

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Директора по научной работе

_____ В.С.Куров

**ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
для поступающих в аспирантуру**

Направление 04.06.01 «Химические науки»

Программа: « Физическая химия»

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.

ТЕМА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Температура. Различные шкалы температур. Термодинамические параметры. 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. Работа цикла Карно. Лемма Карно. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплоты 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. Обоснование второго закона термодинамики. Теорема Карно-Клаузиуса.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Постулат Планка и абсолютная энтропия веществ. Статистический характер второго закона термодинамики. Формула Больцмана.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнения Максвелла. Использование уравнений 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.

Фундаментальные уравнения Гиббса для открытых систем. Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

ТЕМА 2. РАСТВОРЫ. 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 веществ.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонентов растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Зонная плавка и ее практические применения. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов.

Термодинамическая классификация растворов. Функции 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. Закон Рауля-Дальтона. Различные виды диаграмм состояния. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

ТЕМА 3. ФАЗОВЫЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы. Фазовые переходы первого рода, Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Трехкомпонентные системы. Треугольники Гиббса и Розебома. Взаимная растворимость в системе трех жидкостей.

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 сродстве. Принцип Бертло 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.

Расчета 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. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости.

ТЕМА 4. 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 микроканонического 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.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

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.

ТЕМА 5. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. 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 и законы химической кинетики. Определение скорости химической 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 Арениуса. "Эффективная" и "истинная" энергии активации.

ТЕМА 6. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ. 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. Кинетические кривые накопления отдельных продуктов.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости.

ТЕМА 7. 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.

ТЕМА 8. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. Теория соударений. Упругие, неупругие, химические соударения. Общее число столкновений. Множитель Больцмана. Число активных столкновений. Стерический фактор. Теоретический расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Применение теории соударений к бимолекулярным реакциям. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Хиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Сопоставление результатов приближенных и точных расчетов поверхности потенциальной энергии для этой системы.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации. Объяснение “повышенных” и “заниженных” значений предэкспоненциального множителя.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием оксида азота. Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

ТЕМА 9. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. Элементарные фотохимические процессы. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций.

ТЕМА 10. 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 кислотно-основного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Кинетика и механизм реакций общего кислотно-основного 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.

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. 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.

Гетерогенный анализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явление 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.

ТЕМА 11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. Предмет электрохимии. Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Общая характеристика электрохимических процессов, их

специфика. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций.

Равновесие в растворах электролитов. Развитие представлений о строении и свойствах растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С.Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Экспериментальное обоснование, недостатки этой теории. Химическая теория Д. Менделеева. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие термодинамической устойчивости растворов электролитов. Цикл Борна-Габера, соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Представления Льюиса об активности и коэффициентах активности, ионные и средние ионные величины, связь между ними. Электростатическая теория Дебая-Гюккеля, основные допущения. Потенциал и радиус ионной сферы. Время релаксации. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории, вывод уравнений. Согласование расчетных и экспериментальных величин коэффициентов активности. Термодинамические свойства ионов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Законы Фарадея. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов, зависимость от природы электролита, природы растворителя, температуры и концентрации. Уравнения Кольрауша и Онзагера. Числа переноса и методы их определения. Методы Гитторфа и движущейся границы. Электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей. Электропроводность неводных растворов, ассоциация частиц. Правило Вальдена.

ТЕМА 12. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз. Понятие электрохимического потенциала. Электродный потенциал, механизмы возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор. Плотность тока обмена. Термодинамика электродного равновесия, формула Нернста. Стандартный потенциал. Двойной электрический слой, модельные представления о структуре (Гельмгольц, Гуи-Чапмен-Грэм, Штерн). Явления адсорбции и перезарядки двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления, основное уравнение электрокапиллярности, уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя, зависимость от потенциала электрода. Потенциал нулевого заряда. Проблема абсолютного нуля потенциалов. Классификация электродов: электроды 1-го и 2-го рода, окислительно-восстановительные, газовые, амальгамные, ионселективные.

