

Программа вступительного экзамена по специальной дисциплине

«Физическая химия»

для поступающих в аспирантуру ИХС РАН

Предмет физической химии

Значение материалистического мировоззрения и диалектического метода для развития физической химии. Фундаментальные основы химии, периодический закон Д.И. Менделеева и теория химического строения А.М. Бутлерова. Значение и место физической химии в технологии производств химической, нефтехимической, углехимической и металлургической промышленности.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ.

Основные представления квантовой механики. Основные физические величины и сопоставления им операторов: координата импульс, момент количества движения, энергия. Соотношение неопределенности для сопряженных координат и импульсов, для энергии и времени. Уравнение Шредингера для стационарных состояний. Уровни энергии для частицы в прямоугольной потенциальной яме и для гармонического осциллятора. Уравнение Шредингера для состояний, зависящих от времени. Вероятностное истолкование волновой функции.

Спин и магнитный момент электрона. Принцип запрета Паули. Квантовомеханическая формулировка принципа запрета - антисимметричность волновых функций многоэлектронных систем.

Строение атомов. Атом водорода, его квантовые числа- главное, азимутальное, магнитное, спиновое. Энергетические уровни, основное и возбужденные состояния. Атомные орбитали. Полярные диаграммы угловых множителей волновых функций для s, p, d-состояний.

Многоэлектронные атомы. Применение принципа запрета к распределению электронов по орбиталям. Принцип построения: конфигурации, термы, тонкая и сверхтонкая структуры. Правило Гунда. Электронные конфигурации атомов и периодический закон Д.И. Менделеева. Валентность.

Электронное строение молекул. Ковалентная связь. Расчет молекулы водорода по методу валентных связей (теория Гайтлера и Лондона). Ион молекулы водорода по методу молекулярных орбиталей - линейных комбинаций атомных орбиталей. Молекулярные орбитали двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, σ и π связи.

Квантовомеханическая трактовка многоатомных молекул по методу молекулярных орбиталей. Принцип максимального перекрытия. Гибридизация орбиталей, sp , sp^2 , sp^3 гибридизации. Направленность валентностей. Сопряжение связей на примере молекулы бензола.

Полярность связей. Дипольные моменты молекул. Ионная связь. Водородная связь. Межмолекулярные силы - электростатические, дисперсионные, обменные.

Основы молекулярной спектроскопии. Испускание и поглощение света атомами и молекулами. Правило частот Бора, правило отбора. Спектры поглощения двухатомных молекул. Электронная, колебательная и вращательная составляющие уровней энергии. Ангармоничность колебаний. Потенциальные кривые двухатомных молекул. Спектры поглощения многоатомных молекул. Комбинационное рассеяние света. Индуцированное излучение, лазеры.

Ядерный магнитный резонанс. Химический сдвиг. Спин-спиновое взаимодействие и

расщепление сигналов ЯМР. Свободные радикалы и ЯМР.

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Кристаллы (элементы симметрии, сингонии, индексы граней, типы решеток). Физические типы кристаллов: молекулярные, ионные, металлы. Энергия связи. Колебания в кристаллах. Фононы. Модель Эйнштейна и Дебая. Теплоемкость. Основы зонной теории электронов (разрешенные и запрещенные зоны, квазиимпульс электрона, перекрытие зон). Понятие о поверхности Ферми и роль состояний около этой поверхности. Металлы, изоляторы, полупроводники. Теплопроводность фононная и электронная.

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Микросостояния и макросостояния. Фазовое пространство системы. Ячейка в фазовом пространстве и расчет числа состояний. Микроканоническое распределение и распределение Гиббса. Энтропия и термодинамическая вероятность. Статистический смысл II начала. Смысл III начала термодинамики с квантовой точки зрения. Распределение Максвелла, Больцмана. Статистика Бозе, Ферми. Неидеальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. Элементарная теория процессов переноса в газах, длина свободного пробега пути молекулы, вязкость, теплопроводность, диффузия. Газы при низких давлениях. Законы диффузии Фика. Броуновское движение, его связь с диффузией. Уравнение Эйнштейна для среднего квадрата смещения. Флуктуации.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Теплоемкость веществ в различных агрегатных состояниях. Температурная зависимость теплоемкости веществ. Внутренняя энергия и энтальпия. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект химического, фазового превращений. Законы Гесса, Кирхгофа. Стандартный тепловой эффект образования веществ и способы его определения. Методы калориметрии. Метод сравнительного расчета по Карапетьянцу. Расчеты и оценка тепловых эффектов по энергиям связей - истинным и средним.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Критерии обратимости. Экспериментальное определение энтропии веществ. Энтропия и теплоемкость веществ при К, третий закон термодинамики. Стандартная энтропия веществ. Энтропия смешения. Парадокс Гиббса. Свободная энергия при постоянном объеме, при постоянном давлении: максимальная работа и минимальная полезная работа изотермического процесса. Изменение энтропии и свободной энергии, как критерии самопроизвольного протекания процесса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Термодинамика фазовых переходов, уравнение Клайперона-Клаузиуса. Диаграммы состояния веществ. Химические потенциалы. Парциальные мольные величины. Уравнение Гиббса-Дюгена. Фаза, компонент, степени свободы и фазовые равновесия в бинарных многокомпонентных системах.

