

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора Института химии

Комп. ИИХ СО РАН

И.Х.И. С.А. Рубцова



2017 г.

Программа вступительного экзамена в аспирантуру
по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки,
научной специальности: 02.00.04 – Физическая химия

Введение

Предмет физической химии. Основные разделы курса. Исторические этапы развития физической химии. Значение физической химии для химической технологии. Теоретические методы физической химии: термодинамический, статистической физики, квантово-механический. Экспериментальные методы физической химии. Диалектико-материалистические философские основы физической химии.

1. Основы химической термодинамики

1.1. Первое начало термодинамики и его приложение к химическим процессам. Закон сохранения и превращения энергии. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа. Функции состояния и процесса. Взаимодействие теплоты, работы и изменения внутренней энергии. Изменения энтальпии и внутренней энергии в процессах в идеальном газе. Связь тепловых эффектов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Термодинамическое обоснование закона Гесса. Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов. Стандартные состояния вещества. Теплоты образования из простых веществ и теплоты сгорания соединений. Их применение для вычисления тепловых эффектов. Теплоемкость, зависимости теплоемкости от температуры. Зависимости тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа. Расчеты тепловых эффектов. Термохимия, калориметрические методы определения тепловых эффектов.

1.2. Второе начало термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термодинамические функции. Термодинамическая обратимость и необратимость процессов. Работа и теплота обратимого процесса. Энтропия. Аналитические выражения второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Применение энтропии как критерия равновесия и направления самопроизвольных процессов в изолированных системах. Изменение энтропии в различных процессах. Термодинамические свойства газов и газовых смесей. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Расчет изменения энтропии химических реакций по справочным данным при различных температурах. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Расчеты энергии Гиббса и Гельмгольца по справочным величинам. Уравнения максимальной работы Гиббса-Гельмгольца. Химический потенциал и общие условия равновесия систем. Химический потенциал для идеальных газов.

1.3. Статистическое истолкование второго начала термодинамики. Понятие о термодинамической вероятности состояния системы. Статистическая формулировка второго начала термодинамики. Уравнение Больцмана-Планка, связывающее энтропию и

термодинамическую вероятность. Распределение частиц идеального газа по энергиям в состоянии равновесия. Понятие суммы состояний.

2. Фазовые равновесия и свойства растворов

2.1. Термодинамические свойства растворов. Определение понятия «раствор». Экстенсивные и интенсивные свойства растворов. Парциальные молярные величины и методы их определения. Уравнения Гиббса-Дюгема. Энергия Гиббса и химический потенциал компонентов раствора. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения, энтропия смешения. Классификация растворов. Идеальные растворы. Их термодинамическое и молекулярнокинетическое определение. Аддитивность экстенсивных свойств идеальных растворов (энтальпий, объемов, теплоемкостей). Химический потенциал компонентов идеального раствора. Давление насыщенного пара компонентов идеального раствора. Закон Рауля. Растворимость в идеальных растворах. Уравнение Шредера. Неидеальные растворы. Сольватация и гидратация. Силы ближнего и дальнего межчастичного взаимодействия и их роль в образовании растворов. Учение Менделеева в растворах и его современная интерпретация. Активность компонента раствора. Стандартные состояния компонентов раствора. Химический потенциал компонента неидеального раствора. Давление насыщенного пара. Отклонения от закона Рауля и его причины. Растворимость газов, жидкостей и твердых тел в неидеальных растворах. Осмотическое давление. Предельно разбавленные растворы. Фугитивность компонентов предельно разбавленных растворов. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Методы определения молярных масс и активностей растворенных веществ.

2.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Понятия «фаза», «компонент», «степень свободы». Правило фаз Гиббса и его применение для анализа равновесий в одно- и многокомпонентных системах. Однокомпонентные системы. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Моно- и энантиотропные фазовые переходы.

2.3. Равновесия в двухкомпонентных системах. Фазовые равновесия в системах насыщенный пар-раствор летучих жидкостей. Диаграммы состояния давление - состав и температура - состав и их взаимосвязь. Законы Коновалова. Правила Вревского. Давление пара над смесью взаимно нерастворимых и ограниченно смешивающихся жидкостей. Фракционная перегонка растворов. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся химических соединений. Физико-химический анализ. Работы Курнакова. Термический анализ. Расчеты по диаграммам состояния. Правило рычага. Трехкомпонентные системы. Графические способы изображения состава и состояния трехкомпонентных систем. Основные виды диаграмм состояния трехкомпонентных систем. Закон распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися фазами. Физико-химические основы экстракции.