Равновесные электрохимические цепи, физическая и химическая теории возникновения ЭДС. Термодинамика гальванического элемента. Понятие поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов, разности потенциалов Гальвани и Вольты. Обратимость электрохимических цепей. Проблема Вольты. Диффузионный потенциал, возникновение, расчет, элиминирование. Классификация элементов: химические, концентрационные, амальгамные, физические. Определение физико-химических характеристик систем на основе измерений ЭДС: термодинамические функции, константы равновесия, средние

ионные коэффициенты активности, рН растворов, числа переноса. Элементы многоразового действия, технические характеристики. Кислотные и щелочные аккумуляторы. Топливные элементы.

ТЕМА 13. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. Плотность тока как мера скорости электродного процесса. Поляризация электродов и перенапряжение электрохимического процесса. Стадийность электродного процесса, понятие лимитирующей стадии. Диффузионное перенапряжение. Механизмы массопереноса: диффузия, конвекция и миграция. Диффузионная кинетика в условиях молекулярной стационарной диффузии. Поток диффузии, уравнение Фика. Предельные диффузионные токи, зависимость от концентрации. Полярография. Электрохимическое перенапряжение, теория замедленного разряда. Влияние строения двойного электрического слоя на электрохимическую кинетику. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда, влияние потенциала электрода, числа перехода. Частные и общие поляризационные кривые. Уравнение Тафеля, Фольмера и Фольмера-Фрумкина. Экспоненциальная зависимость тока от потенциала электрода. Реакционное перенапряжение, природа предельных токов. Уравнение поляризационной кривой. Критерии отличия предельных токов диффузионной и химической природы. Катодное выделение водорода. Рекомбинационная теория Тафеля и теория замедленного разряда. Влияние на перенапряжение плотности тока, рН раствора, поверхностно-активных веществ. Электролиз. Напряжение разложения электролита, потенциалы разряда. Обратимое напряжение разложения.

ТЕМА 14. ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ. Прикладная электрохимия. Электровосстановление металлов и сплавов. Гальваника. Влияние различных факторов на перенапряжение кристаллизации. Оптимальный режим гальванического процесса. Коррозия, классификация. Гравиметрический, волюмометрический и электрохимический методы определения скорости коррозии. Электрохимическая коррозия, механизм коррозии, сопряженные реакции. Водородная и кислородная деполяризация, зависимость от рН коррозионной среды. Коррозия сплавов и технических металлов. Теория локальных элементов. Стационарный потенциал и коррозионный ток. Коррозионные диаграммы. Диаграммы Пурбе. Методы защиты металлов от коррозии. Ингибиторы коррозии. Понятие о пассивности металлов. Электросинтез органических соединений, преимущества по сравнению с химическим синтезом. Примеры.

Литература

Основная

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов». (Рекомендовано УМО). М.: «Экзамен». 2005. 478 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для вузов / Под ред. Стромберга А.Г. М.: Высшая школа. 2009. 527 с.
3. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Самара. Из-во Самарского научного центра РАН. 2009. 580 с.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. 461 с.
5. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Издание 3-е. М.: Изд-во МГУ. 2010. 248 с.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. Пособие для Вузов. М.: Академия. 2003. 256 с.
7. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: ACADEMIA. 2005. 238 с.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Цирлина Г.А. Электрохимия. Учебное пособие. М.: «Химия «КолосС». 2006. 670 с.
9. Соколова Е.П., Смирнова Н.А. Межмолекулярные взаимодействия. Основные понятия. Учебное пособие. С-Пб: Из-во Санкт-Петербургского университета. 2008. 224 с.

Дополнительная

1. Физическая химия. В двух книгах. /Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа. 2001. Строение вещества. Термодинамика. 512 с.
2. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа. 1991. 319 с.
3. Курс физической химии. Т.1. Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия. 1973. 624 с.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. 1975. 583 с.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978. 645 с.
6. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. Учебное пособие. 2-ое издание, перераб. и дополн. М.: Высшая школа. 1982. 456 с.
7. Эммануэль Н.Н., Кноре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. 463 с.
8. Катализ: Фундаментальные и прикладные исследования: Сборник./ ред. Петрия О.А., Лунина В.В. М.: Изд-во МГУ. 1987. 287 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебное пособие. М.: Высшая школа. 1984. 509 с.
10. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч.1: 1987. 366 с. Ч.2: 1989. 288 с.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. 560 с.