

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский
институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук
(НИОХ СО РАН)



УТВЕРЖДАЮ

д.ф.-м.н., проф.  **Директор НИОХ СО РАН**
Е.Г. Багрянская
« 12 » 04 20 22

ПРОГРАММА
вступительного испытания в аспирантуру
по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Новосибирск 20 22

Введение

Предмет и составные части физической химии. Основные этапы развития физической химии как современной теоретической основы химии. Методы термодинамики, кинетики и квантовой химии в описании химических явлений. Роль полуэмпирических закономерностей в теории химии.

Основы химической термодинамики

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы и их свойства. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях и общая проблема уравнения состояния. Вириальные уравнения состояния. Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов.

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно — Клаузиуса. Различные шкалы температур. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнения Максвелла. Использование уравнения Максвелла для вывода различных термодинамических соотношений.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца и его роль в химии. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. *Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.* Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

Растворы. Фазовые равновесия

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Зонная плавка и ее практические применения. Осмотические явления. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов. Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства. Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Уравнения Гиббса — Дюгема. Равновесие жидкость — пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды

диаграмм состояния. Законы Гиббса — Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Химические и адсорбционные равновесия

Закон действия масс. История его открытия и современная трактовка. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Химическая переменная. Химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах. Термодинамический вывод закона действия масс. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Термодинамическая трактовка понятия о химическом родстве. Принцип Бертелло и область его применимости. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий.

Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции их термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах.

Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания. Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Вид адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция. Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

Элементы статистической термодинамики

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые Г- и μ -пространства. Функция распределения Максвелла — Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и макроканонического ансамблей. Основные постулаты статистической термодинамики.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций — внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура — Тетраде. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

Орто- и параводород и их термодинамические свойства. [*«Замораживание» вращательной степени свободы на примере H_2 . Зависимость вращательной теплоемкости H_2 от температуры. Заторможенное вращение в многоатомных молекулах и сумма по состояниям для заторможенного вращения.*]

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Элементы линейной термодинамики необратимых процессов

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потoki. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Открытые и закрытые системы. Необратимые процессы и производство энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Потoki при совместном воздействии нескольких сил. Соотношения взаимности Онзагера и их применения в линейной термодинамике необратимых процессов. Термодиффузия. Уравнение Чепмена — Энскога. Коэффициент термодиффузии и его определение на опыте.

Химическая кинетика

Химическая кинетика — наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения N_2O , N_2O_5 , синтеза HBr и HI .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение константы скорости и порядка реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования HBr . Молекулярность элементарных реакций.

Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. «Эффективная» и «истинная» энергии активации.

Необратимые реакции первого, второго и третьего порядков. Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения.

Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Применение принципа стационарности для вычисления начальной скорости гомогенной каталитической реакции с участием одного реагента. Уравнение Михаэлиса — Ментэн.

Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. *Кинетика каталитических реакций с конкурентным и неконкурентным ингибированием.*

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования HBr . Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и

второго пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторе идеального смешения. *Колебательные реакции на примере реакции Белоусова — Жаботинского.*

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). *Задача Зельдовича — Тиле. Зависимость режимов протекания реакции от радиуса пор и размера гранул катализатора. Фактор Тиле и фактор диффузионного торможения.*

Катализ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кисотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа.

Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа.

Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций.

Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ, нуклеофильный и электрофильный катализ.

Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства. Бифункциональные катализаторы. Механизмы каталитического превращения углеводов. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы. Каталитическое окисление этилена комплексными соединениями палладия.

Ферментативный катализ. Общие сведения о кинетике и механизмах ферментативных реакций. pH — зависимость кинетических постоянных. Температурная зависимость кинетических постоянных. Субстратная специфичность ферментов. Активные и адсорбционные центры ферментов. Общие сведения о механизмах ферментативных реакций.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Энергия активации каталитических реакций. *Неоднородность поверхности катализаторов, Нанесенные катализаторы.*

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. *Теория активных ансамблей Кобозева.*

Электрохимия

Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Понятие электрохимического потенциала.

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия.

Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая — Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и

третьем приближении теории Дебая — Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста — Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Колърауша. Физические основы теории Дебая — Гюккеля — Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая — Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса — Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Двойной электрический слой и его роль и кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя.

Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гун - Чанмспана — Грэма: сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая — Гюккеля. Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.

Литература

Основная

1. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 т. М.: Химия, 1969. Т.1-2.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1987. 296 с.
4. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1976. 374 с.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учеб. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
6. Эткинс П. Физическая химия: В 2 т. М.: Мир, 1980. Т.1, 2.

Дополнительная

1. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 603 с.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизмы фазовых реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и допол. М.: Высш. шк., 1982. 456 с.
4. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1983. 400 с.