Теория идеальных растворов. Закон Генри и Рауля. Разделение бинарных смесей перегонкой. Температурная зависимость растворимости в бинарных смесях газ-жидкость, жидкость-жидкость, жидкость-кристаллы. Термодинамика адсорбции.

Химические равновесия. Положение равновесия, константа равновесия. Закон действующих масс и динамическая природа равновесия. Равновесия с участием газовых смесей или жидких растворов и чистых твердых фаз. Стандартное применение свободной энергии и константа равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры.

Неидеальные системы. Активность и коэффициент активности для газов, жидкостей, кристаллических веществ. Активность в растворах неэлектролитов. Определение коэффициентов активности. Термодинамическая константа равновесия.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Выражение термодинамических функций - внутренней энергии, теплоемкости и энтропии через суммы по состояниям (статистические суммы). Выражения для константы через статистические суммы.

Расчет статистических сумм невырожденных газов. Статистические веса электронных состояний атомов. Энергия, теплоемкость и энтропия одноатомных газов. Статистические веса двухатомных и многоатомных молекул. Числа симметрии. Вычисление поступательной, вращательной и колебательной статсуммы для многоатомных молекул. Выражения для энергии, энтропии и теплоемкости многоатомных газов. Расчет констант равновесия газофазных реакций через молекулярные статистические суммы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика гальванического элемента. Закон электролиза Фарадея. Электродвижущая сила, ее выражение через гиббсову энергию реакции в элементе. Электрохимические потенциалы. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста, нормальные электродные потенциалы. Подвижности ионов, числа переноса. Диффузионные потенциалы.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Эмпирическая химическая кинетика. Скорость химической реакции. Порядок химической реакции. Константа скорости. Ее зависимость от температуры. Необратимые реакции первого и второго порядков. Обратимые реакции первого порядка. Характерное время достижения равновесия. Экспериментальные методы изучения химических реакций.

Элементарные химические реакции. Теории скоростей реакций. Теория столкновений. Выражение для константы скорости в теории столкновений. Теория переходного состояния. Понятия о поверхности потенциальной энергии, координате реакции, активированном комплексе. Выражение константы скорости в теории переходного состояния. Энтропия и энтальпия активации. Динамика молекулярных столкновений.

Мономолекулярные реакции. Активация и дезактивация молекул. Обмен колебательной и вращательной энергией при столкновении. Зависимость константы скорости от давления.

Бимолекулярные реакции. Стерический фактор.

Сложные реакции. Цепные неразветвленные процессы. Цепные разветвленные и вырожденно-разветвленные процессы.

Сложный химический процесс как выбор элементарных стадий. Методы кинетического анализа. Метод квазистационарных концентраций. Одноцентровое и двухцентровое приближение. Использование ЭВМ. Понятие о прямой и обратной задачах.

Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности и его нарушения. Тушение возбужденных состояний. Квантовый выход. Химическое действие излучений высокой энергии.

Жидкофазные реакции. Уравнение Смолуховского для числа встреч молекул в растворе. Число встреч и число столкновений, эффект клетки.

ХИМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

Определение катализа. Основные физико-химические причины явления катализа. Катализ и адсорбция. Активность и селективность катализаторов.

Формальная кинетика каталитических реакций. Маршруты каталитических реакций. Основные типы катализаторов. Гомогенный катализ и катализаторы -кислоты, основания, металлокомплексы, биокатализаторы, иммобилизованные ферменты.

Гетерогенный катализ. Примеры промышленных каталитических процессов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ

Теоретические основы химико-технологических процессов. Химическое производство как система взаимосвязанных элементов, потоков и протекающих в них процессов.

Модели химико-технологических систем (химические, математические, графические) и применение вычислительной техники для их анализа. Периодические и непрерывные процессы. Экологические проблемы химической технологии.

Физико-химические методы разделения и очистки веществ. Термодинамика экстракции. Коэффициенты распределения, разделения и очистки. Принципы выбора экстрагента и разбавителя. Основы кинетики экстракционных процессов. Ректификация. Физико-химические основы перегонки и ректификации. Сорбционные методы очистки. Основы ионообменного метода. Емкость и селективность сорбентов и ионитов. Кинетика ионного обмена, лимитирующие стадии.

Кристаллизационные методы очистки. Кристаллизация из расплавов, зонная плавка. Особенности получения полупроводниковых материалов.

Теория фазовых переходов и теоретические основы кристаллизации. Термодинамика фазовых переходов. Фазовые переходы первого и второго порядка.

Основная литература

Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во Академия. 2003. 368 с.

Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.

Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.

Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.

Химическое равновесие : учеб, пособие / В.А.Михайлов и др.; под ред. А.Ю.Цивадзе. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.

Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности : учебник-монография. - Долгопрудный : Изд. Дом «Интеллект», 2008

Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.

Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.

Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учебник-монография. Изд.4 «Интеллект», 2008. 408 с.