесий в газах. Представление о статистической термодинамике реальных систем. Сумма по состоянию и конфигурационный интеграл для реального газа и жидкости. Связь термодинамики с представлениями о строении молекул и веществ.

Элементы термодинамики неравновесных процессов

Второй закон термодинамики для неравновесных процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и возникновение энтропии. Химическое сродство по Де Донде. Протекание процессов во времени. Скорость возникновения энтропии и ее билинейная зависимость от обобщенных потоков и сил.

Открытые и непрерывные системы. Скорость возникновения энтропии в связи с химическими реакциями, теплопередачей и диффузией.

Феноменологическое уравнение и теорема взаимности Онзагера. Принцип симметрии Кюри. Применений уравнений неравновесной термодинамики к химической

кинетики, диффузии, термодиффузии и электрохимическим явлениям. Стационарные состояния и теорема о минимальной скорости возникновения энтропии (теорема Глансдорфа-Пригожина).

Поверхностные явления. Адсорбция. Газовая хроматография.

Адсорбция. Удельная поверхность адсорбентов. Изотермы адсорбции газов. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Генри. Локализованная адсорбция и уравнение Лэнгмюра для адсорбции одного и нескольких газов на однородной поверхности. Изотерма полимолекулярной адсорбции пара. Проявление взаимодействий адсорбент-адсорбат.

Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами. Поверхностное натяжение. Адсорбция из растворов. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Работа, теплота и энтропия адсорбции. Газовая хроматография, ее физико-химические основы. Аналитическое, физико-химическое применение и технологическое использование метода хроматографии.

Кинетика химических реакций

Химическая кинетика.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Стерический фактор. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Путь и координата реакции. Энергия и энтропия активации.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана-Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы.

Электрохимические реакции. Двойной электрохимический слой. Модельные представления о структуре двойного электрохимического слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты коррозии.

Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Электрохимия

Определение и основные разделы теоретической электрохимии; краткая история их возникновения и связь с современной прикладной электрохимией.

Ионика. Представления Гротгуса, Фарадея и Аррениуса о строении растворов электролитов; основные недостатки теории Аррениуса. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность; закон Кольрауша. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая Гюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты); уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена). Числа переноса и подвижности отдельных ионов; методы определения чисел переноса. Правило Вальдена. Причины аномальной электропроводности в растворах электролитов.

Электродика. Представления Нернста об электрохимическом равновесии; их недостатки. Понятие электрохимического потенциала и общее условие электрохимического равновесия на границе электрод/раствор. Равновесии в электрохимической цепи: формула Нернста. Применение второго закона термодинамики к электрохимическим цепям; уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Электролиз и законы Фарадея. Поляризация электродов и ее причины. Стадии электрохимического процесса; понятие лимитирующей стадии. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Зависимость тока от потенциала в условиях замедленной стационарной диффузии. Полярография. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование. Ток обмена и перенапряжение. Влияние состава раствора и природы металла на перенапряжение выделения водорода. Прикладные аспекты электродики: коррозия металлов и методы защиты; химические источники тока; электрокатализ.

Основная литература

Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, т. I. М., 1969 г.

Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, т. II. М., 1966 г.

Гугенгейм Э. и Пру Дж. Физико-химические расчеты. М., 1958 г.

Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М., 1974 г.

Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. Изд. 2-е. М., 1976 г.

Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.

М., 1970 г.

Карапетянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М., 1974 г.

- Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике. М., 1971 г.
Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960 г.
Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 2-е. М., 1969 г.
Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л., 1959 г.
Волков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд. МГУ. Ч. 1: 1987 г. Ч.2: 1989 г.
Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997 г.
Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М: Мир, Изд. МГУ, 2001 г.
Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985 г.

Дополнительная литература

- Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948 г.
Кондратьев В.Н., Никитин Е. Н. Кинетика и механизмы газовых реакций. М., 1974г.
Бенсон С. Основы химической кинетики. М., 1964 г.
Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия, кн. 1, кн. 2. М., 1962 г.
Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1974 г.
Колдин Е.Ф. Быстрые реакции в растворе. М., 1966 г.
Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001 г.
Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991 г.
Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002 г.
Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: .. Высш. шк., 1982 г.
Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984 г.