3. Химическое равновесие. Термодинамическая теория химического сродства

Кинетическая и термодинамическая характеристики равновесного состояния системы. Закон действующих масс. Константа равновесия. Способы выражения константы равновесия в гомогенных системах. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продуктов. Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство. Стандартное химическое сродство и реакционная способность. Гетерогенное равновесие. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчет констант равновесия по справочным термодинамическим величинам. Расчет химических равновесий при различных температурах по методу Темкина-Шварцмана.

4. Электрохимия

4.1. Равновесия в растворах электролитов. Образование растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Теория электролитической диссоциации. Константа и степень электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Зависимость степени диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя. Термохимические эффекты в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Недостатки теории электролитической диссоциации. Теория межионного взаимодействия. Понятие активности и коэффициента активности. Ионная сила раствора. Термодинамические основы теории межионного взаимодействия. Теория Дебая-Гюккеля. Модель раствора электролита по Дебаю-Гюккелю. Расчет энергии межионного взаимодействия и коэффициентов активности. Уравнения, связывающие коэффициент активности с ионной силой растворов. Ион - ионное взаимодействие в концентрированных растворах, ассоциация ионов.

4.2. Электрическая проводимость электролитов. Основные механизмы переноса тока в растворах, расплавах и твердых электролитах. Удельная, эквивалентная и молярная электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости слабых и сильных электролитов от концентрации и температуры. Подвижность ионов, их зависимость от температуры, природы ионов и вязкости растворителя. Вывод основных соотношений электрической проводимости. Числа переноса и методы их определения. Методы экспериментального измерения электрической проводимости электролитов. Кондуктометрия. Классическая теория электрической проводимости электролитов. Теория электрической проводимости Дебая-Онзагера. Коэффициент электрической проводимости. Эффекты в электролитах в условиях электрической проводимости. Аномалии электрической проводимости. Диффузия в растворах электролитов. Законы Фика.

4.3. Термодинамика ЭДС. Равновесные электродные потенциалы. Термодинамическое выражение для равновесного электродного потенциала. Электроды Электрохимических систем и их классификация. Электрохимические системы: физические, концентрационные, химические. Потенциометрия. Расчет термодинамических величин на основе измеренных обратимых ЭДС. Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала. Скачки потенциала в электрохимических системах. Выражение ЭДС и электродного потенциала через алгебраическую сумму гальвани- и вольта-потенциалов. Электрокапиллярные явления. Теории и строение двойного электрического слоя на границе раздела электрод-электролит.

5. Химическая кинетика

Формальная кинетика простых реакций. Теории химической кинетики. Кинетическая классификация химических реакций. Понятие о скорости химической реакции, механизме реакции. Формальная и молекулярная кинетика. Методы экспериментального изучения кинетики химических реакций. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости. Порядок и молекулярность реакции. Кинетически необратимые реакции первого, второго, третьего и нулевого порядков. Период полураспада. Интегральные и дифференциальные методы определения порядка и константы скорости простых реакций. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Методы определения энергии, активации, предэкспоненциального множителя из опытных кинетических данных. Теория замедленного разряда водорода. Уравнение Тафеля. Полярография. Уравнение Гейровского-Ильковича. Электрохимическая технология. Электроэкстракция и рафинирование металлов. Неорганический и органический электросинтез.

6. Катализ

6.1. Гомогенный и ферментативный катализ. Особенности явления катализа и свойства катализаторов (катализ и химическое равновесие, активность, селективность катализаторов). Влияние катализаторов на кинетические параметры реакций. Гомогенный катализ. Классификация гомогенно-каталитических реакций. Роль образования промежуточных соединений. Уравнение кинетики гомогенно-каталитических реакций. Промежуточные соединения Аррениуса и Вант-Гоффа. Металлокомплексный и кислотно-основной катализ. Автокатализ и ингибирование в гомогенно-каталитических реакциях. Ферментативный катализ. Основные представления о строении ферментов. Причины их высокой активности и селективности. Коферменты. Кинетика ферментативных реакций. Применение ферментативного катализа в новых отраслях химической технологии.

6.2. Адсорбция и гетерогенный катализ. Особенности гетерогенно-каталитических процессов. Роль хемосорбции в каталитическом акте. Природа активных центров и поверхностных промежуточных соединений. Промомирование и отравление катализаторов. Стадии гетерогенно-каталитических процессов. Механизм гетерогенного катализа. Мультиплетная теория. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Теория активных ансамблей. Понятие об электронной теории гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ в химической технологии.

Литература

1. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1: 1987. Ч. 2: 1989.
2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
3. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
4. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
5. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
6. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986.
7. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
8. Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
9. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
10. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
11. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
13. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
14. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
15. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
16. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
17. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1980.
18. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.